



Étude cristallographique des borures de magnésium riches en bore. Les phases MM'B₁₄ (M = Mg, Na; M' = Mg, Al, B)

Alain Guette

► To cite this version:

Alain Guette. Étude cristallographique des borures de magnésium riches en bore. Les phases MM'B₁₄ (M = Mg, Na; M' = Mg, Al, B). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1974. Français. NNT : 1974BOR10620 . tel-00835829

HAL Id: tel-00835829

<https://theses.hal.science/tel-00835829>

Submitted on 19 Jun 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alain GUETTE

Étude cristallographique des borures de magnésium riches en bore.

Les phases $MM'B_{14}$ ($M = Mg, Na$; $M' = Mg, Al, B$)

Soutenue le 24 octobre 1974, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
R. NASLAIN	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU	
M. VLASSE	
J. CUEILLERON	<i>Invité</i>

•••

A Monsieur le Professeur HAGENMULLER

Hommage de ma profonde et
respectueuse reconnaissance.

A Monsieur le Professeur Roger NASLAIN

Témoignage de ma sincère gratitude.

A mes parents,

A ma femme,

A tous ceux qui me sont chers,

Témoignage de ma profonde affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. , que dirige Monsieur le Professeur HAGENMULLER à l'Université de Bordeaux-1.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance, et nos sincères remerciements pour nous avoir permis de mener à bien ce travail, ainsi que pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous porter au cours de sa réalisation.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur NASLAIN, qui nous a dirigé dans ce travail en nous faisant toujours bénéficier de sa précieuse expérience et de ses conseils avisés. Nous lui exprimons ici notre profonde gratitude.

Monsieur le Professeur ETOURNEAU a bien voulu nous faire l'honneur de juger notre travail. Nous l'en remercions vivement.

Monsieur le Professeur CUEILLERON a accepté de venir juger notre travail. Qu'il nous soit permis de lui adresser nos plus vifs remerciements pour cet honneur.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur VLASSE, Chargé de Recherche au C.N.R.S. , pour les conseils qu'il nous a prodigués dans le domaine de la cristallographie.

Nos remerciements vont également au Docteur J.S. KASPER du Centre de Recherche de la General Electric C°, pour l'aide qu'il nous a apportée dans le calcul et le tracé des sections de densité électronique.

Nous tenons à remercier enfin, pour l'esprit d'entraide et de camaraderie dont ils ont toujours fait preuve, les chercheurs et techniciens du Laboratoire et tout particulièrement Messieurs THEBAULT, QUENISSET, PAILLER, CHEVALIER, DEMAZEAU, ainsi que Messieurs SAUX et BOURDEAU.

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES BORURES DE MAGNESIUM

RICHE EN BORE

LES PHASES $MM'B_{14}$ ($M = \text{Mg, Na}$; $M' = \text{Mg, Al, B}$).

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES	5
I - Méthode générale de préparation des borures de métaux volatils	6
A - Principe de la synthèse directe sous pression de métal	6
B - Mise en œuvre expérimentale	8
II - Préparation des borures de sodium	9
A - Synthèses de NaB_6 et NaB_{15}	9
B - Pyrolyse de NaB_6 et de NaB_{15}	10
III - Préparation des borures de magnésium	11
A - Préparation de MgB_2	11
B - Préparation de MgB_4	11
C - Préparation de la phase γ ($\text{MgB}_{\sim 7}$)	13
D - Stabilité thermique des borures de magnésium	14
IV - Méthodes d'analyse	14
A - Analyse élémentaire	14
B - Analyse radiocristallographique	15
V - Conclusions	16
CHAPITRE II : LE TETRABORURE DE MAGNESIUM - UN NOUVEAU TYPE STRUCTURAL	17
I - Structure cristalline de MgB_4	18
A - Détermination des paramètres et du groupe spatial	19

B - Affinement de la structure; positions atomiques	19
C - Choix du groupe spatial	20
D - Description de la structure	21
E - Spectre Debye-Scherrer	24
II - Etude de quelques propriétés du tétraborure de magnésium	24
A - Comportement de MgB_4 sous pression	24
B - Comportement électrique	26
III - Conclusions	27

CHAPITRE III : ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE GENERALE DES TETRABORURES 28

I - Structure type ThB_4	30
A - Description de la structure cristalline selon le modèle de A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON	31
B - Description de la structure cristalline selon le modèle de R.F. GIESE et coll.	33
C - Structure électronique des tétraborures de type ThB_4	33
II - Structure type CrB_4	34
III - MgB_4 et les autres tétraborures	35
A - Comparaison à partir du motif structural	35
B - Comparaison à partir du rayon R_M de l'atome inséré et de la taille du site occupé par le métal	36
IV - Conclusions	38

CHAPITRE IV	: L'HEPTABORURE DE MAGNESIUM MgB_7 - CRISTALLOCHIMIE DES PHASES M_2B_{14} ($\text{M}=\text{Mg}$) ET $\text{MM}'\text{B}_{14}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Na}; \text{M}'=\text{Al}, \text{B}$)	39
I -	Structure cristalline de MgAlB_{14}	42
II -	Détermination de la structure cristalline de MgB_7	44
	A - Affinement des paramètres, groupe d'espace, densité	44
	B - Enregistrement des intensités - Spectre Debye - Scherrer	46
	C - Affinement de la structure, facteur de confiance et positions atomiques	46
	D - Description de la structure cristalline de MgB_7	48
III -	Etude cristallographique des phases $\text{Na}_x\text{BB}_{14}$ (NaB_{15})	49
	A - Monocristaux de départ	49
	B - Structures cristallines des phases Na_xB_{15}	50
	C - Description de la structure cristalline des phases Na_xB_{15}	52
IV -	Etude comparative des phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Na}; \text{M}' = \text{Al}, \text{B}$) ou M_2B_{14} ($\text{M} = \text{Mg}$)	53
	A - Liaisons intra-icosaédriques	53
	B - Liaisons B-B dirigées vers l'extérieur des icosaèdres	54
	C - Orientation des liaisons dirigées vers l'extérieur de l'icosaèdre	56
	D - Les atomes interstitiels dans les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$	58
V -	Comportement électrique des phases de type $\text{MM}'\text{B}_{14}$ ou M_2B_{14}	62
VI -	Conclusions	63

CHAPITRE V : REMARQUES CRISTALLOCHIMIQUES SUR LES PHASES RICHES EN BORE	65
I - Mise en évidence de l'individualité du motif pyramidal à base pentagonale	68
II - Quelques exemples de structures basées sur le motif icosaédrique B_{12}	69
A - Structures cristallines du bore rh- α et du carbure de bore	69
B - Structures cristallines des phases $MM'B_{14}$	71
III - Structures basées sur un cluster géant à symétrie icosaédrique	72
A - Le bore rh- β	72
B - Les borures de type YB_{66}	74
IV - Filiation structurale au sein des motifs de base des phases étudiées	75
CONCLUSIONS GENERALES	77

Depuis près d'un siècle les borures n'ont cessé d'être étudiés. Certains d'entre eux, comme par exemple les diborures des éléments de transition ou les hexaborures des terres rares, ont été l'objet de recherches approfondies suscitées par leurs intéressantes propriétés mécanique, électrique ou magnétique, et sont maintenant caractérisés d'une manière satisfaisante sur le plan physico-chimique. D'autres au contraire, parmi lesquels nous citerons les borures riches en bore des métaux légers (lithium, béryllium, sodium, magnésium et aluminium), des lanthanides ou des actinides, demeurent encore très mal connus bien que leur existence ait été signalée, pour certains, dès la fin du siècle dernier. Les raisons susceptibles de justifier la lenteur des progrès réalisés dans la caractérisation des borures appartenant à cette seconde catégorie, doivent être recherchées dans les difficultés que présentait leur préparation à l'état de pureté, dans leur inhabituelle complexité structurale, leur faible stabilité thermique et enfin dans l'absence de motivation industrielle. Il n'est donc pas étonnant que les borures riches en bore aient constitué jusqu'à ces dernières années un sujet de recherche typiquement académique.

Quelques applications industrielles récentes dans le domaine des matériaux à hautes performances mécaniques, et dans celui des matériaux conducteurs des ondes ultra-sonores, ont donné un regain d'intérêt aux recherches fondamentales effectuées sur les borures des métaux légers et sur les phases riches en bore. Nous citerons à titre d'illustration l'emploi en aéronautique de matériaux composites constitués d'une matrice métallique (aluminium, magnésium, titane ou leurs alliages) renforcée à l'aide de fibres de bore à haut module d'élasticité. L'emploi à température

élevée de tels matériaux est toutefois fortement tributaire des phénomènes d'interaction chimique, qui se produisent aux interfaces fibres-matrice, et dont le résultat est la destruction progressive des fibres par la matrice. L'étude fine de ces phénomènes suppose une connaissance approfondie des diagrammes d'équilibre correspondants, et toute tentative de corrélation entre les conditions d'emploi du matériau et ses propriétés mécaniques, est grandement facilitée par une bonne connaissance des propriétés des borures, qui se forment aux interfaces.

Dans le domaine des matériaux destinés à la fabrication des outils de coupe à haute performance, on a préconisé l'emploi de divers éléments dont le lithium et le magnésium pour catalyser la transformation sous pression du nitrure de bore hexagonal en variété cubique (borazon). L'étude du mécanisme réactionnel implique de même que soient connus les diagrammes ternaires bore-azote-métal, donc au préalable les binaires bore-métal correspondants. Indiquons enfin que certains borures à structure complexe comme YB_{66} par exemple, très réfractaires et très durs, présentent par ailleurs une excellente conductivité des ondes ultrasonores qui peut être à l'origine d'applications industrielles intéressantes.

Ces quelques exemples montrent, que des recherches fondamentales sur la cristallogénie des borures des métaux légers, et plus généralement sur celle des borures riches en bore, pourraient donc contribuer à développer les applications de ces matériaux, dans divers domaines industriels de pointe.

Dans cette optique P. HAGENMULLER, R. NASLAIN et J. ETOURNEAU, reprenant les travaux anciens de H. MOISSAN et L. ANDRIEUX isolaient récemment, à l'aide d'une méthode de synthèse directe en tube scellé, les premiers borures alcalins binaires NaB_6 , NaB_{15} et KB_6 et étudiaient leurs propriétés cristallogéniques (1-4). Ils montraient en particulier que l'hexaborure de potassium est de type CaB_6 , contrairement à celui de sodium dont la structure, en l'absence de monocristal, demeure actuellement inconnue. Ultérieurement, R. NASLAIN et J. S. KASPER établissaient la structure cristalline de

NaB_{15} et montraient qu'elle s'apparente étroitement à celle de la phase MgAlB_{14} étudiée par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY (5 - 6).

En 1970, M. BARRET et R. NASLAIN reprenaient l'étude approfondie du système bore-magnésium à l'aide de la méthode de synthèse directe mise au point lors de l'étude des borures alcalins. Si on exceptait en effet le cas du diborure MgB_2 , les nombreuses phases riches en bore signalées dans ce système n'avaient été que très partiellement caractérisées par les auteurs antérieurs, et leurs formules mêmes étaient le sujet de controverse. C'est ainsi que V. RUSSEL et coll. puis P. DUHART reconnaissaient l'existence d'une phase MgB_4 , à laquelle toutefois L. YA. MARKOVSKII et coll. attribuaient la formulation MgB_6 (7 - 9). La confusion était encore plus grande dans le domaine des phases plus riches en bore. M. BARRET isolait - outre MgB_2 - le tétraborure MgB_4 sous la forme de monocristaux de taille compatible avec une étude structurale. Une seconde phase, γ correspondant à un rapport atomique B/Mg voisin de 7, était également obtenue à l'état de poudre et caractérisée par son spectre de diffraction X (10).

Dans le domaine des phases très riches en bore J. ETOURNEAU mettait en évidence lors d'une étude générale des borures de terres rares et des actinides, une phase δ dans le système bore-thorium, à laquelle l'analyse chimique attribuait un rapport atomique B/Th voisin de 70 (4). Une étude structurale sur un monocristal permettait à J. ETOURNEAU, R. NASLAIN et J.S. KASPER de montrer que cette phase était isotype du borure YB_{66} antérieurement caractérisé par S.M. RICHARDS et J.S. KASPER (11 - 12).

Nous nous sommes proposé, dans le cadre de ce travail, d'établir la structure cristalline des borures riches en bore du système bore-magnésium afin de pouvoir les identifier de manière définitive. L'étude de la phase γ (B/Mg $\neq$ 7) nous ayant fait apparaître certaines analogies structurales avec MgAlB_{14} et NaB_{15} , nous avons été conduit à entreprendre un travail d'ensemble sur les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$ en vue de préciser le rôle des atomes étrangers dans la stabilisation du réseau complexe formé par les atomes de bore.

J. L. HOARD et R. E. HUGHES avaient proposé une hypothèse stéréochimique, pour tenter de comprendre les modes complexes d'assemblage des clusters icosaédriques d'atomes de bore, qui apparaissent fréquemment dans la structure cristalline des borures riches en bore (13). Disposant d'une série de phases à structures apparentées, il nous a semblé intéressant de tenter de vérifier sur elle le bien fondé de cette hypothèse.

Après un bref rappel des méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse des borures des métaux volatils, notre mémoire traitera, dans un premier temps, de la détermination de la structure de MgB_4 . Nous situerons ensuite le tétraborure de magnésium parmi les autres borures de même formulation actuellement connus. Dans un deuxième temps, notre texte établira que la phase γ ($\text{B/Mg} \neq 7$) appartient selon toute vraisemblance à la famille des composés $\text{MM}'\text{B}_{14}$ (avec $\text{M}=\text{M}'=\text{Mg}$). Une étude cristallographique générale des phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$ sera alors présentée, puis nous situerons dans un dernier chapitre les borures MgB_4 , MgB_7 , MgAlB_{14} et NaBB_{14} parmi les autres phases riches en bore.

Chapitre I

METHODES EXPERIMENTALES

Le bore possède une réactivité élevée vis à vis de la plupart des métaux du tableau périodique, ce qui autorise dans de nombreux cas la préparation des borures par synthèse directe à partir des corps simples. Lorsque le métal correspondant est volatil à la température de préparation, ce qui est précisément le cas du magnésium et du sodium, auxquels nous nous sommes plus particulièrement intéressés, la synthèse directe peut encore être utilisée à condition d'opérer en tube scellé. Cette méthode a l'avantage de conduire à des produits de grande pureté, si les matières premières utilisées sont elles-mêmes très pures, et de ne pas introduire une contamination importante due à l'appareillage, dans la mesure où la réaction est effectuée dans une enceinte étanche et de très faible volume.

La préparation par synthèse directe des borures de métaux volatils ayant été décrite en détail par R. NASLAIN et J. ETOURNEAU dans le cas des borures de sodium et de potassium, et par M. BARRET dans celui des borures de magnésium, nous ne rappellerons ici que succinctement son principe (3, 4, 10).

I - METHODE GENERALE DE PREPARATION DES BORURES DE METAUX VOLATILS

A - PRINCIPE DE LA SYNTHESE DIRECTE SOUS PRESSION DE METAL

La méthode de synthèse utilisée consiste à faire réagir à haute température et au sein d'un réacteur scellé, du bore très pur et de grande réactivité avec le métal en excès. Dans le cas des métaux M que nous

avons utilisés (principalement le sodium et le magnésium), la température de réaction est largement supérieure à la température de fusion de M ($T_{f_{Na}} = 97,8^{\circ}C$, $T_{f_{Mg}} = 650^{\circ}C$). Il en résulte qu'en choisissant judicieusement la température de réaction et en utilisant un excès de métal M, le borure MB_n dont on envisage la préparation, se formera au sein d'une phase liquide, condition extrêmement favorable à l'obtention d'un produit bien cristallisé.

De plus, la présence d'un excès de métal M assure l'existence d'un équilibre $M_{liq.} \rightleftharpoons M_{vap.}$ qui maintient dans le réacteur une pression égale à la tension de vapeur saturante P_M° du métal.

Deux techniques expérimentales ont été utilisées: la synthèse en réacteur isotherme et la synthèse en réacteur présentant un gradient de température.

1° - Synthèse en réacteur isotherme:

Dans ce procédé, tout le réacteur est maintenu à une température uniforme T_1 ; l'équilibre $M_{liq.} \rightleftharpoons M_{vap.}$ impose dans le réacteur une pression de métal égale à la tension de vapeur saturante P_M° du métal à la température T_1 .

L'existence de cette pression interne permet, lorsque le borure MB_n est peu stable, d'en effectuer malgré tout la préparation en entravant la réaction inverse de décomposition thermique; il suffit pour cela que P_M° soit supérieure à la tension de dissociation de MB_n . C'est ainsi que P. HAGENMULLER, R. NASLAIN et J. ETOURNEAU purent synthétiser les premiers borures alcalins binaires NaB_6 , NaB_{15} et KB_6 (3,4).

La figure 1 montre cependant qu'au-dessus de $1200^{\circ}C$ dans le cas du sodium et du potassium et de $1400^{\circ}C$ environ dans celui du magnésium, les valeurs de la tension de vapeur saturante P_M° du métal deviennent très importantes. Dans ces conditions, les réacteurs isothermes, même lorsqu'ils sont à paroi épaisse et usinés dans un métal réfractaire comme le molybdène, fluent sous l'effet de la pression interne et se fissurent en perdant leur étanchéité.

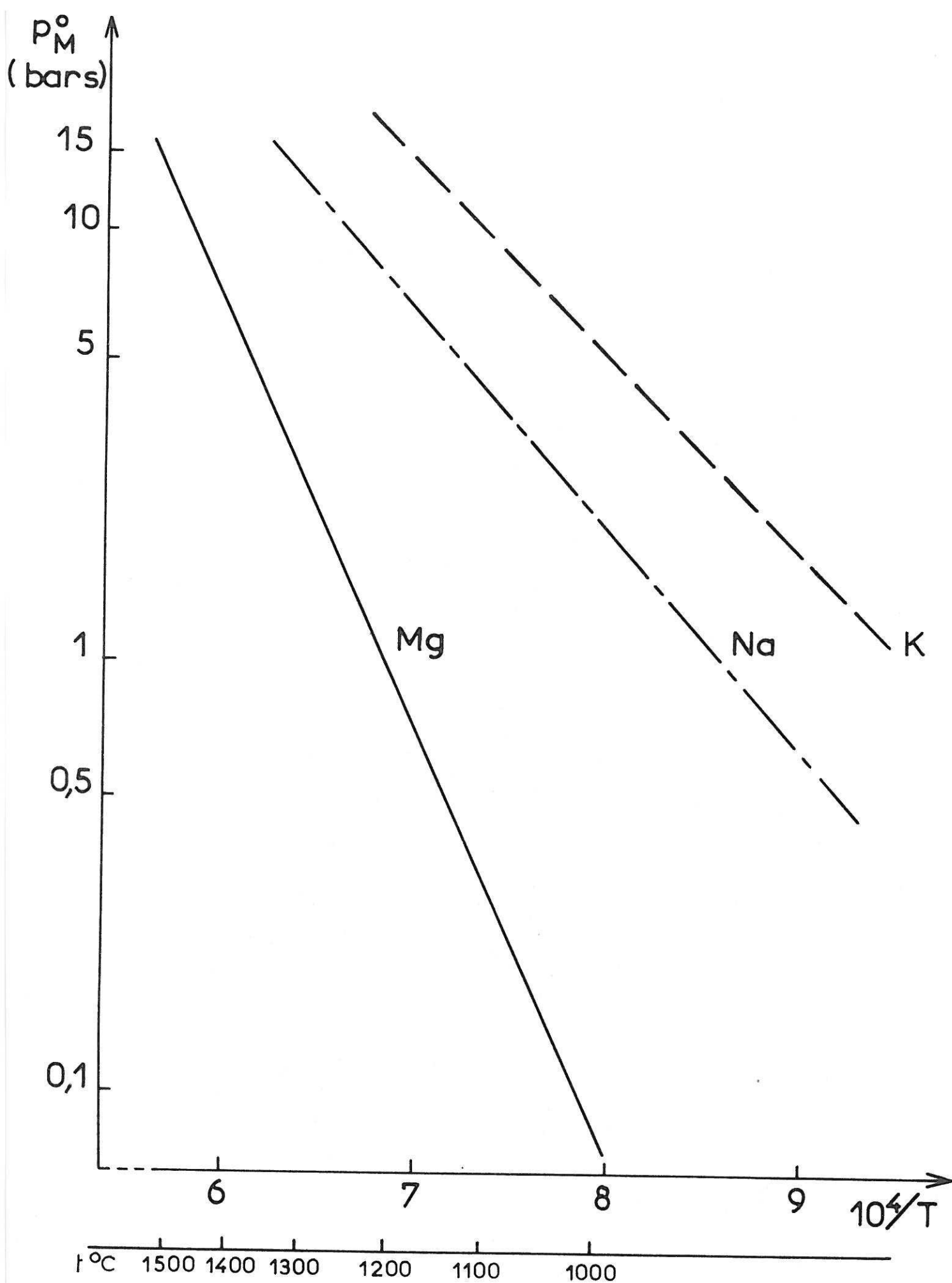


Fig 1 Pression de vapeur saturante du magnésium du sodium et du potassium

2° - Synthèse en réacteur présentant un gradient thermique:

Les synthèses à hautes températures supposaient donc que soit réalisée une limitation de la pression, tout en conservant cependant l'existence d'un équilibre $M_{\text{liq.}} \rightleftharpoons M_{\text{vap.}}$. Ceci a été réalisé en introduisant dans le réacteur une paroi froide à la température T_2 , alors que la zone réactionnelle est maintenue à la température T_1 (avec $T_1 > T_2$). Dans un tel réacteur, la pression partielle de M dans la phase vapeur est égale à la tension de vapeur saturante du métal à la température T_2 .

Ce type de réacteur présente sur le premier de nombreux avantages. Il permet ainsi d'étudier la stabilité ou le domaine de composition d'un borure MB_n , placé dans la zone chaude, en fonction de la pression du métal M dans la phase vapeur. Il rend possible également l'obtention de monocristaux par la technique du flux, si la quantité de métal liquide est importante et le gradient thermique faible.

B - MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE

1° - Les réacteurs:

Pour les synthèses effectuées à températures modérées (800 à 1300°C), les réacteurs que nous avons utilisés sont constitués d'un cylindre en fer doux et à paroi épaisse C, protégé intérieurement par un creuset en molybdène A, dans lequel se trouve placé le mélange réactionnel (figure 2).

Pour les températures inférieures à 1300°C, deux thermocouples a et b permettent de contrôler le gradient de température régnant dans le réacteur; ce gradient est fonction de la longueur L_0 du réacteur et du profil thermique du four. Un troisième thermocouple c est utilisé pour réguler la température T_1 de la zone réactionnelle (figure 3).

Pour des températures comprises entre 1300 et 2000°C, seuls ont été utilisés des réacteurs en molybdène du type à gradient de température; la température est alors contrôlée à l'aide d'un pyromètre opti-

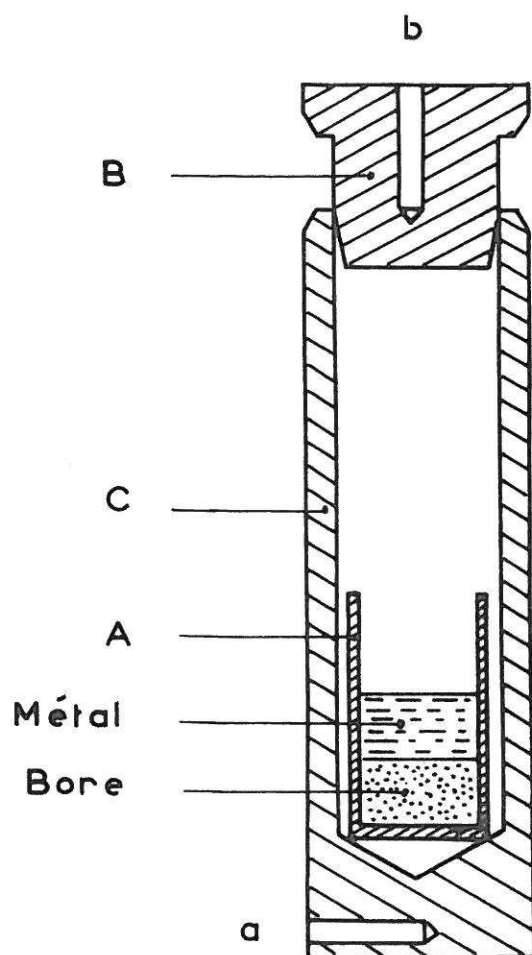
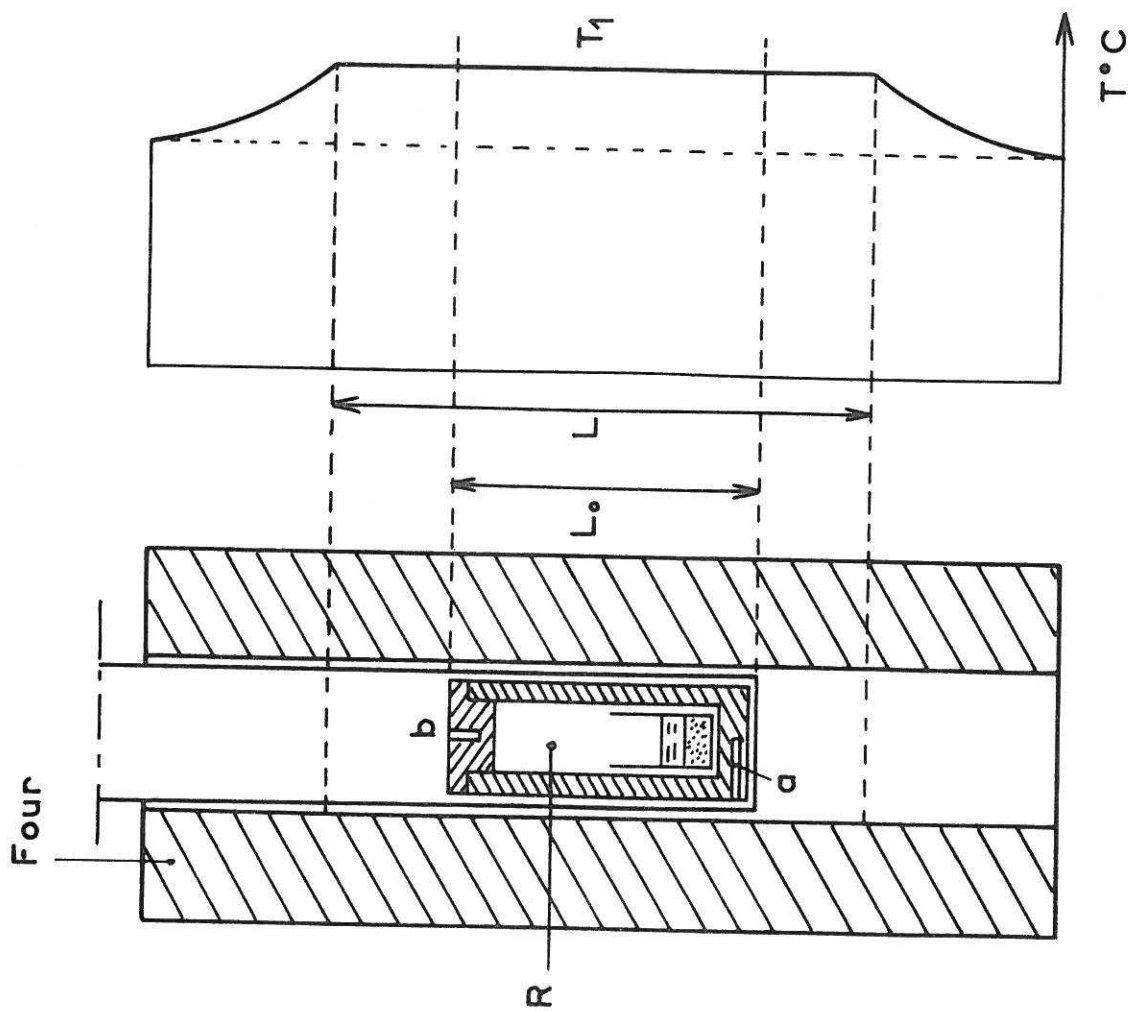
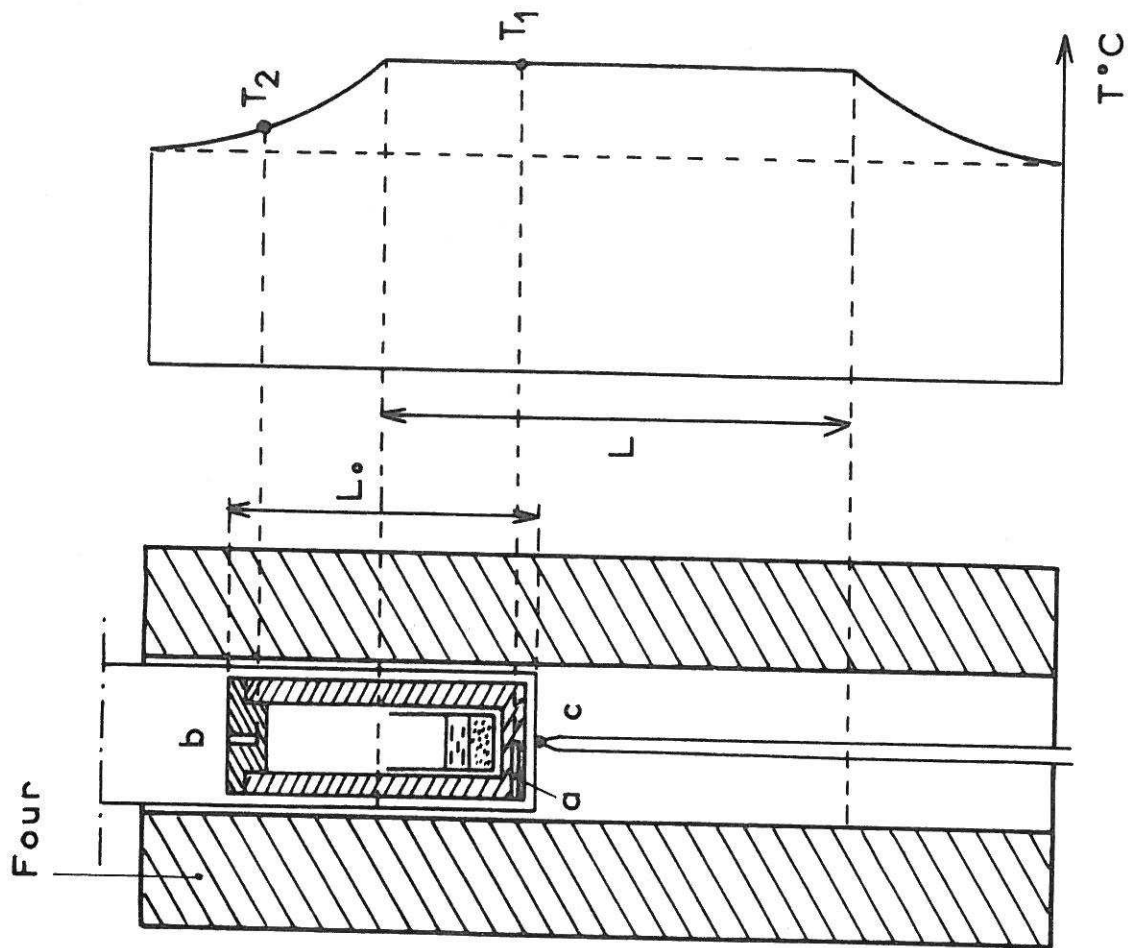


Fig. 2 Réacteur



a) Réacteur isotherme



b) Réacteur à gradient thermique

Fig. 3 Schéma et profil thermique du four

que à disparition de filament.

2° - Étanchéité des réacteurs:

L'étanchéité des réacteurs est assurée par soudure du bouchon B, au canon à électrons. Le principe de la soudure par bombardement électronique nécessitant un vide poussé, il en résulte qu'ultérieurement la pression dans le réacteur à la température de réaction, sera la seule pression due au métal M, introduit dans le mélange réactionnel.

3° - Chauffage des réacteurs:

Dans le domaine des températures allant de 800 à 1300°C, le chauffage des réacteurs est effectué à l'aide d'un four vertical à résistance nickel-chrome.

Pour des températures T_1 supérieures à 1300°C, le chauffage est réalisé à l'aide d'un générateur de courants de haute fréquence d'une puissance de 10kW.

4° - Élimination de l'excès de métal M:

Après réaction et ouverture du réacteur en atmosphère inerte, le sodium en excès est distillé sous vide de 10^{-6} Torr à 350°C, alors que le magnésium en excès est généralement éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique 1N. Lorsque l'élimination de l'excès de magnésium n'est pas possible par voie chimique (dans le cas de mélanges Mg-MgB₂ par exemple), elle peut être réalisée par distillation sous vide moléculaire à 500°C.

II - PREPARATION DES BORURES DE SODIUM

A - SYNTHESES DE NaB₆ ET NaB₁₅

La réaction du sodium sur le bore ne se manifeste qu'à température relativement élevée, elle conduit suivant les conditions opératoires à la formation d'un hexaborure NaB₆ ou d'une phase plus riche en bore NaB₁₅ (3).

L'hexaborure NaB_6 est obtenu en faisant réagir à 1000°C environ et au sein de réacteurs isothermes, du bore finement divisé (variétés α ou β du bore rhomboédrique) sur un large excès de sodium (rapport atomique $\text{B}/\text{Na} = 1$).

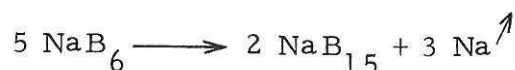
Lorsque la pression de sodium dans l'enceinte est insuffisante pour stabiliser la phase NaB_6 , celle-ci se dégrade et conduit à une phase moins riche en sodium dont la formule limite est NaB_{15} .

Cette décomposition peut être mise en œuvre au sein de réacteurs isothermes, à condition de porter la température T_1 à une valeur voisine de 1200°C . Dans ces conditions, la tension de vapeur saturante du sodium est insuffisante pour assurer la stabilité de l'hexaborure. On peut également dégrader NaB_6 en NaB_{15} à plus basse température à condition d'utiliser un réacteur à gradient thermique. Une dernière méthode permettant d'abaisser la pression du sodium dans la phase vapeur consiste à substituer dans les réacteurs isothermes, un alliage Na-K au sodium pur.

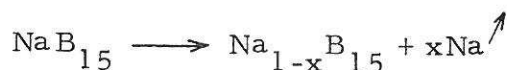
Dans tous les cas, NaB_{15} obtenu au sein d'une phase liquide se présente sous la forme de plaquettes monocristallines d'aspect métallique.

B - PYROLYSE DE NaB_6 ET DE NaB_{15}

Les borures de sodium ne présentent qu'une stabilité thermique limitée. NaB_6 commence à se décomposer sous vide moléculaire à 650°C alors que sous une pression de 1 atmosphère d'argon sa décomposition n'est perceptible qu'à partir de 800°C .



A température à peine plus élevée NaB_{15} perd à son tour du sodium pour donner des produits de plus en plus riches en bore, sans qu'il y ait modification notable du réseau cristallin:



Sous vide moléculaire, le départ de sodium commence à 780°C . A 950°C , tout le sodium est éliminé, et l'analyse radiocristallographique

des résidus de pyrolyse fait apparaître un mélange des variétés rh- α et rh- β du bore, qui coexiste avec une nouvelle variété allotropique du bore présentant un spectre Debye-Scherrer analogue à celui de NaB_{15} . A 1200°C toutefois, la seule phase identifiée est le bore rh- β . La nouvelle phase obtenue ne serait donc qu'une variété métastable du bore, obtenue à basse température à la faveur de la grande volatilité du sodium.

III - PREPARATION DES BORURES DE MAGNESIUM

L'action du magnésium sur le bore conduit à de nombreuses phases dont MgB_2 , MgB_4 et une phase γ à laquelle M. BARRET attribuait le rapport atomique B/Mg $\neq$ 7 (10). On obtiendrait selon divers auteurs d'autres phases plus riches en bore dont l'identification n'a fait encore l'objet d'aucune étude approfondie.

A - PREPARATION DE MgB_2

MgB_2 est obtenu, sous forme bien cristallisée, pour des températures allant de 1200 à 1400°C, à l'aide de réacteurs isothermes de molybdène, et à partir de rapports atomiques B/Mg voisins de 1,9. Le léger excès de magnésium nécessaire à l'existence de l'équilibre $\text{Mg}_{\text{liq.}} \rightleftharpoons \text{Mg}_{\text{vap.}}$ générateur de la pression de métal, est éliminé après réaction par distillation.

B - PREPARATION DE MgB_4

Deux méthodes ont été mises au point pour la préparation de MgB_4 :

1° - Préparation de MgB_4 par synthèse directe:

La faible stabilité thermique du tétraborure, et la différence marquée de comportement chimique entre MgB_2 et les borures supérieurs de magnésium, permettent de fixer assez rigoureusement les conditions de préparation de MgB_4 par synthèse directe.

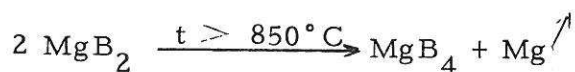
La réaction doit avoir lieu comme précédemment au sein d'un

réacteur étanche, dans lequel est maintenue une pression de vapeur de magnésium suffisante, pour entraver la décomposition thermique du tétraborure. L'utilisation de mélanges de départ, pour lesquels le rapport atomique B/Mg est inférieur à 4 - par exemple B/Mg = 3,5 - évite d'avoir à craindre la présence, dans le produit de la réaction de bore libre ou de phases plus riches en bore, qu'il serait impossible de séparer du tétraborure. La pression de vapeur de magnésium nécessaire, résulte de l'existence au sein du réacteur de l'équilibre $Mg_{liq.} \rightleftharpoons Mg_{vap.}$, engendré par la présence de l'excès de métal.

Après la réaction, un lavage à l'acide chlorhydrique N permet d'isoler le tétraborure formé, puisque celui-ci est insoluble dans les solutions d'acides dilués, alors que le magnésium libre et le diborure MgB_2 y sont au contraire solubles.

2° - Préparation de MgB_4 par décomposition thermique du diborure:

MgB_2 est moins stable thermiquement que MgB_4 ; sa décomposition thermique peut être formulée:



Comme dans le cas de la décomposition de NaB_6 , l'évolution de cette réaction à haute température dépend de la pression de magnésium dans la phase vapeur. MgB_4 peut donc être obtenu, comme NaB_{15} , en abaissant dans le réacteur la pression de métal, par exemple, en y introduisant une paroi froide (réacteur à gradient thermique).

On a ainsi préparé le tétraborure dans un réacteur de 25cm de longueur (L_0). Les produits de départ, pris dans le rapport B/Mg = 1, sont placés dans la zone réactionnelle maintenue à la température $T_1 = 1275^\circ C$, alors que la partie supérieure du réacteur, jouant le rôle de paroi froide est à la température $T_2 = 1200^\circ C$. Dans ces conditions la pression partielle de magnésium est insuffisante pour assurer la stabilité du diborure qui se décompose alors en MgB_4 .

Le tétraborure, qui se présente sous la forme de petits cristaux

noirs, est séparé du magnésium en excès par voie chimique, comme dans la méthode précédente.

C - PREPARATION DE LA PHASE γ (B/Mg $\neq$ 7)

M. BARRET rapporte deux méthodes de préparation pour cette phase: la synthèse directe à partir des corps simples, ou la réaction à l'état solide entre MgB_4 et du bore finement divisé. Les deux méthodes sont mises en œuvre à l'aide de réacteurs étanches et isothermes en molybdène (10).

Une réaction de synthèse effectuée à partir d'un mélange de bore et de magnésium pris dans le rapport atomique $\text{B/Mg} = 6$ a été réalisée à 1400°C ; la durée du traitement thermique était de deux heures. Le produit obtenu était hétérogène. La partie supérieure, de couleur noire était identifiée aisément à MgB_4 . L'essentiel de la préparation se présentait sous la forme d'un produit de couleur rouge. Une analyse chimique a donné les résultats suivants:

B% : 74,52 Mg% : 24,96 (B+Mg)% : 99,48 B/Mg(at): 6,7

Si on remarque que la phase γ ainsi préparée devait contenir des traces de MgB_4 , on en conclue que sa formule doit être plus proche de MgB_7 que de la formule MgB_6 proposée par P. DUHART (8).

Une seconde préparation a été réalisée à partir d'un mélange intime de bore finement divisé et de tétraborure MgB_4 pris dans le rapport atomique $\text{B/Mg} = 7$, et porté à 1400°C pendant 15 minutes en réacteur isotherme. L'analyse radiocristallographique montre que la réaction a été complète. La phase γ ainsi obtenue a pour composition:

B% : 75,06 Mg% : 24,20 (B+Mg)% : 99,26 B/Mg(at): 6,97

Ces résultats montrent donc que la phase γ identifiée par M. BARRET a une formule voisine de MgB_7 ; seule la détermination de sa structure cristalline pouvait toutefois la préciser définitivement.

D - STABILITE THERMIQUE DES BORURES DE MAGNESIUM

La faible stabilité thermique des borures de magnésium est semble -t- il à l'origine des controverses se rapportant à leurs formules. En effet, la plupart des auteurs antérieurs effectuant leurs synthèses à haute température et en tubes laboratoires non isothermes, les produits qu'ils obtenaient étaient nécessairement dégradés rendant ainsi toute identification chimique impossible.

1° - Stabilité thermique du diborure:

Selon P. DUHART MgB_2 commence à se décomposer sous vide dès la température de 760°C pour conduire à des produits mal cristallisés. En revanche sous une pression d'un gaz inerte d'un bar, sa pyrolyse très lente à 850°C , conduit quantitativement à MgB_4 au bout de quelques heures seulement lorsqu'elle est effectuée au-dessus de 950°C (8).

N.E. FILONENKO et coll. notent par contre la formation de cristaux de MgB_2 à haute température ($1500 - 1900^\circ\text{C}$) lorsque la synthèse est effectuée sous très forte pression (40 à 70 kb) (14).

2° - Stabilité thermique du tétraborure:

P. DUHART a montré que le tétraborure MgB_4 se dissocie dès 970°C sous pression d'une atmosphère d'argon et conduit à la phase γ ($\text{B/Mg} \neq 7$) (8,10).

3° - Stabilité thermique de la phase γ ($\text{B/Mg} \neq 7$):

Selon P. DUHART la phase γ se décomposerait à son tour au-dessus de 1050°C sous une pression d'une atmosphère de gaz inerte, avec dégagement de magnésium, et formation de "composés" très riches en bore et mal définis, correspondant à des rapports atomiques B/Mg de l'ordre de 11 à 17 (8).

IV METHODES D'ANALYSE

A - ANALYSE ELEMENTAIRE

1° - Analyse chimique

Les borures de sodium et de magnésium sont généralement

mis en solution par attaque nitrique ou sulfonitrique.

Le bore est dosé potentiométriquement sous forme d'acide borique par la soude 0,25N en présence de mannitol. La précision du dosage est de l'ordre de 0,3%.

Le magnésium est dosé par complexométrie à l'aide de l'E. D. T. A. en présence d'indicateur coloré. La précision du dosage est de l'ordre de 0,05%.

Le sodium est dosé par spectrophotométrie de flamme à l'aide de solutions étalons.

2° - Analyse par spectrométrie X à la microsonde de CASTAING :

Le microanalyseur par sonde électronique (ou microsonde de CASTAING) permet l'analyse ponctuelle non destructive qualitative et quantitative des éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à 5.

Grâce à l'utilisation de cet appareil, nous avons pu d'une part établir que nos échantillons étaient exempts de toute trace d'impuretés (Mo en particulier), et d'autre part vérifier la composition des cristaux soumis à l'analyse radiocristallographique ou aux mesures physiques.

B - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude radiocristallographique permet l'identification rapide des phases cristallisées, et la détermination précise des paramètres de leurs réseaux cristallins.

Les spectres réalisés en vue de la détermination des paramètres cristallins sont étalonnés à l'aide de petites quantités de germanium ou de silicium, et obtenus à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du cuivre ou du cobalt.

V - CONCLUSIONS

Malgré leur stabilité thermique limitée, les borures de sodium et de magnésium (NaB_6 , NaB_{15} , MgB_2 , MgB_4 et $\text{MgB}_{\sim 7}$) ont pu être préparés grâce à l'emploi des méthodes de synthèse directe sous pression de métal. Cette pression P_M° , imposée soit par la température T_1 de la zone réactionnelle, soit par la température T_2 d'une paroi froide introduite dans le réacteur, s'oppose à la dégradation thermique des borures en cours de formation tant qu'elle demeure supérieure à leur tension de dissociation.

La suite de notre travail a plus particulièrement porté sur l'étude cristallographique des phases MgB_4 , $\text{MgB}_{\sim 7}$ et Na_xB_{15} (avec $0,6 < x \leq 1$).

Chapitre II

LE TETRABORURE DE MAGNESIUM UN NOUVEAU TYPE STRUCTURAL

En 1953, V. RUSSEL et coll. signalaient l'existence d'un tétraborure MgB_4 , auquel A. J. KING attribuait, sur la seule base du spectre de poudre, une maille triclinique pseudo hexagonale (7,15). Réfutant les travaux de V. RUSSEL et coll., L. Ya. MARKOVSKII et coll. mettaient en évidence trois phases riches en bore A, B, C, qu'ils caractérisaient par diffraction X; ils proposaient au vu de l'analyse chimique d'attribuer à la phase A, non la formule MgB_4 , mais plutôt la formule MgB_6 (7,9). En 1962, P. DUHART identifiait à son tour un tétraborure de magnésium, que M. BARRET préparait au laboratoire à l'état de grande pureté en 1970 (8,10).

L'obtention de monocristaux, de taille compatible avec une étude aux rayons X, nous a permis d'entreprendre la détermination de la structure cristalline de MgB_4 . Des mesures de conduction ont été ensuite effectuées sur un échantillon de poudre comprimé à haute température et sous forte pression, dans le but de préciser le comportement électronique du tétraborure de magnésium.

I - STRUCTURE CRISTALLINE DE MgB_4

Les monocristaux nécessaires à l'étude radiocristallographique, ont été obtenus au sein de magnésium liquide, et en réacteur à faible gradient thermique, selon la technique précédemment décrite. L'identité et la pureté de ces cristaux ont été établies à l'aide d'une analyse à la microsonde.

A - DETERMINATION DES PARAMETRES ET DU GROUPE SPATIAL

Les clichés de LAÛE, de BRAGG et de WEISSENBERG obtenus à partir du rayonnement $K\alpha$ du cuivre, nous ont permis de préciser la nature du réseau cristallin. Le tétraborure de magnésium cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres du réseau ont été obtenus à partir du spectre de poudre et affinés selon une méthode de moindres carrés; leurs valeurs sont:

$$a = 5,464 \text{ \AA}; b = 7,472 \text{ \AA} \text{ et } c = 4,428 \text{ \AA}$$

à 0,003 Å près.

La densité $d_{\text{exp.}} = 2,49 \pm 0,02$ mesurée selon une méthode de poussée hydrostatique, mise au point au laboratoire par L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, implique la présence de 4 motifs MgB_4 par maille élémentaire (16).

Sur les diagrammes de BRAGG et de WEISSENBERG, aucune règle d'extinction systématique n'a été relevée dans l'espace. Dans les plans $0kl$ et $h0l$, les conditions d'existence des réflexions sont respectivement $k+l = 2n$ et $h = 2n$, tandis que dans les plans $hk0$ aucune règle d'extinction systématique n'a été retenue.

Ces conditions sont compatibles avec les groupes d'espace $Pnam$ centro-symétrique, et $Pna2_1$ non centro-symétrique.

B - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE; POSITIONS ATOMIQUES

La mesure des intensités diffractées par le cristal a été réalisée sur diffractomètre automatique, à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Chaque réflexion hkl a été intégrée plusieurs fois, jusqu'à dépassement d'un seuil minimum de comptage, afin d'obtenir des erreurs statistiques comparables pour l'ensemble des mesures.

Nous avons retenu 324 réflexions indépendantes pour la dé-

termination de la structure; leurs intensités ont été corrigées du facteur de LORENTZ - polarisation.

Les tests statistiques de WILSON et de SRINIVASAN, appliqués en vue de préciser l'existence ou non d'un centre de symétrie n'étant pas concluants, nous avons poursuivi les calculs dans le cas de chacun des deux groupes spatiaux $Pna2_1$ et $Pnam$ (17,18).

Les sections de PATTERSON, suivant l'axe c, nous ont permis de placer l'atome de magnésium et deux atomes de bore. La figure 4 donne, à titre d'illustration, les sections de PATTERSON de cote 0 et $1/2$ grâce auxquelles a été faite la localisation des atomes métalliques. A ce stade des calculs, la valeur suffisamment faible du facteur de confiance $R = 29\%$ nous a permis, à partir des sections de FOURIER, de placer les atomes de bore restants.

Par affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope, à l'aide d'une méthode des moindres carrés, la valeur du coefficient de confiance:

$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

a été abaissée à 0,046 pour le groupe spatial $Pnam$ et à 0,049 pour le groupe d'espace $Pna2_1$ (19).

Les coordonnées réduites et les coefficients d'agitation thermique anisotrope des divers atomes sont donnés aux Tableaux I et II pour les groupes d'espace $Pnam$ et $Pna2_1$ respectivement.

C - CHOIX DU GROUPE SPATIAL

La structure est décrite à partir de 4 atomes de bore indépendants, dans le groupe spatial $Pna2_1$, et à partir de 3 atomes de bore seulement dans le groupe centrosymétrique $Pnam$, les atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$ se déduisant ici par une opération de symétrie.

Les calculs effectués dans le cas du groupe $Pnam$, et dans

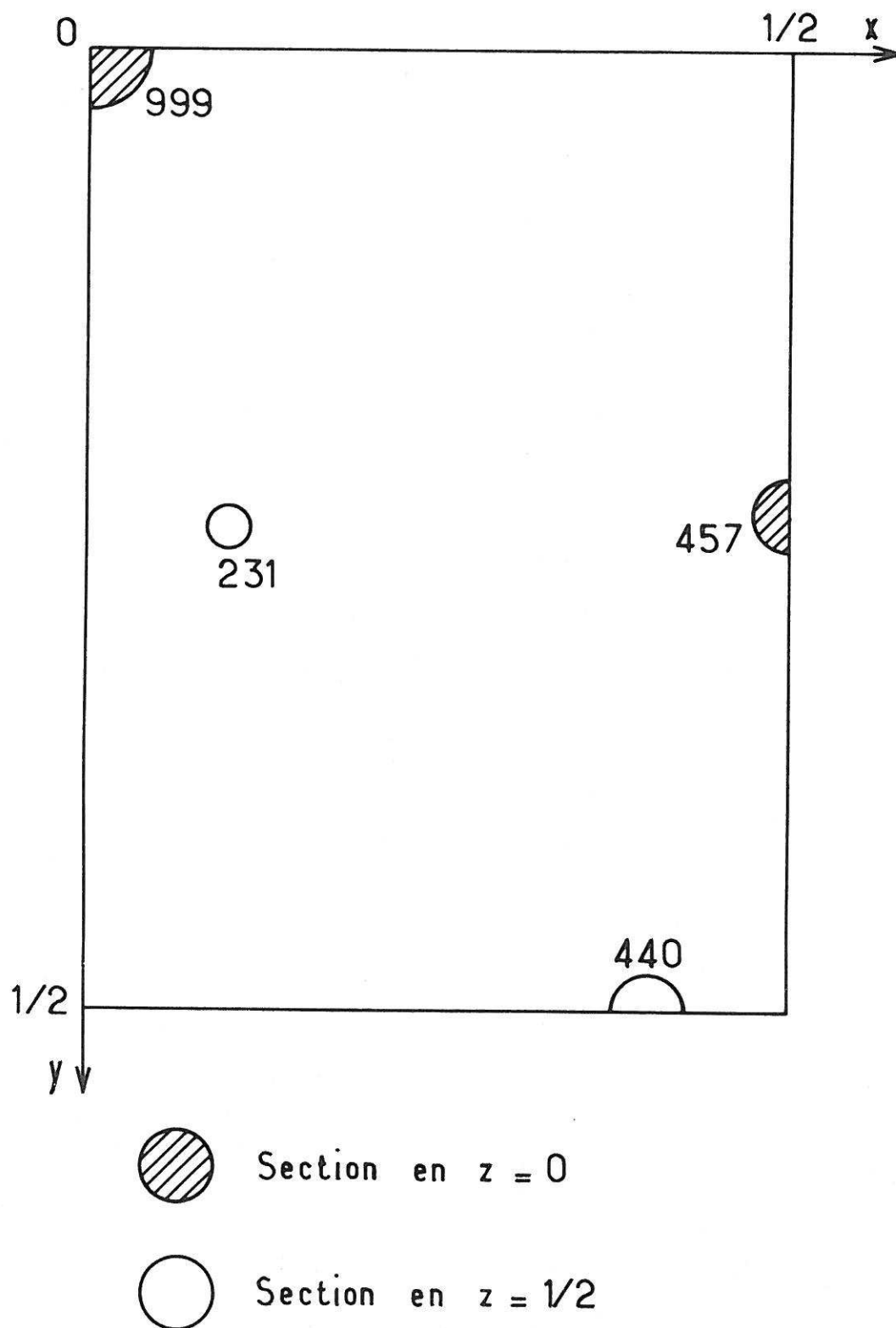


Fig .4 – MgB_4 : localisation des atomes de Mg
par section de Patterson

Atomes	Positions	Coordonnées réduites			Facteurs d'agitation thermique						
		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Mg	4c	0,05131(29)	0,13638(17)	1/4	0,00917(40)	0,00289(16)	0,02606(82)	0,00044(21)	0,0	0,0	
B ₍₁₎	4c	0,27549(58)	0,34374(40)	3/4	0,00226(70)	0,00130(35)	0,00070(117)	-0,00039(39)	0,0	0,0	
B ₍₃₎	4c	0,44199(65)	0,14660(41)	3/4	0,00193(70)	0,00138(32)	0,00541(125)	0,00008(45)	0,0	0,0	
B ₍₂₎	8d	0,13079(42)	0,43457(29)	0,44210(50)	0,00314(43)	0,00154(20)	0,00328(68)	0,00079(28)	0,00085(61)	0,00026(37)	

TABLEAU I. - Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique de MgB₄ (groupe spatial Pnam)

Atomes	Positions	Coordonnées réduites			Facteurs d'agitation thermique						
		x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
Mg	4a	0,05140(32)	0,13636(17)	1/4	0,00916(41)	0,00292(17)	0,02779(10)	0,00042(21)	0,00310(356)	-0,00306(214)	
B ₍₁₎	4a	0,27541(63)	0,34380(43)	0,75636(57)	0,00259(72)	0,00132(36)	0,00000(172)	-0,00031(39)	-0,00440(417)	0,00121(330)	
B ₍₂₎	4a	0,13073(48)	0,43903(326)	0,43863(343)	0,00375(30)	0,00065(133)	0,00020(31)	-0,00259(159)	0,00063(344)	0,00159(138)	
B ₍₃₎	4a	0,44252(74)	0,14644(44)	0,76058(519)	0,00226(78)	0,00147(33)	0,00418(160)	0,00000(47)	0,00475(364)	-0,00310(371)	
B ₍₄₎	4a	0,13042(46)	0,43056(31)	0,05271(359)	0,00273(28)	0,00204(134)	0,00536(28)	0,00434(142)	-0,00116(316)	-0,00115(159)	

TABLEAU II - Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique de MgB₄ (groupe spatial Pna2₁)

celui du groupe $\text{Pna}2_1$ aboutissent à des modèles extrêmement proches, ainsi que le montrent les données des Tableaux I et II. Par ailleurs, la seule considération du facteur R ne permet pas de faire un choix entre les deux groupes spatiaux.

Nous avons noté toutefois, que l'affinement dans le groupe spatial $\text{Pna}2_1$ n'était pas parfaitement satisfaisant. D'une part, certains coefficients d'agitation thermique β_{ii} deviennent négatifs (β_{33} pour $B_{(3)}$ et β_{22} pour $B_{(2)}$), ces valeurs n'ayant plus alors aucun sens physique; d'autre part, les déviations standard sur certains paramètres augmentent.

De plus, l'examen de la matrice des facteurs de corrélation montre qu'il existe, dans le cas du groupe $\text{Pna}2_1$, de très fortes corrélations (valeurs voisines de l'unité) entre les divers paramètres géométriques et thermiques des atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$, interdisant à l'affinement de se poursuivre correctement (les atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$ occupent, en effet, des positions presque symétriques par rapport aux plans de cote $z = 1/4$ ou $z = 3/4$) (Tableau III).

Pour l'ensemble de ces raisons nous avons retenu le groupe d'espace Pnam. Il est évident toutefois, que dans un tel cas, seul un test physique sur un monocristal de taille suffisante - un test piezo-électrique par exemple - permettrait de confirmer ou d'infirmer l'existence du centre de symétrie.

Notons d'ailleurs, que même si la structure se révélait non centrosymétrique à la suite d'un tel test, la description qui en est donnée ici dans le groupe Pnam, serait encore exacte à 0,03 Å près, pour le groupe $\text{Pna}2_1$.

Le Tableau IV donne les facteurs de structure calculés F_c (dans le groupe Pnam) et mesurés F_o .

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure cristalline de MgB_4 est représentée à la figure 5, en projection sur le plan xoy. Elle est caractérisée par l'exis-

$B_{(2)}$ $B_{(4)}$	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
X	-0,8937	-0,1362	-0,1006	0,0881	0,0842	0,0270	0,0244	-0,1559	0,0286
Y	-0,1039	-0,9179	-0,1160	0,1797	0,0604	0,1055	-0,3176	-0,0911	-0,1507
Z	0,0380	0,0512	0,9065	0,0575	-0,0194	0,3819	-0,1180	0,1336	0,0381
β_{11}	-0,0804	0,0243	0,0418	-0,9075	-0,0568	0,1913	0,1123	-0,0967	0,1149
β_{22}	0,0192	-0,5608	0,0417	-0,0829	-0,8098	0,1743	-0,1100	-0,0946	-0,0534
β_{33}	0,0283	0,1361	0,1668	0,1326	0,1085	-0,8245	0,0611	0,1488	-0,1414
β_{12}	-0,2039	-0,4625	0,0632	-0,0211	-0,1560	0,1354	-0,7317	-0,2409	-0,0577
β_{13}	-0,2919	0,0534	0,2073	-0,0144	0,0162	0,0080	0,1826	0,8032	-0,0378
β_{23}	-0,0040	-0,4454	0,2405	-0,0211	0,0411	0,2408	-0,0938	0,0077	0,6549

TABLEAU III - Eléments de la matrice des facteurs de corrélation entre les atomes $B_{(2)}$ et $B_{(4)}$
dans le cas du groupe spatial $Pna2_1$

<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>	<i>h k l</i>	<i>F_o</i>	<i>F_c</i>
0 2 0	78	59	1 4 2	114	115	6 0 7	119	125
0 4 0	564	561	1 3 2	156	158	1 2 7	101	96
0 6 0	129	128	1 2 2	142	133	0 2 8	94	87
0 8 0	70	69	1 1 2	282	283	0 6 8	144	126
0 10 0	270	269	2 0 2	257	260	3 2 8	129	119
0 14 0	167	171	2 4 2	205	202	4 0 8	128	115
1 10 0	131	126	2 5 2	170	158	1 12 0	63	61
1 9 0	111	111	2 7 2	73	74	1 11 0	61	60
1 7 0	253	256	2 8 2	110	117	2 11 0	75	62
1 6 0	145	145	2 9 2	75	74	3 12 0	71	67
1 5 0	57	60	2 11 2	101	105	4 7 0	53	45
1 4 0	149	134	3 12 2	138	146	5 8 0	57	63
1 3 0	295	300	3 9 2	103	102	5 5 0	42	35
1 2 0	156	118	3 8 2	155	153	5 3 0	44	38
1 1 0	54	17	3 7 2	102	103	6 2 0	49	56
2 1 0	204	197	3 6 2	163	166	6 8 0	70	62
2 2 0	38	39	3 4 2	63	69	6 9 0	71	66
2 3 0	310	292	3 3 2	76	83	7 9 0	78	78
2 4 0	255	260	3 2 2	430	427	7 6 0	67	66
2 5 0	65	69	4 0 2	251	256	7 5 0	56	47
2 6 0	62	63	4 1 2	153	154	8 3 0	62	57
2 8 0	154	158	4 3 2	102	106	9 4 0	68	68
2 12 0	83	73	4 4 2	106	108	9 8 1	84	86
2 13 0	92	95	4 5 2	103	111	7 1 1	48	47
3 10 0	124	121	4 10 2	96	95	7 5 1	54	48
3 8 0	197	198	5 10 2	124	119	6 10 1	100	93
3 7 0	63	53	5 7 2	86	92	5 2 1	49	53
3 6 0	300	293	5 6 2	183	187	5 6 1	46	48
3 5 0	128	121	5 4 2	124	123	5 7 1	73	68
3 4 0	268	267	5 3 2	80	75	5 8 1	63	64
3 2 0	363	358	5 2 2	126	134	4 12 1	82	56
3 1 0	236	230	6 0 2	145	148	4 11 1	79	76
4 1 0	181	178	6 3 2	127	120	4 10 1	76	76
4 2 0	151	150	6 4 2	95	92	4 7 1	57	58
4 3 0	92	96	6 5 2	77	74	4 2 1	42	45
4 4 0	105	104	7 7 2	93	95	3 1 1	34	38
4 5 0	171	179	7 6 2	103	98	1 12 2	75	50
4 6 0	183	181	7 4 2	91	90	1 11 2	69	66
4 8 0	151	152	7 3 2	80	84	1 7 2	50	53
4 9 0	79	82	7 2 2	106	100	2 3 2	52	58
5 12 0	124	127	8 0 2	176	172	2 6 2	40	37
5 9 0	86	76	8 4 2	94	92	2 10 2	56	52
5 6 0	95	95	9 2 3	105	99	3 1 2	35	34
5 4 0	67	59	7 6 3	86	91	4 2 2	46	42
5 2 0	332	325	6 10 3	129	129	4 8 2	47	52
6 3 0	67	68	6 4 3	167	168	4 9 2	64	66
6 4 0	107	111	6 0 3	312	310	5 8 2	64	64
6 5 0	115	114	5 2 3	118	117	6 1 2	48	48
6 6 0	88	88	5 3 3	127	130	6 6 2	54	60
6 7 0	95	87	5 7 3	140	139	6 10 2	78	76
6 11 0	122	131	4 8 3	85	86	8 1 2	65	57
7 2 0	197	196	4 5 3	124	123	8 5 2	82	86
8 2 0	85	84	4 4 3	160	163	10 4 2	84	65

TABLEAU IV - MgB_4 - Facteurs de structure observés F_o
et calculés F_c dans le groupe Pnam

$h\ k\ l$	F_o	F_c	$h\ k\ l$	F_o	F_c	$h\ k\ l$	F_o	F_c
8 4 0	90	90	4 3 3	127	127	9 1 3	76	72
8 6 0	109	113	4 0 3	218	217	9 4 3	83	92
8 8 0	129	133	2 8 3	181	183	8 3 3	72	83
9 2 1	152	160	2 6 3	193	187	7 4 3	73	76
7 2 1	97	95	2 5 3	138	141	9 6 0	62	51
6 8 1	133	124	2 4 3	173	169	9 6 1	73	82
6 6 1	149	152	2 3 3	90	100	2 14 1	71	81
6 4 1	208	202	2 2 3	153	144	2 12 2	64	71
6 2 1	86	86	2 0 3	91	85	10 3 0	76	63
6 0 1	218	220	1 1 3	190	193	4 6 4	64	66
5 1 1	163	165	1 2 3	379	387	5 6 4	85	79
5 3 1	134	134	1 3 3	87	84	5 3 4	53	52
5 4 1	80	76	1 6 3	134	139	6 8 5	87	112
5 5 1	78	68	1 8 3	103	93	6 2 5	80	95
4 8 1	142	140	1 9 3	100	97	1 10 5	78	92
4 6 1	80	86	1 12 3	138	130	0 1 5	40	32
4 4 1	241	243	0 11 3	142	161	0 6 6	59	60
4 0 1	287	296	0 9 3	77	79	1 3 6	44	29
3 2 1	303	305	0 7 3	118	122	1 2 6	43	52
3 3 1	72	71	0 5 3	159	154	4 4 6	62	41
3 5 1	73	70	0 0 4	364	368	3 8 6	84	95
3 6 1	117	122	0 2 4	66	63	2 5 6	70	71
3 7 1	65	65	0 4 4	262	263	4 6 6	81	84
3 8 1	90	97	0 6 4	159	149	2 4 7	67	52
3 9 1	110	100	0 8 4	92	93	0 4 8	87	77
3 12 1	94	91	0 10 4	158	146	7 10 3	77	77
2 10 1	130	124	1 3 4	91	88	9 6 3	84	85
2 9 1	103	109	1 1 4	65	70	1 7 4	62	62
2 8 1	64	64	2 0 4	110	115	1 5 4	42	43
2 6 1	80	79	2 4 4	101	104	2 3 4	42	42
2 5 1	225	226	3 12 4	101	81	2 8 4	73	80
2 4 1	259	262	3 8 4	130	126	4 2 4	42	37
2 3 1	141	142	3 6 4	136	139	4 5 4	63	71
2 1 1	264	268	3 4 4	110	109	0 3 3	43	51
2 0 1	499	472	3 2 4	227	230	1 5 3	51	52
1 1 1	74	72	4 0 4	72	83	2 9 3	71	75
1 2 1	449	459	4 1 4	70	72	4 6 3	49	51
1 3 1	208	200	4 4 4	68	70	5 9 3	68	58
1 4 1	182	178	5 2 4	122	122	6 5 3	52	53
1 6 1	297	300	6 0 4	82	88	5 13 0	66	59
1 7 1	147	140	6 4 4	78	72	4 10 3	62	73
1 8 1	148	147	7 2 4	108	94	8 4 4	63	60
1 10 1	131	131	6 6 5	135	138	7 2 5	66	73
0 13 1	88	83	6 4 5	104	98	4 2 6	56	59
0 7 1	102	106	1 7 5	120	124	7 2 6	71	79
0 5 1	57	56	1 8 5	87	74	4 5 7	68	71
0 3 1	238	234	0 5 5	131	140	3 4 7	68	70
0 1 1	101	124	0 3 5	138	142	3 6 7	75	58
0 0 2	435	454	0 0 6	260	260	2 6 7	64	75
0 2 2	254	240	0 4 6	156	152	1 1 7	60	67
0 4 2	414	424	0 10 6	104	119	0 3 7	58	57
0 6 2	327	311	3 6 6	86	98	1 1 8	71	49
0 8 2	270	268	3 4 6	114	108	3 1 8	62	68
0 10 2	145	135	3 2 6	107	108	7 6 4	80	55
1 5 2	129	152	5 2 6	85	80	2 3 8	78	78

TABLEAU IV (suite)

tence, dans la maille élémentaire, de quatre chaînes d'atomes de bore C_1, C_2, C_3 et C_4 , qui se développent suivant l'axe c , et qui sont liées entre elles par des liaisons transversales de type $B_{15} - B_{10}$.

La nature du motif, qui se répète au sein des chaînes d'atomes de bore, a pu être précisée directement à partir d'une étude de la densité électronique^(*). On remarque que dans C_1 par exemple, les atomes B_2, B_4, B_6 et B_8 sont situés dans un plan parallèle au plan $(\bar{1}20)$, et que le cinquième atome B_{15} ne se trouve qu'à une distance de $0,11 \text{ \AA}$ de ce plan; de plus la direction $[110]$ se trouve proche de la normale à ce plan. A partir de ces considérations, il a semblé indiqué d'effectuer le changement d'axes définis par:

$$A = 2a + b \quad B = -a + b \quad \text{et } C = c$$

et de réaliser des sections de la densité électronique, suivant divers plans XOZ dans la direction OY du nouveau système d'axes. La figure 6 représente en projection sur le plan $(\bar{1}20)$ les sections de densité électronique effectuées en $Y = -0,167$ (traits pleins) et en $Y = -0,049$ (traits pointillés); la figure fait clairement apparaître que les motifs constituant la chaîne d'atomes de bore C_1 sont constitués de pyramides à base pentagonale.

Les figures 5 et 7 montrent que les motifs pyramidaux sont liés entre eux par une arête commune. Dans une même chaîne, par exemple C_1 , les bases des pyramides se trouvent dans un même plan vertical, formant un angle de $34^\circ 46'$ avec l'axe ox , et dont la trace sur xoy est $B_2 - B_4$; leurs sommets alternativement situés de part et d'autre de ce plan, se projettent en B_{11} et B_{12} sur xoy (figure 5).

Les chaînes à motifs pyramidaux, et les liaisons transversales qui les lient, engendrent un squelette tridimensionnel de bore comportant de larges tunnels, parallèles à l'axe c , dans lesquels se placent les atomes de magnésium.

(*) travail effectué en collaboration avec J.S.KASPER, General Electric Research and Development Center, Schenectady.

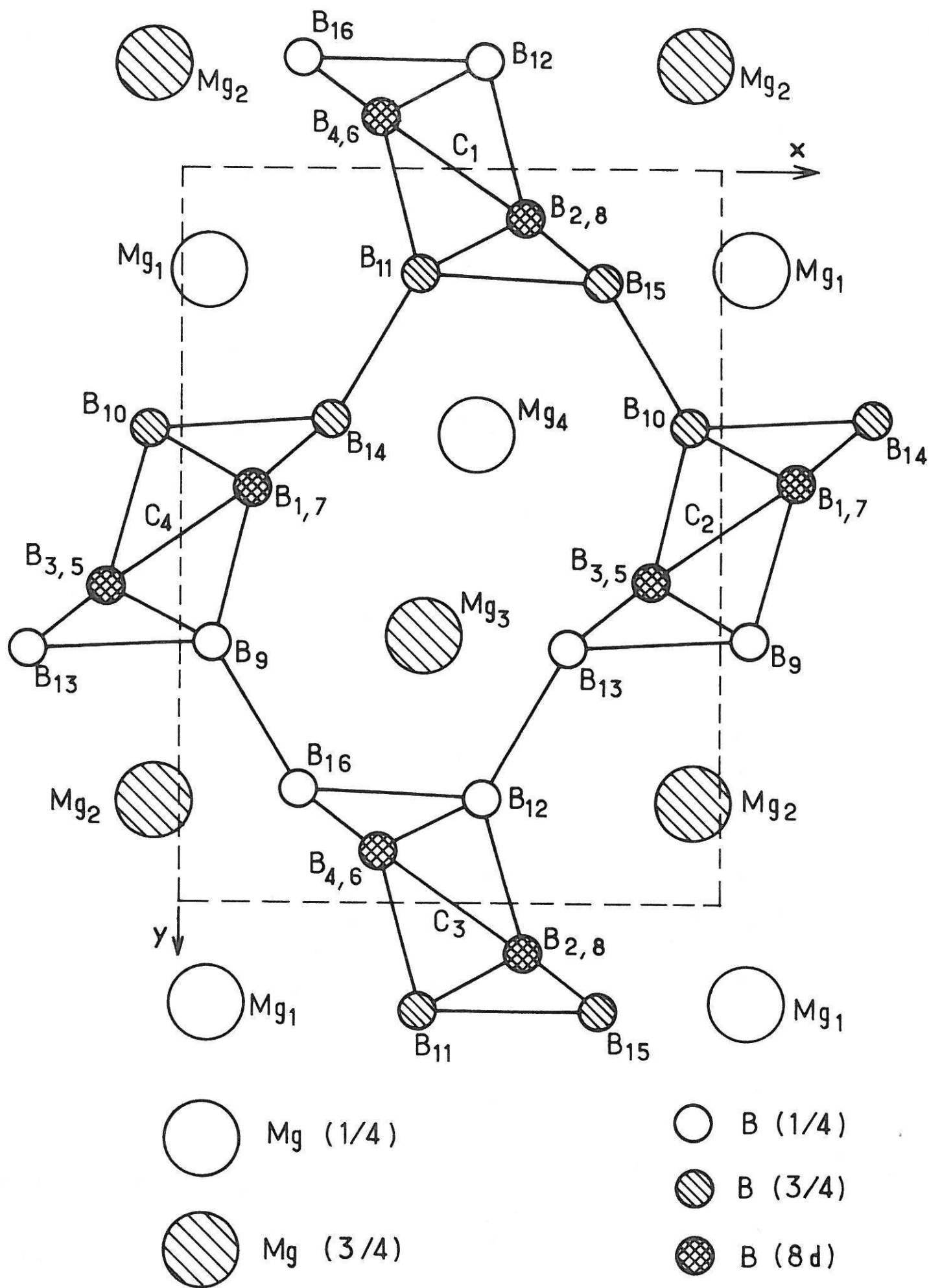


Fig. 5 - Projection de la structure MgB_4 sur xOy

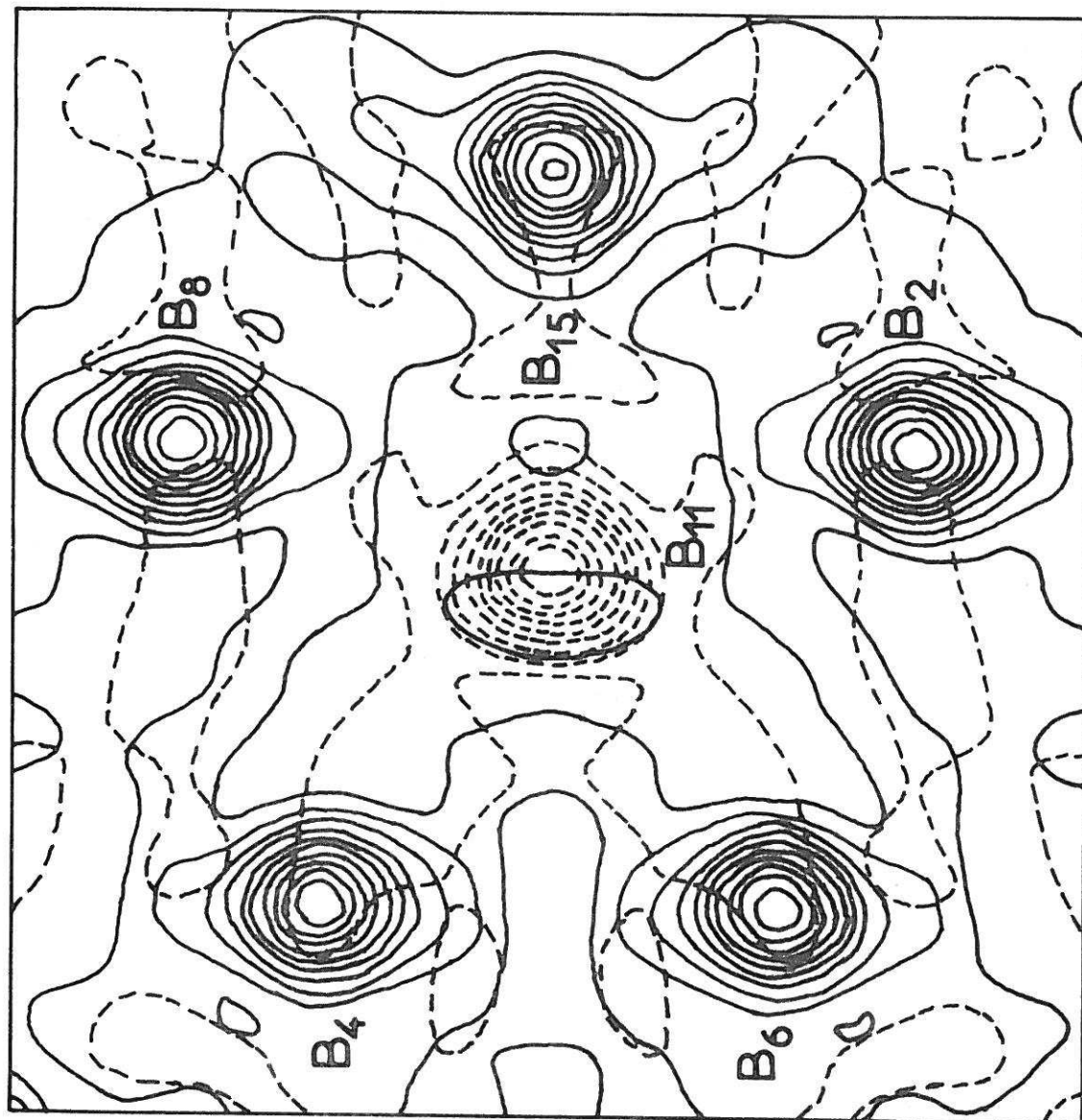


Fig.6 – MgB_4 – Projection sur (120) de la densité électronique d'un motif pyramidal

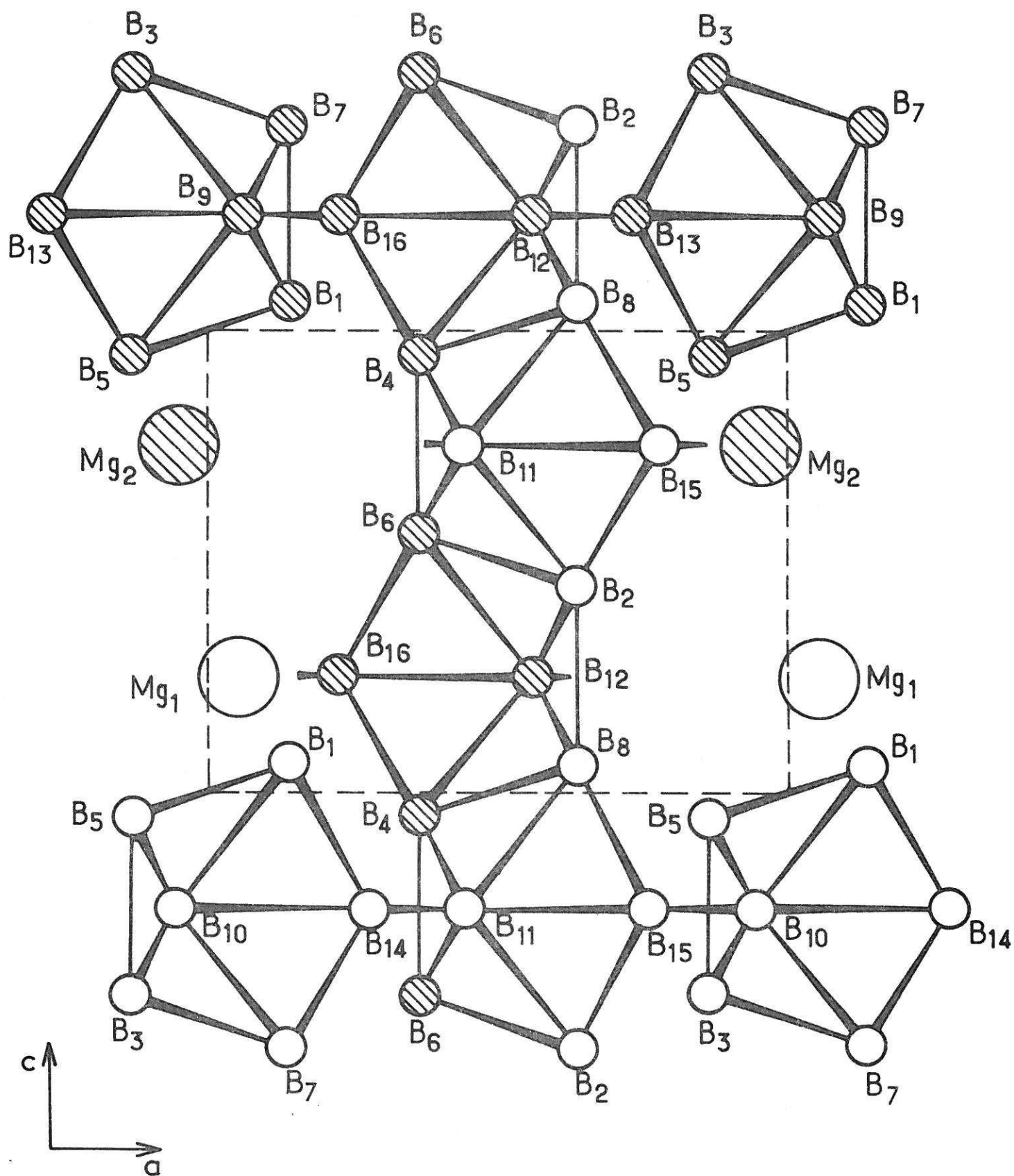


Fig.7 - Projection de la structure de MgB_4 sur x_0z

(cercles blancs : atomes en $y > 0$
cercles hachurés : atomes en $y < 0$)

Les atomes de magnésium forment eux-mêmes, au sein des tunnels, des chaînes qui se développent en zig-zag, suivant l'axe c (figures 5 et 7). La distance magnésium-magnésium est de $3,075 \text{ \AA}$ et l'angle entre deux maillons consécutifs est voisin de 90° ($92^\circ 06'$). On note d'ailleurs au Tableau I, l'importance du paramètre β_{33} des atomes insérés.

Les distances interatomiques rassemblées au Tableau V permettent de préciser la nature de l'environnement des atomes de bore, et de dégager le rôle des atomes métalliques dans la structure. Comme le montrent les figures 5 et 7, les atomes de bore présentent trois types d'environnement au sein des chaînes à motifs pyramidaux: 25% d'entre eux occupent les sommets des motifs et possèdent 6 voisins bore (B_{11}), 50% appartiennent aux arêtes communes à deux motifs et ont de ce fait seulement 5 voisins bore (B_2, B_4, B_6, B_8), 25% enfin participent à des liaisons latérales interchaînes et ne possèdent que 4 voisins bore (B_{15}). Si on affecte au bore un rayon atomique moyen de $0,88 \text{ \AA}$, et au magnésium un rayon de $1,60 \text{ \AA}$, la longueur d'une liaison bore-magnésium doit être de l'ordre de $2,48 \text{ \AA}$, 3 valeurs du Tableau V ($2,39-2,41-2,51 \text{ \AA}$) encadrent cette longueur, alors que les autres s'en écartent beaucoup trop sensiblement pour correspondre à des liaisons fortes. On en déduit que les atomes B_{15}, B_2, B_4, B_6 et B_8 qui possèdent moins de six voisins bore, complètent leur coordination grâce à des liaisons supplémentaires avec les atomes métalliques. L'atome de bore ne possédant que trois électrons périphériques, les réseaux tridimensionnels covalents de bore, dans lesquels les atomes de bore comportent une coordination élevée, sont généralement déficitaires en électrons. Il est donc raisonnable d'admettre ici - comme cela a été souvent souligné par ailleurs - , que l'existence de distances B - M particulièrement courtes reflètent un certain transfert électronique des atomes de magnésium vers les atomes de bore.

La figure 8 montre que les atomes de magnésium contribuent d'autant plus à assurer la stabilité de la structure, qu'ils forment de véritables ponts B - Mg - B interchaînes.

A	B	dist. (Å)
Mg ₄	Mg ₃	3,075
Mg ₄	Mg ₁	3,205
Mg ₄	B ₁₃	2,392
Mg ₄	B ₈	2,413
Mg ₄	B ₁	2,509
Mg ₄	B ₃	2,681
Mg ₄	B ₁₄	2,681
Mg ₄	B ₁₁	2,802
Mg ₄	B ₁₅	2,962
Mg ₄	B ₁₀	3,075

A	B	dist. (Å)
B ₆	B ₄	1,701
B ₈	B ₁₅	1,716
B ₈	B ₄	1,803
B ₁₁	B ₈	1,814
B ₁₁	B ₁₅	1,826
B ₁₁	B ₆	1,840
B ₁₁	B ₁₄	1,730

TABLEAU V - Distances interatomiques dans MgB₄

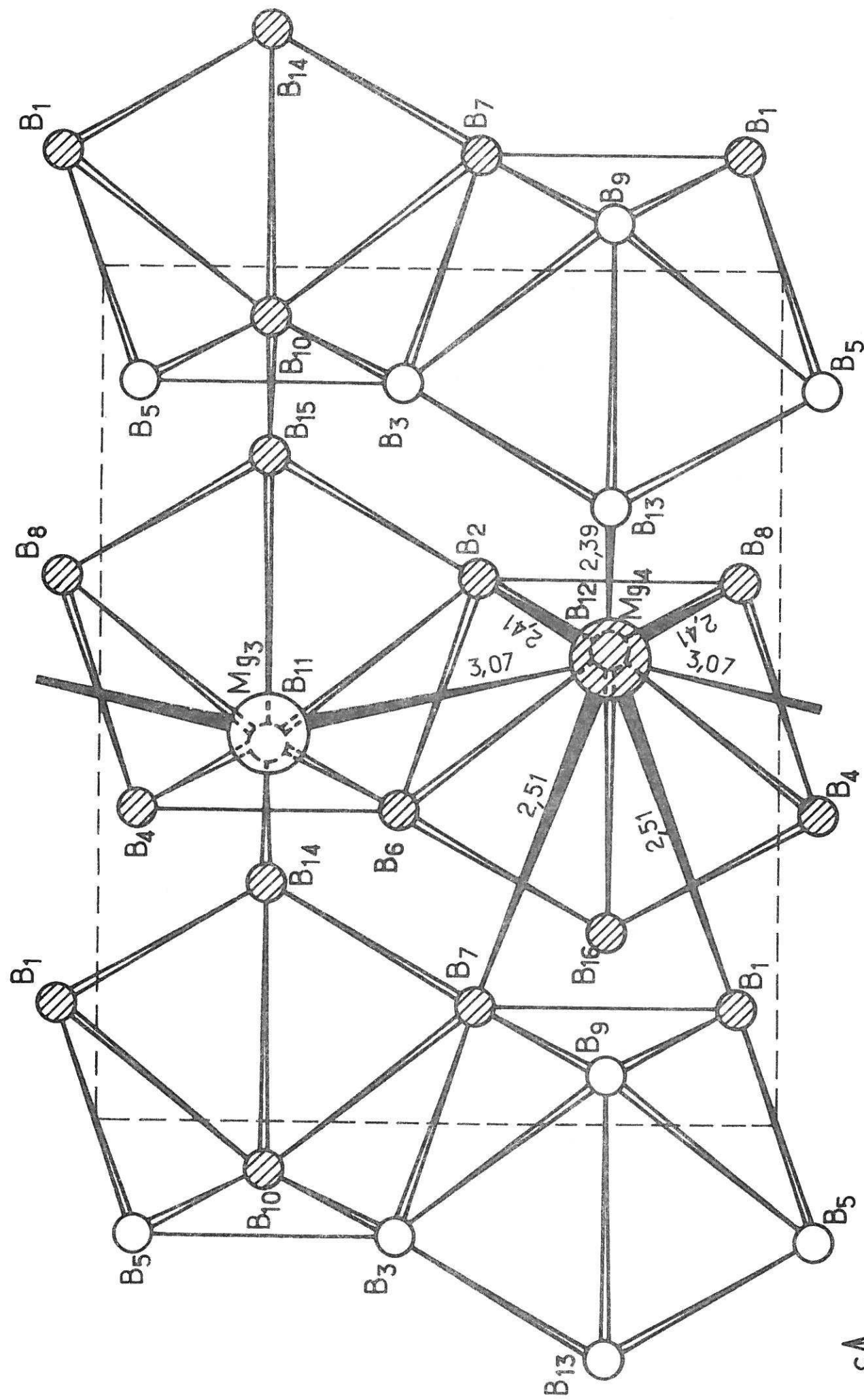


Fig. 8 – MgB_4 – Environnement du magnésium
(projection partielle sur le plan 020)

La figure 9 donne pour chacun des trois types d'environnement du bore, les liaisons échangées par l'atome de bore. La longueur moyenne d'une liaison B - B à l'intérieur du motif pyramidal est de 1,787 Å, alors qu'elle n'est que de 1,730 Å pour les liaisons interchaînes. La distance moyenne B - Mg - calculée en ne faisant intervenir que les 5 plus courtes liaisons - est de 2,446 Å et la distance Mg - Mg est de 3,075 Å.

Bien que la structure de MgB_4 diffère notablement de celle de MgB_2 (type AlB_2), il est toutefois intéressant de remarquer que les longueurs moyennes des divers types de liaisons dans le tétraborure, sont très voisines de celles observées dans le diborure ($\text{B} - \text{B} = 1,780 \text{ Å}$; $\text{B} - \text{Mg} = 2,503 \text{ Å}$ et $\text{Mg} - \text{Mg} = 3,083 \text{ Å}$) (20).

E - SPECTRE DEBYE-SCHERRER

Au Tableau VI sont donnés les spectres de poudre calculé et observé. Le spectre théorique a été calculé à partir des données obtenues dans le cas du groupe spatial Pnam; il est en assez bon accord avec celui rapporté par M. BARRET (10). Le diagramme est composé de raies fines qui attestent d'un bon état de cristallisation.

II - ETUDE DE QUELQUES PROPRIETES DU TETRABORURE DE MAGNESIUM

A - COMPORTEMENT DE MgB_4 SOUS PRESSION

N. E. FILONENKO et coll. signalaient récemment, la formation de microcristaux de borures de magnésium, lors de la synthèse du nitrure de bore cubique à haute température (1200-1900°C) et sous forte pression (40 à 70 kb), le magnésium jouant le rôle de catalyseur (14). Ils identifiaient ces cristaux à deux phases: MgB_2 et une phase plus riche en bore, à laquelle ils attribuaient la formule MgB_6 , par référence aux travaux de L. Ya. MARKOVSKII et coll. (phase A) (9).

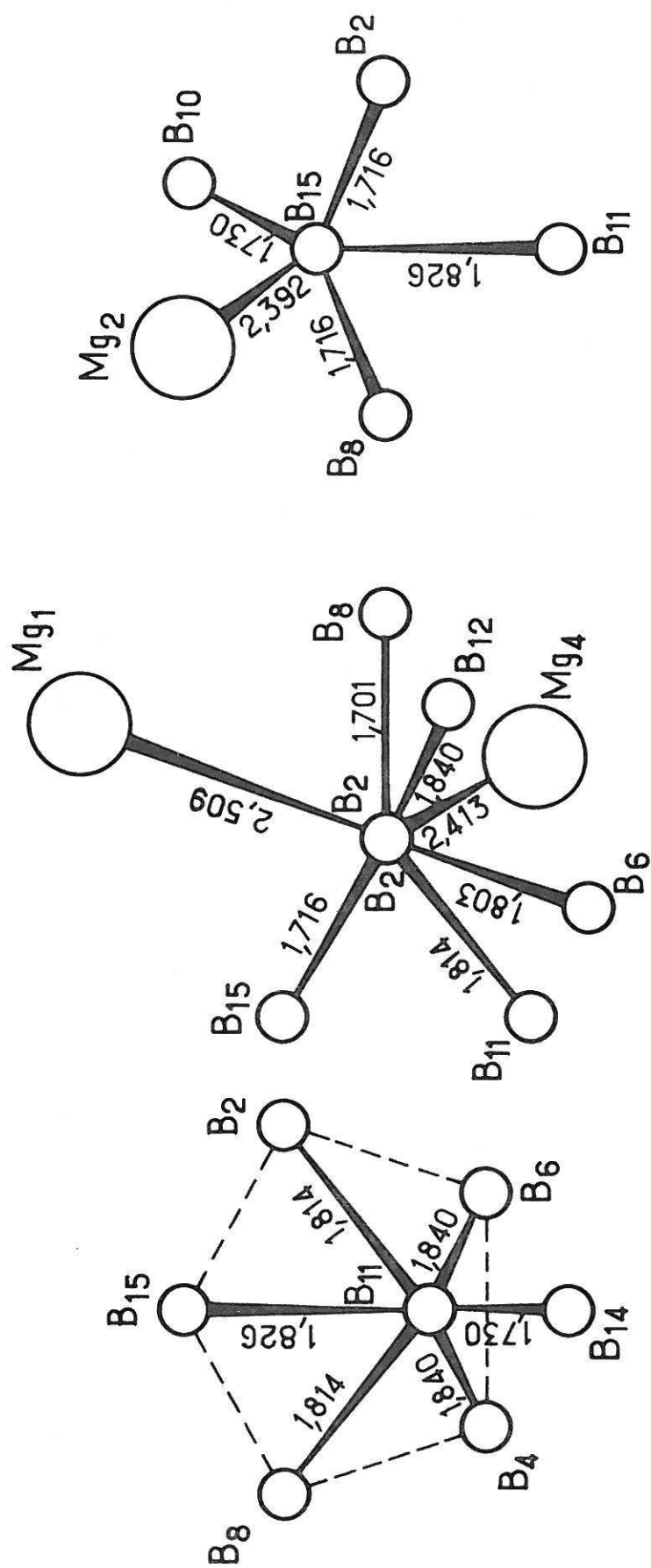


Fig. 9 – MgB_4 – Polyèdres de coordination du bore

MgB ₄				
h k l	d _A (calc)	d _A (obs)	I/I ₀ (calc)	I/I ₀ (obs)
0 1 1	3,809	3,801	7	7
0 2 0	3,736	3,733	1	2
1 1 1	3,124	3,121	4	4
1 2 0	3,084	3,087	5	8
2 0 0	2,732	2,738	13	13
2 1 0	2,565	2,561	9	9
1 2 1	2,530	2,530	100	100
2 0 1	2,325	2,324	43	43
1 3 0	2,266	2,263	16	15
2 1 1	2,220	2,218	26	25
0 0 2	2,214	2,202	19	19
0 3 1	2,170	2,168	9	9
1 3 1	2,017	2,014	11	10
1 1 2	1,978	1,971	23	23
0 2 2	1,904	1,897	7	6
0 4 0	1,868	1,866	17	19
2 3 0	1,840	1,840	9	9
1 2 2	1,798	1,793	4	3
3 1 0	1,769	1,773	5	} 7
1 4 0	1,767	1,766	2	
2 0 2	1,720	1,714	7	6
2 3 1	1,699	1,697	4	3
1 4 1	1,641	1,641	5	} 16
3 2 0	1,637	1,638	10	
1 3 2	1,583	1,577	4	4
2 4 0	1,542	1,540	4	4
3 2 1	1,535	1,535	13	14
2 4 1	1,456	1,455	8	8

TABLEAU VI - Spectre de poudre de MgB₄ (CoK α)
(seules les raies d'intensité relative supérieure à 1 ont été reportées)

M g B ₄				
h k l	d _A ^o (calc)	d _A (obs)	I/I ₀ (calc)	I/I ₀ (obs)
0 4 2	1,427	1,423	11	10
1 1 3	1,399	1,392	4	4
1 4 2	1,381	1,377	2	2
4 1 0	1,343	1,346	2	1
1 2 3	1,331	1,325	17	16
3 2 2	1,316	1,314	19	18
4 0 1	1,305	1,306	4	4
3 4 0	1,304	1,304	3	3
4 2 0	1,282	1,282	1	1
2 1 3	1,279	1,273	3	3
2 4 2	1,265	1,262	4	4
2 5 1	1,257	1,256	4	4
2 2 3	1,226	1,222	2	2
1 5 2	1,208	1,204	1	1
1 6 1	1,171	1,168	6	6
4 0 2	1,162	1,161	3	2
4 1 2	1,148	1,147	2	2
3 1 3	1,133	1,130	1	1
2 5 2	1,128	1,126	2	2
0 0 4	1,107	1,100	3	3
0 6 2	1,085	1,082	3	3
4 4 1	1,070	1,071	4	4
2 4 3	1,066	1,063	2	2
5 1 1	1,050	1,051	2	2
5 2 0	1,0489	1,0499	4	5
1 7 0	1,0476	1,0461	2	2
3 6 0	1,0280	1,0267	3	3
1 7 1	1,0195	1,0249	1	1
4 0 3	1,0025	1,0001	2	2

TABLEAU VI - (suite)

Le spectre DEBYE-SCHERRER des cristaux de la phase A présente, de toute évidence, une forte analogie avec celui de MgB_4 , comme en témoigne le Tableau VII. Toutefois, certaines raies du spectre publié par N.E. FILONENKO et coll. diffèrent notablement en intensité de celles que nous avons obtenues pour MgB_4 . Par ailleurs, le tétraborure de magnésium, préparé selon les méthodes décrites par M. BARRET, se présente sous la forme d'une poudre microcristalline de couleur anthracite, alors que les cristaux étudiés par les auteurs russes, qui résultaient de manipulations effectuées à haute température et sous forte pression, seraient vert clair. L'ensemble de ces remarques pouvait laisser supposer l'existence éventuelle d'une autre variété de MgB_4 stabilisée par l'effet de la pression.

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié le comportement de MgB_4 dans des conditions de température et de pression, compatibles avec l'équipement du Laboratoire.

Un échantillon de MgB_4 , placé dans une capsule protectrice en tantale, a été comprimé à 100 kb dans un appareil de type "Belt" et chauffé 30 minutes à des températures allant jusqu'à 850°C. Après avoir vérifié à la microsonde qu'il n'y avait pas eu de diffusion du tantale dans le borure, et que ce dernier répondait toujours à la formule MgB_4 , le produit a été broyé et soumis à l'analyse par diffraction X. L'étude du diffractogramme a montré qu'il n'y avait aucune modification ni dans la position, ni dans l'intensité des pics. Comme par ailleurs le produit avait conservé le même aspect, nous en avons conclu que MgB_4 était stable dans les conditions de température et de pression de la manipulation.

A la lumière de ces résultats, plusieurs hypothèses pouvaient être formulées.

Si les conditions de pression étaient, dans nos essais, compatibles avec celles permettant la synthèse du borazon en présence de catalyseurs, par contre la température était demeurée très inférieure aux valeurs rapportées par N.E. FILONENKO et coll. (1200 -

Nos Résultats		Phase A		Nos Résultats		Phase A	
I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
7	3,801	-	-	8	1,455	T T f	1,454
-	-	M F	3,75	11	1,423	M F	1,430
2	3,733	-	-	4	1,392	T f	1,400
-	-	M	3,32	2	1,377	-	-
4	3,121	-	-	1	1,346	F	1,341
8	3,087	f	3,06	16	1,325	-	-
13	2,738	F	2,75	18	1,314	-	-
9	2,561	-	-	4	1,306	f	1,307
-	-	M F	2,54	4	1,304	-	-
100	2,530	-	-	-	-	Mf	1,296
43	2,324	T T f	2,32	1	1,282	-	-
16	2,263	-	-	3	1,273	F	1,274
25	2,218	T F	2,21	4	1,262	-	-
19	2,202	-	-	4	1,256	T T T f	1,254
9	2,168	T f	2,15	2	1,222	-	-
-	-	F	2,07	-	-	T T T f	1,214
10	2,014	-	-	1	1,204	T T T f	1,200
23	1,971	T T Tf	1,979	7	1,168	Mf	1,168
6	1,897	T T Tf	1,892	2	1,161	Tf	1,158
19	1,866	-	-	2	1,147	-	-
9	1,840	M	1,835	-	-	T T T f	1,140
3	1,793	-	-	1	1,130	-	-
7 (	1,773	)	-	2	1,126	-	-
7 (	1,766	) M	1,768	-	-	f	1,118
-	-	M	1,727	3	1,100	M	1,104
6	1,714	-	-	-	-	M F	1,090
3	1,697	-	-	3	1,082	-	-
-	-	f	1,670	4	1,071	T f	1,069
16 (	1,641	)	-	2	1,063	-	-
16 (	1,638	) M	1,641	2	1,051	-	-
4	1,577	T T Tf	1,576	5	1,0499	-	-
4	1,540	-	-	2	1,0461	-	-
14	1,535	T T Tf	1,530	-	-	M	1,035
				3	1,0267	-	-
				1	1,0249	M F	1,021
				2	1,0001	M F	1,001

TABLEAU VII - Comparaison du spectre de poudre de MgB₄
avec celui de la phase A de N.E. Filonenko
et coll. (14).

1900°C), ou par R. C. DEVRIES et J. F. FLEISCHER (figure 10) (14, 21). Il n'est pas impossible, d'autre part, que la phase signalée par les auteurs russes, nécessite pour se former la présence d'azote; elle ne serait alors qu'un boronitride de magnésium. Il n'est pas exclu, enfin, que le spectre publié par N. E. FILONENKO et coll. puisse être celui d'un mélange de phases.

Il semble donc que MgB_4 soit stable dans un domaine relativement large de température et de pression.

B - COMPORTEMENT ELECTRIQUE

Des mesures de conductance électrique $1/R$ ont été effectuées entre 77 et 620 K. Comme nous ne disposions pas de monocristaux de taille compatible avec une étude de conductivité, les mesures ont été faites sur un échantillon de poudre comprimée à 500° C, sous 70kb. La forme de l'échantillon ne correspondant pas à un parallélépipède régulier, nous n'avons pu déduire la conductivité électrique des mesures de conductance.

La figure 11 donne la variation du logarithme de la conductance $1/R$ en fonction de l'inverse de la température. Cette courbe fait apparaître deux domaines de conduction, et est caractéristique d'un semi-conducteur lacunaire ou dopé. Le domaine de conduction intrinsèque semble être atteint vers 360 K. La largeur de la bande interdite qui lui correspond: $E_g = 0,73$ eV, a été calculée d'après la formule:

$$\text{Log } \frac{1}{R} = - \frac{E_g}{2kt} + \text{constante}$$

Il apparaît donc que MgB_4 a un comportement de semi-conducteur, comme cela semble être d'ailleurs le cas pour la plupart des borures d'éléments possédant 2 électrons périphériques, quelle que soit la structure cristalline.

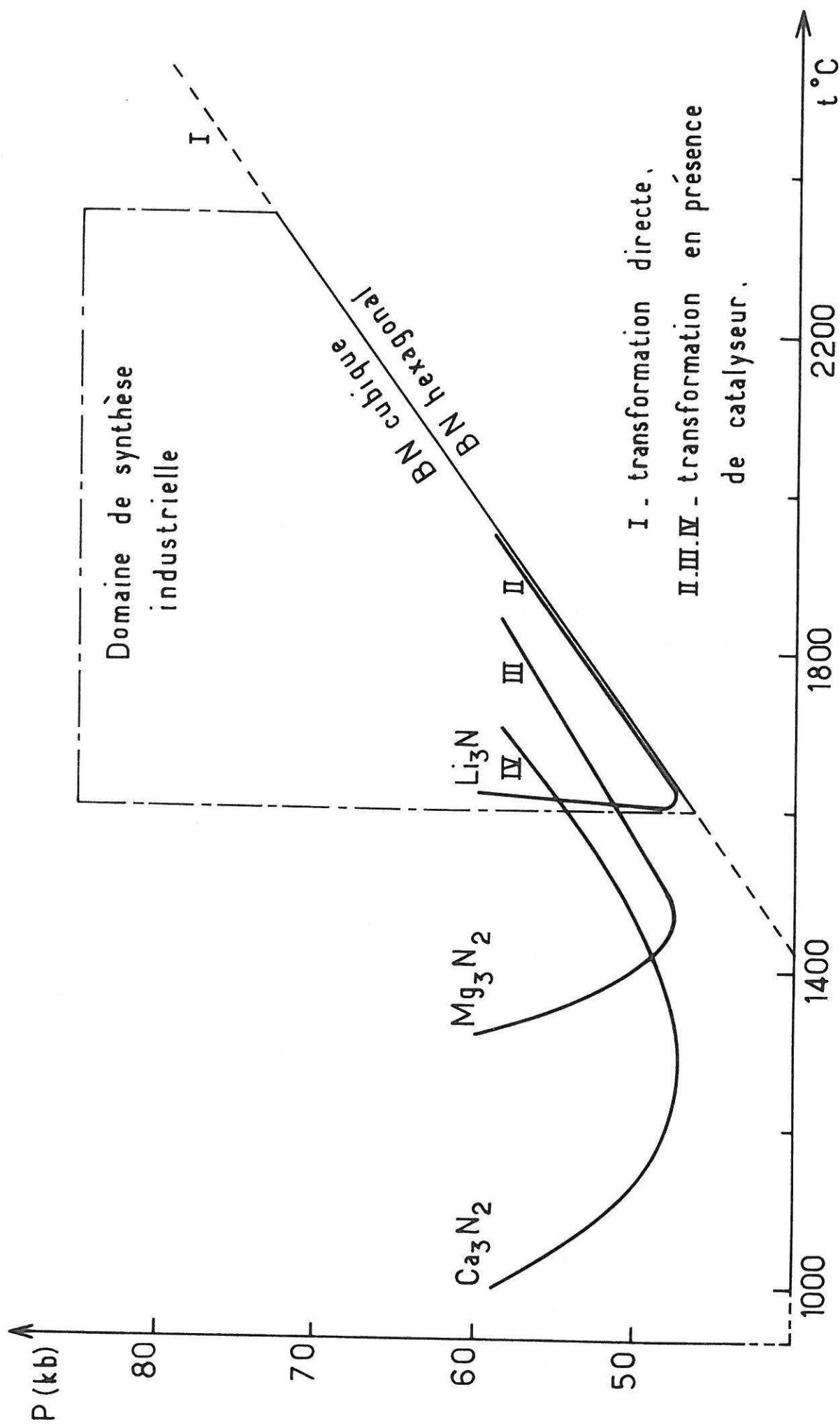


Fig.10 - Domaines de stabilité du borazon pour divers catalyseurs
d'après R.C. De Vries et J.F. Fleischer (26)

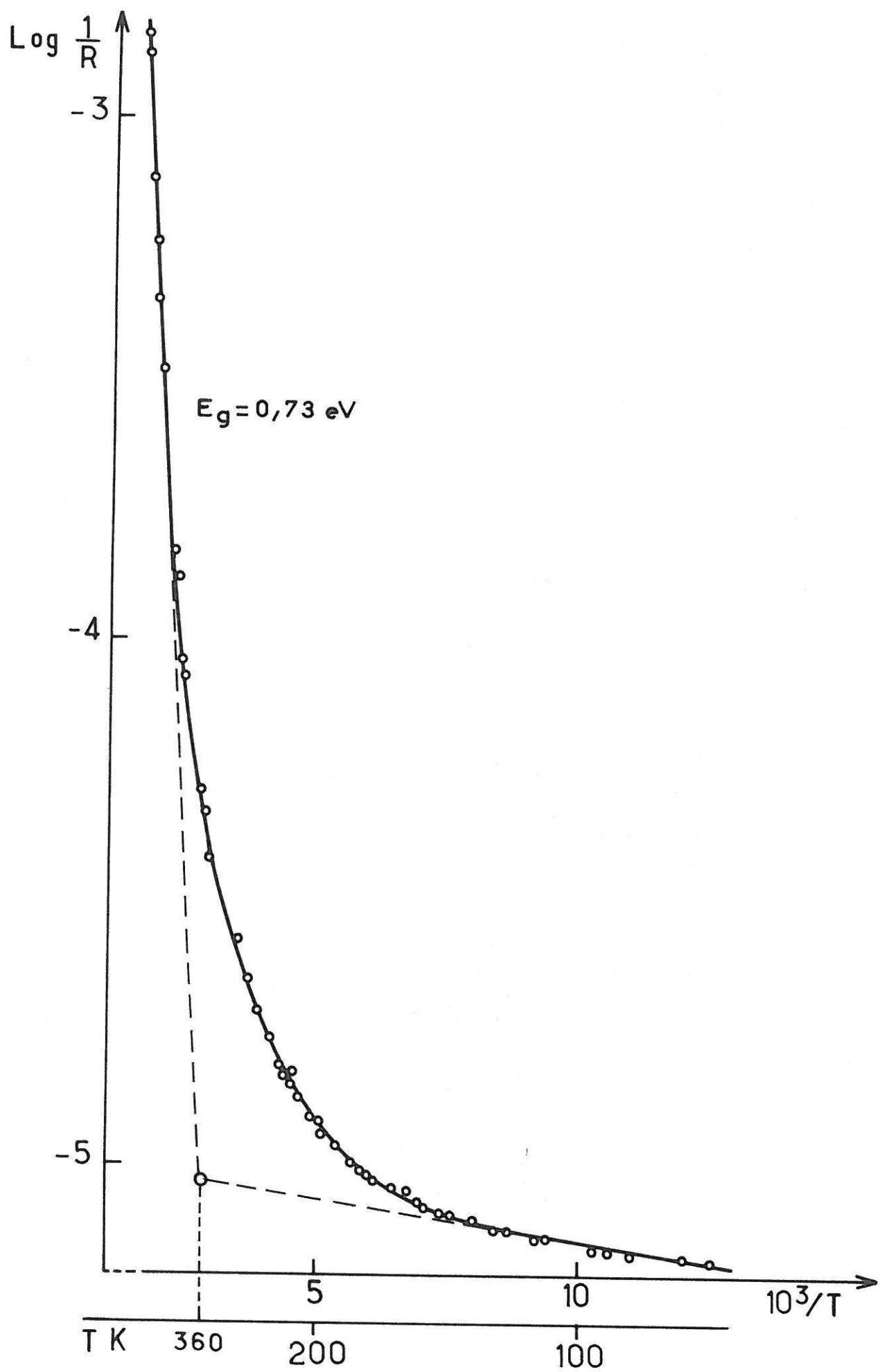


Fig. 11 - Comportement électrique de MgB_4

III - CONCLUSIONS

En établissant la structure cristalline de MgB_4 , nous avons confirmé par là même définitivement sa formule qui demeurerait jusqu'ici le sujet de controverses.

Le trait le plus original de la structure de MgB_4 est sans aucun doute le fait qu'elle repose sur la présence de chaînes d'atomes de bore constituées de motifs pyramidaux à base pentagonale. Cette configuration pyramidale, qui présente un pseudo axe de symétrie d'ordre 5 est assez commune pour les borures très riches en bore et pour le bore lui-même, mais n'avait jamais été signalée dans un borure aussi riche en métal que MgB_4 .

Chapitre III

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE GENERALE DES TETRABORURES

On ne connaît en dehors des phases MB_4 , pour lesquelles $M = Y, Ln, Th, U, Pu$, qu'un nombre très limité de tétraborures. En effet, seuls ont été signalés les composés du calcium, du magnésium, du chrome, du manganèse, du molybdène et du tungstène (22,13).

Il convient toutefois de noter, que l'existence de CaB_4 annoncée par R.W. JOHNSON et A.H. DAANE, n'a pu être confirmée à la suite de recherches effectuées au Laboratoire sur le système bore-calcium (23). Par ailleurs, les composés du molybdène et du tungstène initialement formulés MB_4 par A. CHRETIEN et J. HELGORSKY, ne seraient en fait, selon T. LUNDSTRÖM et I. ROSENBERG, que des phases non - stoechiométriques de formule $M_{1-x}B_3$ (avec x voisin de 0,20), dont la structure dériverait de celle des diborures de type AlB_2 (24,25).

Compte tenu des remarques précédentes, les tétraborures qui ont été l'objet d'une étude structurale approfondie peuvent être classés en deux familles distinctes:

- les tétraborures MB_4 de type ThB_4 ($M = Y, Ln, Th, U, Pu$),
- les tétraborures de chrome et de manganèse.

MgB_4 n'appartenant ni à l'une ni à l'autre de ces deux familles, il nous a semblé utile de rappeler les grandes lignes des structures types ThB_4 et CrB_4 , puis de procéder à une comparaison structurale avec MgB_4 tant à partir du motif du sous-réseau bore, que du rayon R_M° de l'atome inséré et de la taille du site occupé par le métal.

I - STRUCTURE TYPE ThB₄

Si on excepte le cas de l'euporium, les lanthanides et les actinides forment tous un tétraborure quadratique de type ThB₄. Cette famille comprend les tétraborures les plus importants sur le plan des applications, puisqu'un certain nombre d'entre eux (YB₄, GdB₄, TbB₄, DyB₄, HoB₄, ErB₄ et ThB₄) sont à la fois des réfractaires très stables à haute température et de bons conducteurs électriques, comme l'ont montré récemment J. ETOURNEAU et coll. (26).

Plusieurs publications ont été consacrées à la structure cristalline des tétraborures quadratiques. Dès 1949, F. BERTAUT et P. BLUM, à la suite d'une étude sur monocristal, proposaient pour UB₄ le groupe spatial $D_{4h}^5 - P_{4/mbm}$ et les paramètres: $a=7,080 \text{ \AA}$ et $c=3,978 \text{ \AA}$. Ces auteurs fixaient la position des atomes métalliques dans la maille élémentaire, sans toutefois donner celles des atomes de bore (27).

C'est à A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON que revient le mérite d'avoir établi un modèle complet de la structure cristalline puisqu'ils confirmèrent sur un monocristal de ThB₄ les résultats des auteurs précédents, et décriront de plus, pour la première fois, la nature du réseau tridimensionnel des atomes de bore, qui est la caractéristique essentielle de ce type structural (28).

En raison de la très forte différence de numéro atomique entre le bore ($Z = 5$) et les actinides ($Z \geq 90$), les études effectuées par diffraction X sur des monocristaux de UB₄ et de ThB₄, aboutissaient nécessairement à une localisation imprécise des atomes de bore, et laissaient planer un doute sur la description de la structure. Pour pallier cet inconvénient, deux études plus récentes ont été réalisées sur des monocristaux de YB₄ (l'yttrium est en effet l'élément le plus léger formant un tétraborure quadratique): celle de B. POST et coll., qui confirmerait la description de A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON, mais n'a toujours pas été publiée, et celle de R.F. GIESE et coll. qui conduirait à un modèle très différent (29, 30).

Nous décrirons le modèle de A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON qui donne la description de la structure la plus satisfaisante, et semble le plus généralement accepté, en indiquant par ailleurs les grandes lignes de celui de R.F. GIESE et coll. (28,30).

A - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE
SELON LE MODELE DE A. ZALKIN et D.H.
TEMPLETON:

Les borures de type ThB_4 cristallisent dans le système quadratique avec le groupe spatial $D_{4h}^{54} - P_{4/mbm}$; la maille élémentaire contient 4 motifs MB_4 . Les positions atomiques des divers atomes sont données au Tableau VIII.

La structure est représentée à la figure 12a, en projection sur le plan xoy, à partir des données les plus récentes relatives au composé de l'yttrium.

La structure peut être décrite soit à partir du sous-réseau des atomes de bore, soit à partir de celui des atomes métalliques. On peut en effet considérer dans le premier cas, la structure comme formée de chaînes d'octaèdres de bore B_6 , se développant suivant l'axe c et centrées en $(x = 0, y = 0)$ et $(x = 1/2, y = 1/2)$.

Atomes	Positions	Coordonnées
4M	4(g)	$\pm (u, 1/2+u, 0)$ et $\pm (1/2-u, u, 0)$
4B _I	4(e)	$\pm (0, 0, v)$ et $\pm (1/2, 1/2, v)$
4B _{II}	4(h)	$\pm (w, 1/2+w, 1/2)$ et $\pm (1/2-w, w, 1/2)$
8b _{III}	8(j)	$\pm (x, y, 1/2)$, $\pm (1/2+x, 1/2-y, 1/2)$, $\pm (\bar{y}, x, 1/2)$ et $\pm (1/2+y, 1/2+x, 1/2)$

TABLEAU VIII - Coordonnées réduites des atomes dans la structure type ThB_4 (avec $u = 0,3183$; $v = 0,200$; $w = 0,086$; $x = 0,173$; $y = 0,083$ dans le cas de YB_4 (30)).

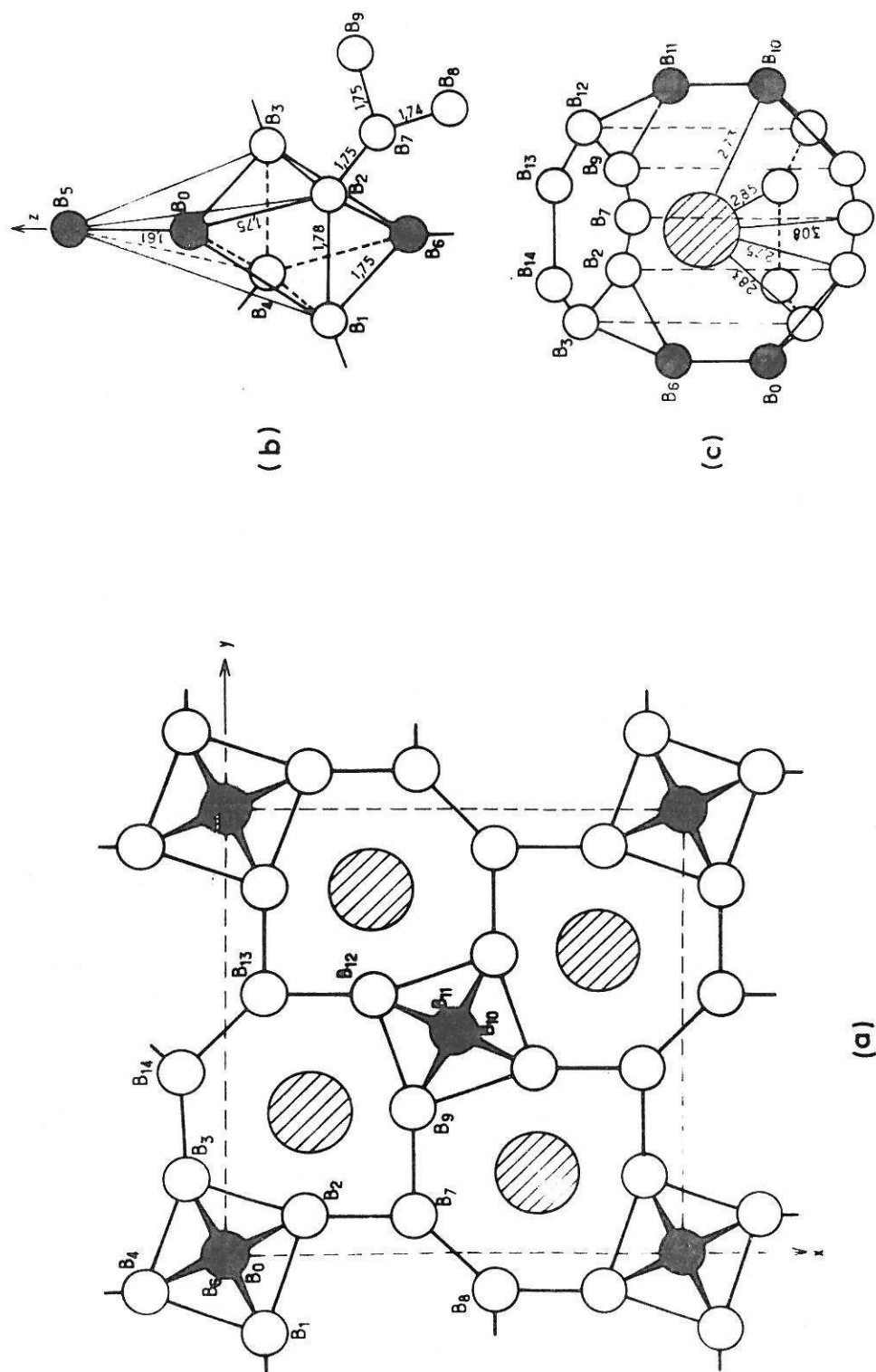


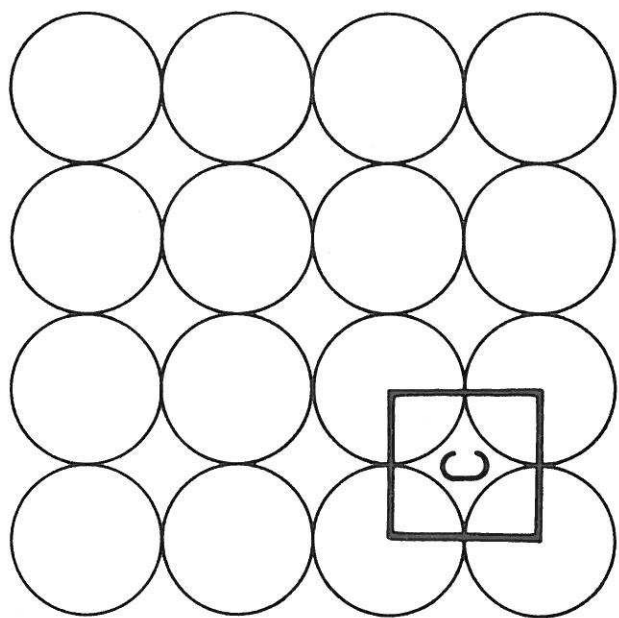
Fig.12 _ Structure de type ThB_4 (figure établie d'après les données de R.F.GIESE et col. pour YB_4)

Des chaînons formés de deux atomes de bore (B_7 - B_8 par exemple) assurent les liaisons latérales interchaînes, et contribuent à engendrer un réseau tridimensionnel d'atomes de bore, dans les lacunes duquel se trouvent les atomes métalliques. Cette première description a le mérite de mettre l'accent sur le caractère covalent et rigide du squelette formé par les atomes de bore.

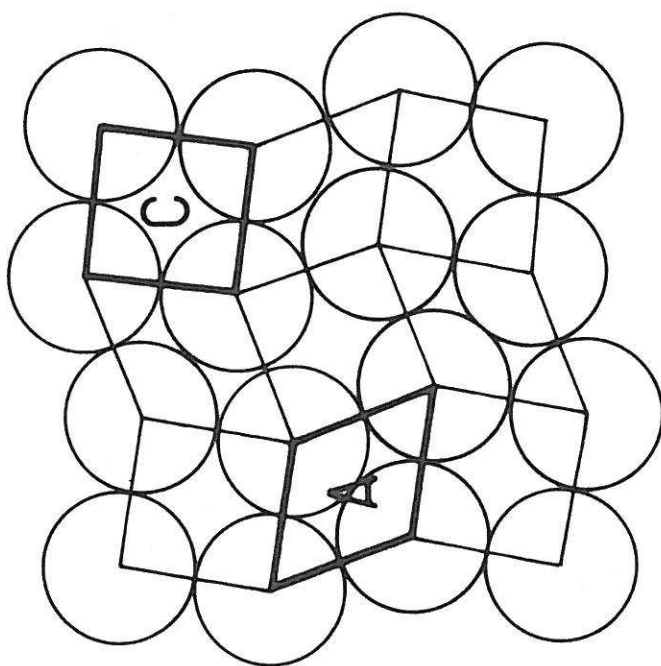
La structure peut également être regardée comme résultant d'un empilement suivant c de plans d'atomes métalliques, dans lesquels la coordinence est de cinq (figure 13b). La compacité de ces plans apparaît comme intermédiaire entre celles des plans d'atomes métalliques dans les diborures (plan compact, coordinence 6) et dans les hexaborures (coordinence 4) (figure 13 a et c). L'empilement de ces plans suivant l'axe c , engendre, dans le cas des tétraborures, l'existence en nombre égal de cavités prismatiques, dans lesquelles se logent les paires d'atomes de bore B_2 , comme dans le cas du sous-réseau des diborures, et de cavités cubiques, plus volumineuses, dans lesquelles se situent les octaèdres B_6 , comme dans celui des hexaborures de type CaB_6 (figure 13). La structure idéalisée des tétraborures peut donc être considérée comme résultant de la condensation, au sein d'un même réseau, d'un nombre égal de sous-mailles cubiques, de type CaB_6 , et de sous-mailles hexagonales, de type AlB_2 (figure 14).

Au sein du sous-réseau de bore, les atomes possèdent deux types d'environnement, comme le laissait prévoir la description précédente: 75% d'entre eux (B_0 à B_6 par exemple), appartenant aux octaèdres, possèdent 5 voisins bore, alors que les autres (B_7 et B_8 par exemple), constituant les chaînons biatomiques, n'en possèdent que 3 (figure 12b).

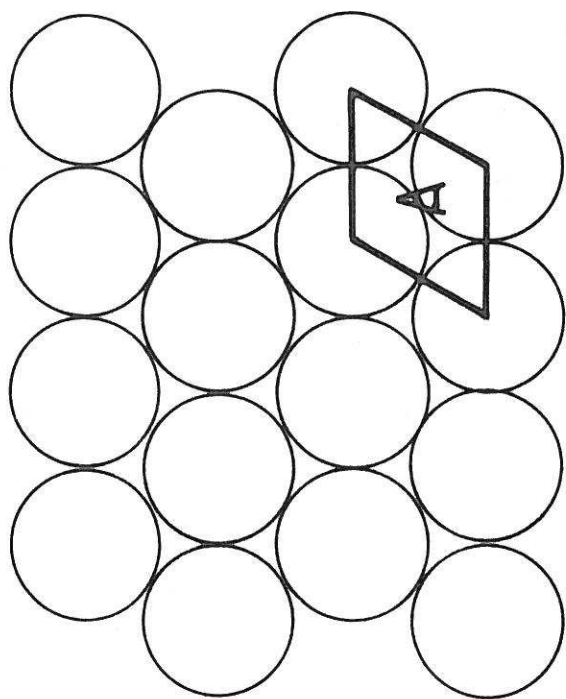
Les atomes métalliques - qui seraient ionisés sous la forme de cations Ln^{3+} dans le cas des terres rares - occupent le centre d'une cage d'atomes de bore, dans laquelle ils ont 16 voisins bore à courte distance, et deux autres voisins bore plus éloignés (respectivement 2,73 à 2,85 Å et 3,08 Å dans le cas de l'yttrium) (figure 12c).



(c)



(b)



(a)

Fig.13 – Nature des plans d'atomes métalliques a) AlB_2 b) ThB_4 c) CaB_6

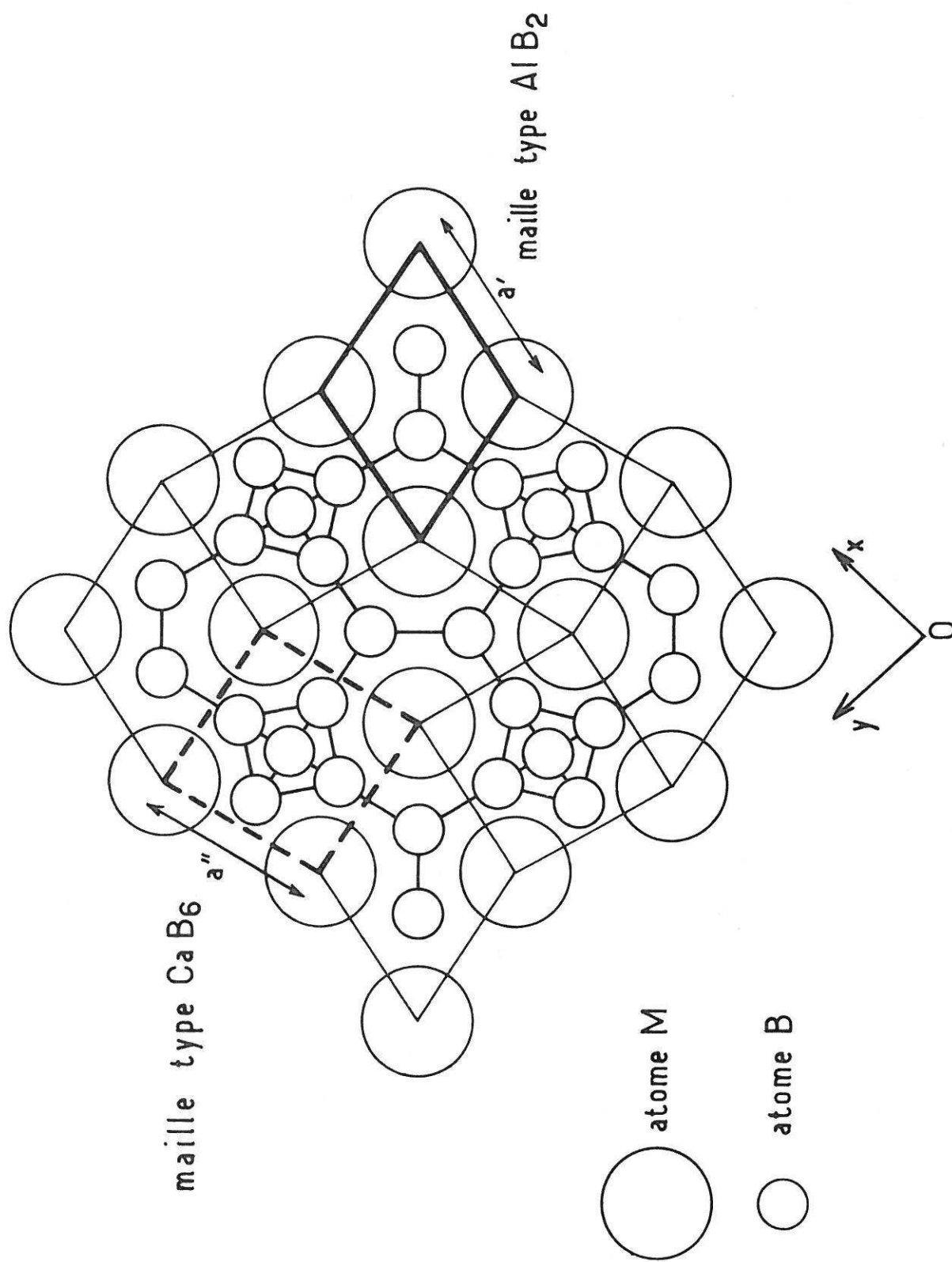


Fig.14 _ Projection sur xOy de la structure cristalline de type ThB_4

B - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE SELON LE MODELE DE R.F. GIESE ET COLL.

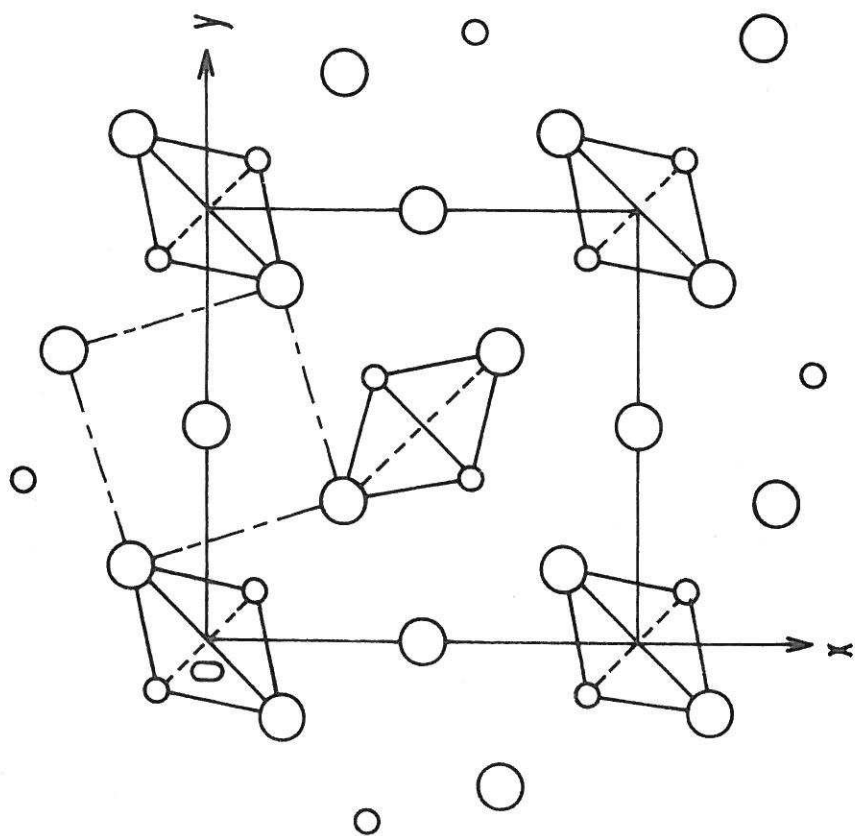
R.F. GIESE et coll. donnent une toute autre description de la structure cristalline des tétraborures, qui n'a cependant pas encore été confirmée. Ces auteurs sembleraient avoir établi, à la suite d'une étude d'un monocristal de YB_4 , que dans un octaèdre B_6 , les atomes B_1 à B_4 n'occuperaient que très partiellement les sites disponibles, alors qu'au contraire les atomes B_7 et B_8 occuperaient complètement leurs positions (figure 12 a). Sur la base de cette constatation, les auteurs rejettent l'idée du réseau tridimensionnel d'atomes de bore de A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON, et proposent une description de la structure à partir d'un réseau de tétraèdres M_2B_2 (28, 30).

Dans le modèle de R.F. GIESE et coll., la structure des tétraborures peut être regardée comme un empilement de tétraèdres M_2B_2 - analogues à ceux qui caractérisent le borure V_3B_2 -, dans les lacunes duquel se situeraient des chaînes d'octaèdres B_6 parallèles à l'axe c (figure 15). Ce modèle, qui n'a toutefois pas été confirmé, donne une description moins satisfaisante de la structure, puisqu'il nie, en particulier, l'existence d'un squelette tridimensionnel d'atomes de bore, qui est pourtant un trait caractéristique de tous les borures riches en bore.

C - STRUCTURE ELECTRONIQUE DES TETRABORURES DE TYPE ThB_4 .

W.N. LIPSCOMB et D. BRITTON ont étudié la structure électronique des tétraborures quadratiques sur la base de la description donnée par A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON. Ces auteurs fondent leur calcul sur le fait que 2 octaèdres B_6 et 4 atomes de bore (engagés dans des paires B_2), appartiennent en propre à la maille élémentaire (31).

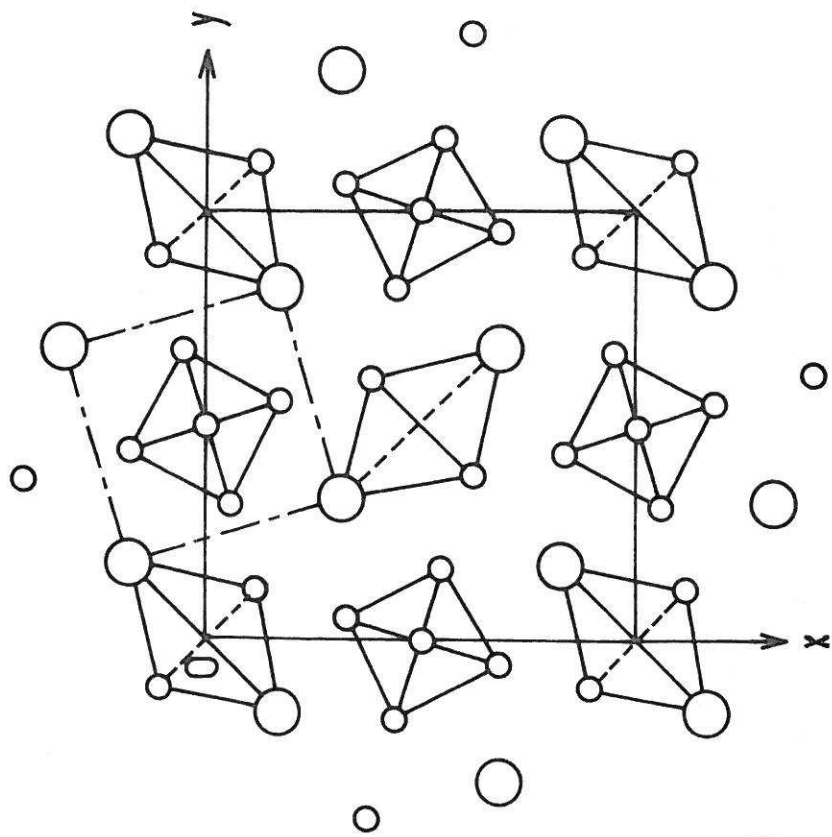
Des travaux antérieurs, dus notamment à W.H. EBERHARDT et coll. et à H.C. LONGUET-HIGGINS et M. de V. ROBERTS, ayant établi qu'un octaèdre B_6 requerrait 14 électrons pour ses liaisons internes, et 6 électrons pour ses liaisons externes, on en conclue que



(a) V_3B_2

○ Atomes M (V ou Y)

○ Atomes B



(b) YB_4

Fig.15 – Projection sur xOy des structures V_3B_2 et YB_4 selon
R.F. Giese et coll. (13)

40 électrons seront engagés dans les liaisons contractées par les 2 octaèdres contenus dans la maille élémentaire (32,33).

Les atomes de bore restants, hybridés sp^2 , formeraient entre eux des liaisons de type éthylénique $B = B$, qui consomment deux électrons par atome. Ils sont liés, d'autre part, aux octaèdres voisins par des liaisons simples, qui nécessitent 2 électrons par atome. Les atomes de bore engagés dans les paires B_2 mettent donc en jeu 16 électrons par maille élémentaire.

La stabilité électronique du réseau de bore suppose par conséquent la présence de 56 électrons par maille élémentaire. Comme les électrons $2s^2 p^1$ des 16 atomes de bore n'apportent que 48 électrons, W. N. LIPSCOMB et D. BRITTON concluent qu'un transfert d'au moins 8 électrons - soit deux électrons par atome métallique -, doit se faire du sous-réseau métallique vers celui des atomes de bore (31). Cette hypothèse est en accord avec les propriétés métalliques des tétraborures des terres rares et des actinides, pour lesquels l'atome inséré possède respectivement 3 et 4 électrons périphériques; elle laisse prévoir d'autre part que, s'il existait un tétraborure de ce type correspondant à un élément au degré d'oxydation +II, celui-ci aurait un comportement isolant ou semi-conducteur.

II - STRUCTURE TYPE CrB_4

La structure de CrB_4 a été établie par S. ANDERSSON et T. LUNDSTRÖM à partir des données recueillies sur diffractogramme de poudre. S. ANDERSSON et J. O. CARLSSON ont ensuite déterminé suivant la même technique celle de MnB_4 (34,35).

Nous décrirons brièvement la structure cristalline de CrB_4 , celle de MnB_4 n'étant en fait, qu'une distorsion de la première.

La maille élémentaire de CrB_4 est orthorhombique, et possède les symétries du groupe d'espace I_{mmm} ; elle contient deux mo-

tifs CrB_4 et a pour paramètres:

$$a = 4,744 \text{ \AA}; \quad b = 5,477 \text{ \AA}; \quad c = 2,866 \text{ \AA}.$$

Les atomes de chrome sont localisés en position 2 (a) et ceux de bore en position 8(n).

Contrairement aux tétraborures de type ThB_4 , où se retrouvaient les motifs B_2 et B_6 des structures de types AlB_2 et CaB_6 , le tétraborure de chrome possède un motif structural qui lui est propre. Le trait caractéristique de la structure est en effet l'existence de motifs pseudo carrés B_4 , parallèles au plan xoy, et alternant deux à deux dans des plans de cote 0 et $1/2$. La figure 16a représente une projection de la structure sur le plan xoy.

Les motifs B_4 sont liés entre eux par des liaisons B - B de $1,911 \text{ \AA}$, qui engendrent un squelette tridimensionnel d'atomes de bore. Dans le réseau ainsi formé, se développent des tunnels de direction c, et de section octogonale, à l'intérieur desquels s'alignent les atomes de chrome ($\text{Cr} - \text{Cr} = 2,866 \text{ \AA}$).

Le polyèdre de coordination du bore, au sein du sous-réseau de bore, est un tétraèdre déformé (figure 16b).

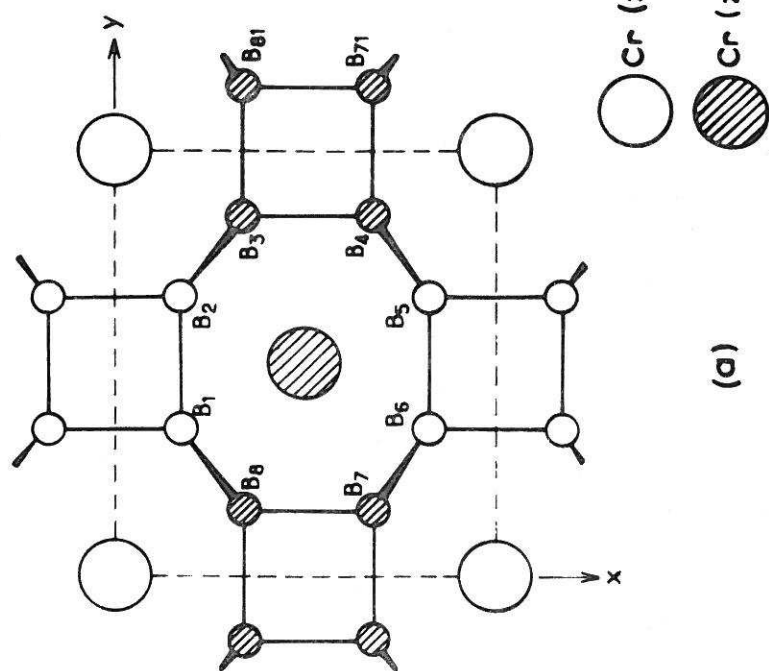
Le chrome - pour lequel aucune mesure physique n'est encore venue préciser l'état d'ionisation - possède 4 voisins bore à $2,067 \text{ \AA}$, 8 autres voisins bore à $2,268 \text{ \AA}$ et deux voisins Cr à $2,866 \text{ \AA}$ (figure 16b)

III - MgB_4 ET LES AUTRES TETRABORURES

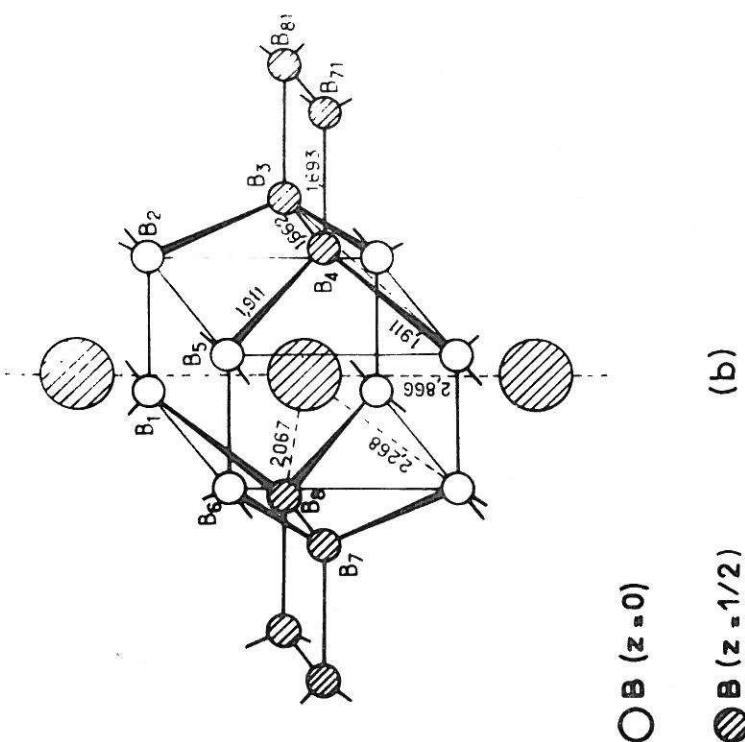
A - COMPARAISON A PARTIR DU MOTIF STRUCTURAL

Contrairement aux diborures, tous les tétraborures possèdent un réseau tridimensionnel de bore construit à partir d'un motif structural spécifique.

Les caractères structuraux des trois types de tétraborures



(a)



(b)

Fig .16_ Structure type CrB_4

actuellement connus ont été rassemblés au Tableau IX.

Il apparaît immédiatement, que les tétraborures présentent d'assez grandes différences sur le plan cristallochimique, ce qu'explique leur situation intermédiaire entre d'une part les borures riches en bore et la grande variété des sous-réseaux de bore qui les caractérisent, et d'autre part les borures plus riches en métal.

La complexité du motif structural, et parallèlement la coordination du bore dans son sous-réseau, croissent de CrB_4 à MgB_4 . C'est ainsi que dans CrB_4 , le motif B_4 est fortement individualisé, puisque les liaisons B-B internes au motif sont beaucoup plus courtes (1,67 Å), donc plus fortes que les liaisons externes (1,91 Å). Parallèlement, la coordination du bore est uniforme et égale à 4 dans le sous-réseau bore. Dans MgB_4 au contraire, les motifs pyramidaux B_6 , partiellement condensés, forment des chaînes par mise en commun directe d'une arête ce qui préfigure déjà les polyèdres icosaédriques complexes des borures plus riches en bore. La condensation des motifs dans MgB_4 s'accompagne d'une forte élévation de la coordination des atomes de bore dans leur sous-réseau: coordination 4 pour 25% seulement des atomes de bore, coordination 5 et 6 pour 50 et 25% d'entre eux respectivement. Le cas des tétraborures de type ThB_4 apparaît comme intermédiaire, puisque les motifs octaédriques B_6 qui les caractérisent, forment bien des chaînes, sans toutefois qu'il y ait condensation; de plus, les liaisons interchaînes supposent la présence d'atomes de bore isolés. La coordination des atomes de bore au sein de leur sous-réseau (75% en coordination 5 et 25% en coordination 3), est intermédiaire entre celles rencontrées dans les sous-réseaux de bore de CrB_4 et MgB_4 .

MgB_4 apparaît ainsi, parmi les tétraborures, comme celui se rapprochant le plus, sur le plan structural, des phases très riches en bore et du bore lui-même.

B - COMPARAISON A PARTIR DU RAYON R_M° DE L'ATOME INSERE, ET DE LA TAILLE DU SITE OCCUPE PAR LE METAL

On était en droit de se demander pourquoi les tétraborures ne

Type structural	Réseau tridimensionnel de bore				Atome métallique dans MB ₄				r _M [12] du métal (Å)
	Nature du motif	Coordination	Liaisons B-Bint. au motif (Å)	Liaisons B-Bext(Å)	Configuration	Liaisons M-M (Å)	Liaisons B-M (Å)	r. site dans MB ₄ (Å)	
ThB ₄ (*)	Octaèdres B ₆	5	(8) 1,75 (4) 1,78	(2) 1,61 (4) 1,75	Plan ⊥ c	(5) coplanaires 3,69 (2) suivant c 4,02	(4) 2,73 (4) 2,75 (4) 2,83 (4) 2,85	1,91	1,80
	et paires B ₂	3	(1) 1,74	(4) 1,75			(2) 3,08		
MgB ₄	Pyramide	4 à 6	(1) 1,826 (2) 1,814	(2) 1,730	chaines en zig-zag de direction c	(2) 3,075	(1) 2,392 (2) 2,413 (2) 2,509	1,58	1,60
	pentagonale B ₆		(2) 1,840 (1) 1,701 (2) 1,803 (2) 1,716				(4) 2,681		
CrB ₄	Pseudo carré B ₄	4	(2) 1,662	(8) 1,911	chaines rectilignes de direction c	(2) 2,866	(4) 2,067 (8) 2,268	1,32	1,27
			(2) 1,693						

TABLEAU IX - Caractères structuraux des 3 types de tétraborures

(*) Données relatives au composé de l'yttrium

cristallisaient pas suivant un type unique - ou du moins des types très apparentés -, comme c'est le cas par exemple, pour les diborures.

Une première réponse consiste à dire que lorsque le rapport atomique B/M augmente, les atomes de bore plus nombreux tendent à former un squelette covalent de bore. Or les études cristallographiques, effectuées sur les borures très riches en bore, montrent qu'il peut exister une grande variété de tels squelettes. Il n'est donc pas surprenant de noter, dès le rapport $B/M = 4$, l'apparition d'une certaine diversité structurale.

Par ailleurs, alors que la structure en feuillets des diborures permet d'accepter des atomes de tailles très différentes, la présence d'un réseau tridimensionnel d'atomes de bore implique qu'à un type de cages d'atomes de bore, on fasse correspondre des atomes métalliques susceptibles de les occuper. Inversement, on conçoit qu'un atome métallique de rayon donné ne s'insère que dans un réseau de bore, où la taille des cages sera compatible avec la sienne.

Dans cette optique, nous avons tenté de comparer au Tableau IX, la taille des atomes métalliques à celle du site disponible, pour les divers types structuraux. La taille du site a été calculée ici à partir des distances M-B, en supposant que le rayon atomique du bore conservait la même valeur moyenne $0,88 \text{ \AA}$, d'une structure à l'autre.

Le Tableau IX montre que le site métallique, dans les borures de type ThB_4 est très volumineux ($r = 1,91 \text{ \AA}$ dans le cas de YB_4), comme le laissait d'ailleurs prévoir la coordinence élevée qui lui est associée (au moins 16). Un tel site acceptera donc de préférence, des atomes de grande taille, comme c'est le cas précisément pour les terres rares et les actinides. Le fait que dans la famille des terres rares seul l'euprasiium ($r_M = 2,04 \text{ \AA}$) ne forme pas de tétraborure, alors que l'ytterbium ($r_M = 1,92 \text{ \AA}$) en forme un, et que par ailleurs l'existence de CaB_4 ($r_{Ca} = 1,97 \text{ \AA}$) soit douteuse, permet de situer vers $1,95 \text{ \AA}$ la limite supérieure de taille, pour laquelle l'insertion est encore pos-

sible. Il semble raisonnable d'admettre que la taille des atomes de magnésium ($r_{\text{Mg}} = 1,60 \text{ \AA}$), de chrome ($r_{\text{Cr}} = 1,27 \text{ \AA}$) et de manganèse ($r_{\text{Mn}} = 1,26 \text{ \AA}$), soit insuffisante pour assurer la stabilité du réseau de bore, à motif octaédrique. Ceci expliquerait pourquoi MgB_4 , CrB_4 et MnB_4 adoptent des structures différentes, dans lesquelles la taille du site métallique est mieux adaptée à celle de l'atome inséré.

Sans vouloir négliger l'importance d'autres paramètres, tels que la structure électronique du réseau, il semble bien, que le facteur géométrique joue un rôle important, lorsqu'il s'agit d'expliquer la pluralité structurale des tétraborures.

IV - CONCLUSIONS

Si on excepte le cas de l'euporium, les tétraborures des lanthanides et des actinides - auxquels s'ajouterait une hypothétique phase CaB_4 - forment une famille structurale homogène de type ThB_4 . En les considérant comme formés de la superposition de mailles de types AlB_2 et CaB_6 , W. N. LIPSCOMB et D. BRITTON ont proposé un modèle de structure électronique, en bon accord avec les propriétés électriques de ces matériaux, et qui laisserait prévoir pour un éventuel borure isotype $\text{M}^{\text{II}}\text{B}_4$, un comportement isolant ou semi-conducteur.

Les composés du chrome et du manganèse possèdent un réseau tridimensionnel de bore, défini à partir du même motif structural (pseudo-carré B_4). Ils peuvent donc, à la limite, former une même famille structurale, bien que ne cristallisant pas dans le même système.

Parmi les tétraborures, MgB_4 , de part l'existence dans sa structure cristalline de motifs pyramidaux B_6 à base pentagonale, occupe une place originale, dans la mesure où il préfigure déjà les réseaux icosaédriques complexes des borures plus riches en bore. MgB_4 bien que n'appartenant pas au type ThB_4 , possède un comportement semi-conducteur, il se rapproche en cela des autres borures des métaux divalents (CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 , EuB_6 et YbB_6).

Chapitre IV

L'HEPTABORURE DE MAGNESIUM MgB_7
CRISTALLOCHIMIE DES PHASES M_2B_{14} ($M=Mg$)
ET $MM'B_{14}$ ($M=Mg, Na$; $M' = Al, B$)

De nombreux auteurs ont signalé, comme nous l'avons déjà vu, l'existence de plusieurs phases plus riches en bore que MgB_4 dans le système bore-magnésium. C'est ainsi que V. RUSSEL et coll. mentionnaient dès 1953 deux borures de magnésium très riches en bore, dont ils ne donnaient toutefois ni les formules, ni l'identification radiocristallographique. Presque simultanément, L. Ya. MARKOVSKII et coll. isolaient plusieurs borures de magnésium pauvres en métal, dont une phase B de couleur noire et correspondant à un rapport atomique B/Mg voisin de 9 (7,9).

En 1962, P. DUHART, préparait à son tour un borure de magnésium de couleur marron clair auquel il attribuait la formule MgB_6 au vu de l'analyse chimique. Ce n'est que tout récemment que M. BARRET réussissait à préparer à l'état de pureté, par synthèse en tube scellé, la phase signalée par P. DUHART. Les résultats des analyses chimiques publiées par M. BARRET montraient clairement que ce borure de magnésium ne pouvait pas être un hexaborure. En l'absence d'un monocristal, qui eût permis d'établir la structure cristalline de cette phase - donc sa formule - il proposa de l'appeler γ (8,10).

Le tableau X rassemble les données analytiques publiées par ces divers auteurs, pour des matériaux identifiés à partir de leurs spectres de diffraction X comme devant être essentiellement constitués de la phase γ .

L'étude cristallographique de MgB_4 ayant montré que le tétraborure de magnésium présentait déjà dans sa structure certains traits

	B %	Mg %	Impuretés	(B+Mg)%	B/Mg(at.)
MgB ₆ (théorique)	72,73	27,26	-	100	6
MgB ₆ (Duhart)	73,8	25	-	98,8	6,64
Phase B (Markovskii)	76,7	19,8	(Si, Fe, Al) 1,2	96,5	8,71
Phase γ (Barret)	74,52	24,96	MgB ₄	99,48	6,7
	75,06	24,20	-	99,26	6,97
MgB ₇ (théorique)	75,78	24,22	-	-	7

TABLEAU X - Analyses chimiques de MgB₇ publiées par divers auteurs.

caractéristiques des borures très riches en bore à motifs icosaédriques B₁₂, nous en avons conclu qu'il était sans doute plus justifié d'essayer de comparer la phase γ à ce type de composés, plutôt qu'aux hexaborures comme l'avait fait P. DUHART. Ne disposant pas d'un monocristal de taille compatible avec une étude radiocristallographique, nous avons donc été amené à rechercher d'éventuelles analogies entre le spectre Debye-Scherrer de la phase γ et ceux de borures riches en bore dont la structure cristalline avait été établie, de manière sûre, à partir de monocristaux.

Le tableau XI montre que l'analyse radiocristallographique, tout comme l'analyse chimique conduit à rejeter l'hypothèse d'une isotypie de la phase γ avec les hexaborures cubiques de type CaB₆. Il suggère par contre une certaine similitude entre la phase γ , caractérisée par voie chimique par un rapport B/Mg compris entre 6 et 7, et une phase ternaire MgAlB₁₄, dont la structure a été déterminée à partir d'un monocristal par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY, et qui possède de plus le même sous-réseau d'atomes de bore, que le borure de sodium NaB₁₅ étudié, également sur monocristal, par R. NASLAIN et J.S. KASPER (5,6).

Type CaB_6 $d(\text{\AA})$	Phase γ (10) $d(\text{\AA})$	MgAlB_{14} selon (5) $d(\text{\AA})$
-	6,458	6,377
-	-	5,156
-	-	5,087
4,16	4,817	4,744
-	-	4,057
-	3,570	3,491
-	3,218	3,188
-	-	3,172
-	-	3,165
-	-	2,963
2,94	-	2,924
-	2,718	2,658
-	2,627	2,616
-	-	2,578
-	-	2,544
-	2,424	2,455
2,40	-	2,393
-	-	2,372
-	2,232	2,217
-	2,185	2,176
-	-	2,155
-	2,140	2,126
2,08	-	2,029

TABLEAU XI - Distances réticulaires dans CaB_6 , la phase γ et MgAlB_{14} .

En acceptant l'hypothèse d'une isotypie entre la phase γ et les borures $MM'B_{14}$ ($M=Mg, Na$ et $M'=Al, B$), il apparaît immédiatement que la formule idéale de la phase γ serait Mg_2B_{14} (ici $M=M'=Mg$) conduisant à un rapport atomique $B/Mg = 7$, en excellent accord avec l'analyse chimique donnée par M. BARRET (10).

Bien que la résolution de structures complexes à partir de spectres de poudres, pauvres en données, soit une entreprise hasardeuse, nous nous sommes néanmoins sentis autorisés à entreprendre celle de la phase γ dans la mesure où il s'agissait simplement de vérifier une isotypie, et que les structures de référence avaient été établies sur monocristaux.

Nous rappellerons d'abord les grandes lignes de la structure de $MgAlB_{14}$.

I - STRUCTURE CRISTALLINE DE $MgAlB_{14}$

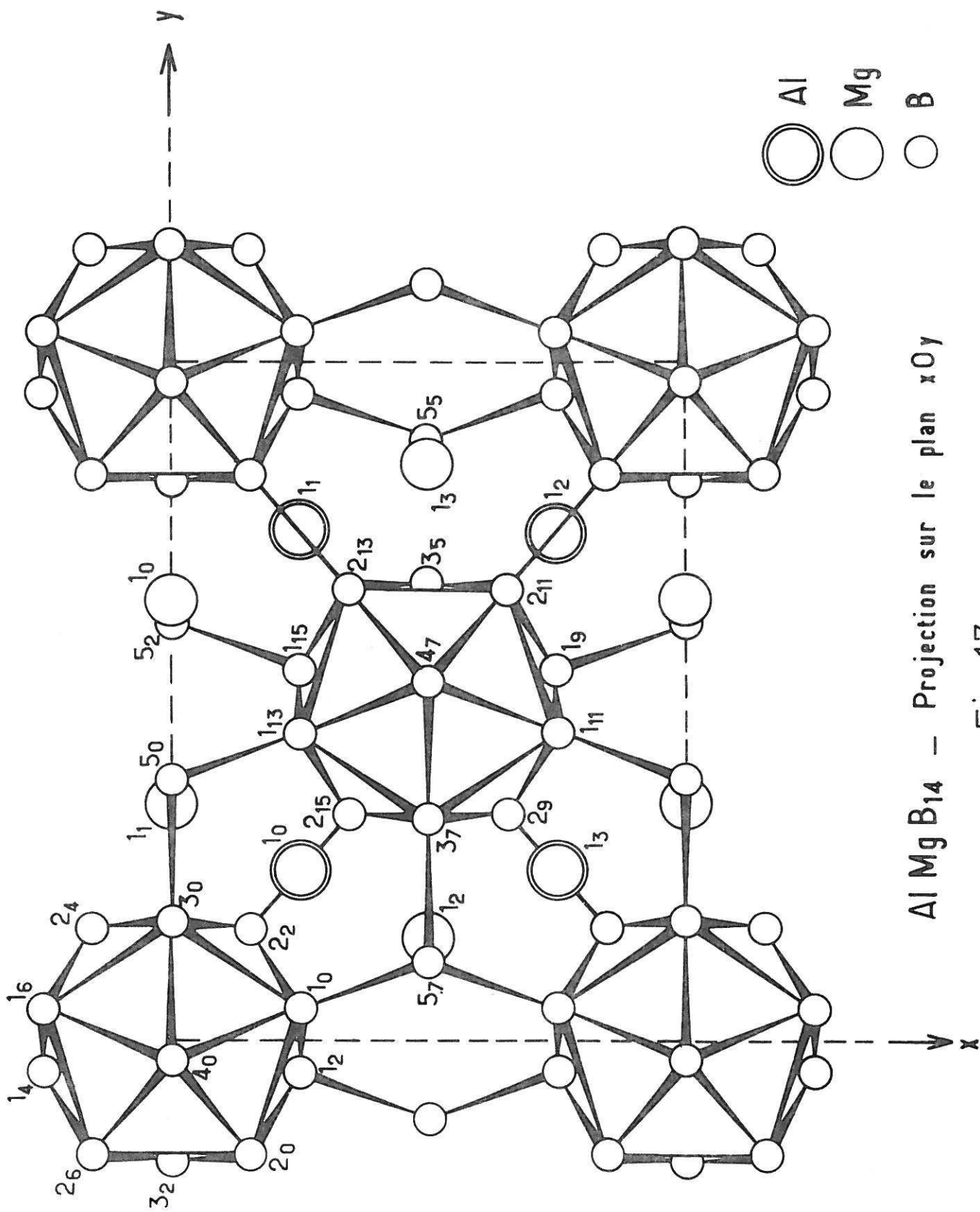
La structure cristalline de $MgAlB_{14}$ a été établie par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY à partir d'un monocristal étudié sur diffractomètre automatique. La composition chimique du lot de cristallin étudié était: $Mg_{0,5 - 0,8} Al_{1,0-1,1} B_{14}$ (5).

$MgAlB_{14}$ cristallise dans le système orthorhombique. La maille élémentaire, qui contient quatre motifs formulaires, possède les symétries du groupe spatial $Imam$; ses paramètres sont:

$$a = 5,848 \text{ \AA} \quad b = 8,115 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 10,313 \text{ \AA} \quad (*)$$

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotropes des divers atomes sont rassemblés au tableau XII.

La figure 17 représente la structure de $MgAlB_{14}$ en projection sur le plan xoy (pour plus de clarté seuls les atomes de côtes



AlMgB_{14} — Projection sur le plan xOy

Fig.17

Positions	Taux d'occupation des sites (%)	Atomes	X	Y	Z	B
4(d)	~ 75	Al	1/4	1/4	1/4	0,172
4(e)	~ 25	Al	0	- 0,359	1/4	1,205
4(e)	~ 50	Mg				
16(j)	100	B ₍₁₎	0,25	0,045	0,080	0,070
16(j)	100	B ₍₂₎	0,158	- 0,164	0,063	0,070
8(h)	100	B ₍₃₎	0	0,173	0,086	0,103
8(h)	100	B ₍₄₎	0	- 0,029	0,167	0,043
8(h)	100	B ₍₅₎	0	0,378	0,152	0,063

TABLEAU XII - Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope dans MgAlB_{14} (selon ref. 5^{*}).

- $1/4 \leq Z \leq +1/4$ ont été portés). Selon V.I. MATKOVICH on peut, sur un plan formel, considérer que la structure est constituée de plans pseudo-compacts d'icosaèdres B_{12} approximativement sphériques et de diamètre $d = 5,1 \text{ \AA}$, empilés les uns sur les autres selon la direction oz (les angles formés par les centres de trois icosaèdres adjacents et situés dans un même plan étant de $71^\circ 34'$ ou de $54^\circ 13'$ au lieu de 60° dans le cas d'un empilement compact idéal de sphères d'égal diamètre).

On peut également reprendre une description analogue à celles données pour MgB_4 ou ThB_4 et regarder la structure comme formée de chaînes d'icosaèdres B_{12} qui se développent suivant l'axe c et qui sont centrées dans la maille élémentaire en $(x=0, y=0)$ et en $(x=1/2, y=1/2)$ (figures 17 et 18).

(*) l'attribution des paramètres a , b et c est conforme à l'ordre utilisé par R. NASLAIN et J.S. KASPER dans la description de la structure de NaB_{15} , mais diffère de celle adoptée par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY.

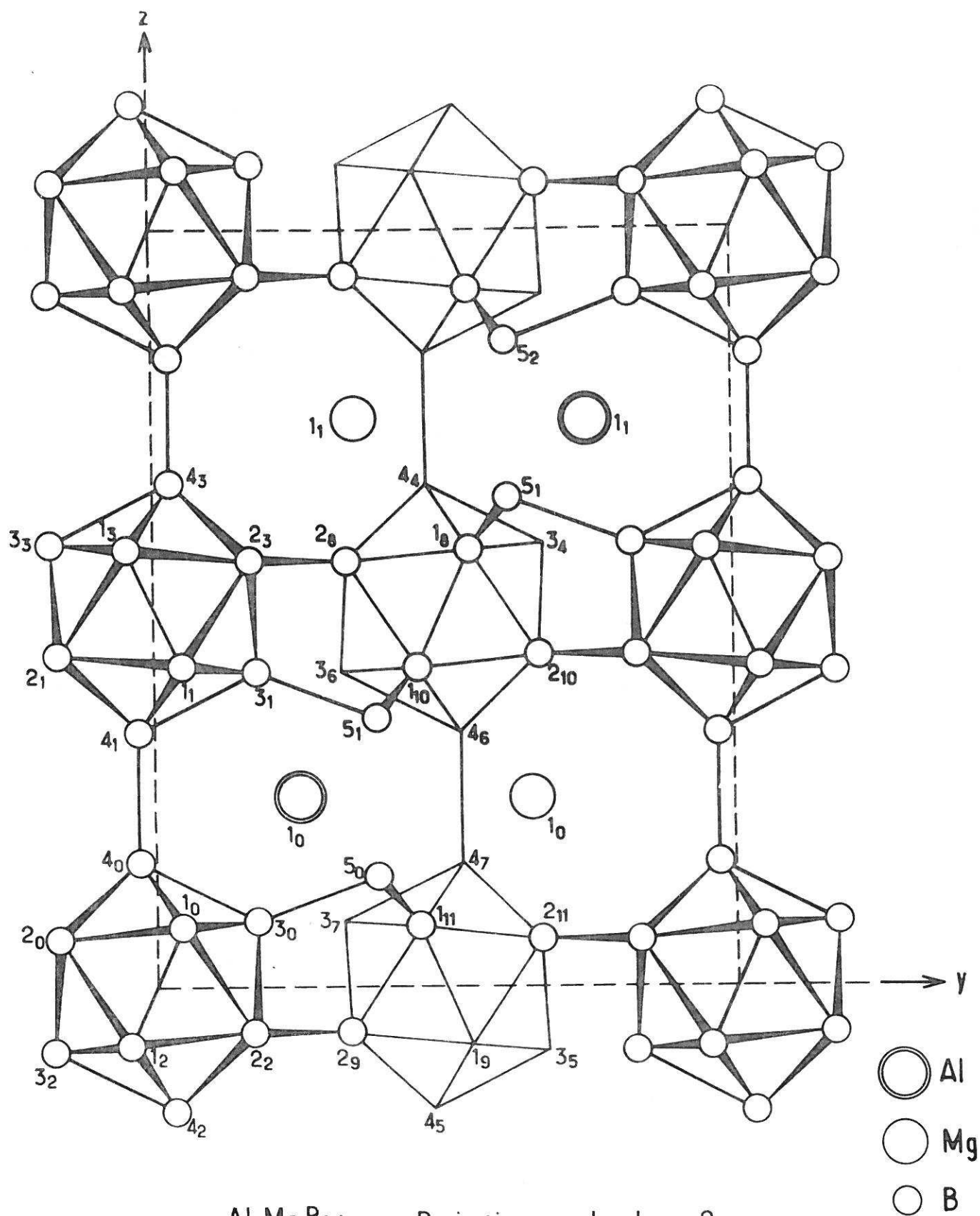


Fig.18

Dans une même chaîne, celle centrée en $(x=0, y=0)$ par exemple, les icosaèdres sont orientés de telle manière qu'un de leur plan de symétrie coïncide avec le plan yoz . La figure 18 montre de plus, que les icosaèdres de la chaîne ont un de leur pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 incliné alternativement suivant oz d'un angle égal à $\pm 7^\circ 88$. Enfin, les icosaèdres d'une chaîne sont liés entre eux par des liaisons B-B parallèles à l'axe oz ($B_{40}-B_{41}$ par exemple).

La cohésion entre les chaînes à motifs icosaédriques est assurée soit par des liaisons B-B directes, entre icosaèdres situés dans un même plan parallèle à xoy ($B_{22}-B_{21}$ par exemple), soit par des liaisons faisant intervenir des atomes isolés de type $B_{(5)}^{15}$ ($B_{10}-B_{57}-B_{37}$ par exemple), soit éventuellement par l'intermédiaire de ponts bore-métal se développant dans des plans parallèles à yoz ($B_{30}-B_{50}-Mg_{10}-B_{40}$ par exemple).

Les atomes métalliques occupent partiellement les sites interstitiels du réseau tridimensionnel formés par les atomes de bore; ceux de magnésium n'occupent que les sites de type 4(e) alors que ceux d'aluminium se distribuent statistiquement sur les sites 4(d) et 4(e). La formule structurale correspondant à la valeur minimale du facteur de confiance ($R = 0,12$), proposée par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY était pour le cristal qu'ils ont étudié: $Mg_{0,5}AlB_{14}^{(5)}$.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE MgB_7

Nous avons établi la structure cristalline de la phase γ (MgB_7) à partir de son spectre de poudre et de l'analogie qu'il présentait avec celui de $MgAlB_{14}$.

A - AFFINEMENT DES PARAMETRES, GROUPE D'ESPACE, DENSITE

Les distances réticulaires ont été relevées sur un diffractogramme de poudre réalisé à l'aide du rayonnement $K\alpha$ du cobalt. Les

spectres ont été étalonnés à l'aide de petites quantités de germanium ou de silicium.

Le spectre de poudre de l'heptaborure de magnésium MgB_7 donné au Tableau XIII a été indexé dans le système orthorhombique par comparaison avec celui de MgAlB_{14} . Les paramètres de la maille élémentaire ont été affinés selon une méthode des moindres carrés, à partir des distances réticulaires des raies à indexation unique; leurs valeurs sont:

$$a = 5,970 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad b = 8,125 \pm 0,003 \text{ \AA} \quad c = 10,480 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Etant donné le peu d'informations recueillies sur le spectre de poudre qui présente beaucoup de raies à indexation multiple, il était illusoire de chercher à établir des règles d'extinction en vue de préciser le groupe d'espace, aussi avons-nous conservé le groupe spatial Imam de MgAlB_{14} pour la détermination de la structure de MgB_7 .

Le groupe d'espace Imam implique la présence de 4 groupes formulaires Mg_2B_{14} dans la maille élémentaire. La densité calculée à partir des paramètres du réseau cristallin pour le composé stœchiométrique Mg_2B_{14} a pour valeur $d = 2,61$. La densité expérimentale: $d_{\text{exp.}} = 2,59 \pm 0,02$ mesurée selon une méthode de poussée hydrostatique mise au point au Laboratoire par L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, est en bon accord avec la valeur calculée (16).

Le fait d'avoir pu indexer de manière satisfaisante le spectre X de la phase γ avec des paramètres voisins de ceux de MgAlB_{14} et d'avoir obtenu un bon accord au niveau des densités justifient l'hypothèse d'une isotypie entre ces deux phases. L'analyse chimique et l'étude radiocristallographique conduisent donc à attribuer à la phase γ , non la formule MgB_6 comme le proposait P. DUHART, mais la formule Mg_2B_{14} ou MgB_7 comme l'avait suggéré M. BARRET. MgB_7 est à notre connaissance le premier heptaborure signalé à ce jour.

Les valeurs expérimentales du rapport B/Mg inférieures à 7, figurant au tableau X laissent à penser que les produits corres-

h	k	l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{calc.}	I _{obs.}
0	1	1	6,421	6,411	1183	994
1	1	2	3,544	3,541	1640	1438
0	2	2	3,210	3,211	}	666
0	1	3	3,209	-		
1	2	1	3,198	-		
2	1	1	2,707	2,709	1438	1309
0	3	1	2,622	2,622	}	390
0	0	4	2,620	-		
2	0	2	2,5938	2,594	609	587
1	2	3	2,4211	2,423	}	1318
2	2	0	2,4055	-		
1	1	4	2,3009	2,301	227	207
1	3	2	2,2316	2,233	1973	1876
0	2	4	2,2018	2,202	}	4545
2	2	2	2,1862	2,187		
2	1	3	2,1858	-		
0	3	3	2,1404	2,141	1285	1295
2	3	1	1,9700	1,972	}	125
2	0	4	1,9691	-		
3	1	0	1,9330	1,933	186	196
0	4	2	1,8939	1,896	}	203
1	4	1	1,8914	-		
1	2	5	1,7781	1,7765	}	685
2	2	4	1,7719	-		
3	2	1	1,7617	1,7620	231	201
0	0	6	1,7466	1,7491	}	1106
2	3	3	1,7395	-		
1	4	3	1,6846	-	}	1021
2	4	0	1,6793	1,6801		
2	1	5	1,6783	-		

TABLEAU XIII - Spectre Debye-Scherrer de MgB₇

h	k	l	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0	3	5	1,6576	1,6556	132	162
0	5	1	1,6058	-	}	1303
0	4	4	1,6053	-		
0	2	6	1,6046	1,6047		
3	3	0	1,6037	-		
2	4	2	1,5992	-		
1	5	0	1,5680	1,5674	276	275
2	0	6	1,5075	1,5076	159	135
4	0	0	1,4926	1,4929	443	468
4	1	1	1,4538	1,4534	129	135
4	0	2	1,4355	1,4352	166	142
1	4	5	1,4170	-	}	423
2	5	1	1,4142	-		
2	4	4	1,4139	-		
2	2	6	1,4134	1,4134		
3	4	1	1,4087	1,4082	172	200
3	3	4	1,3678	-	}	120
1	2	7	1,3674	1,3675		
3	2	5	1,3600	1,3602	546	530
0	6	0	1,3542	1,3548	}	314
4	2	2	1,3535	-		
4	1	3	1,3534	-		
2	5	3	1,3212	1,3213	}	441
2	1	7	1,3205	-		
0	6	2	1,3111	-	}	141
0	3	7	1,3103	1,3107		
1	6	1	1,3103	-		
0	0	8	1,3100	-		
4	3	1	1,2972	-	}	236
4	0	4	1,2970	1,2970		
3	1	6	1,2960	-		

TABLEAU XIII (suite)

pondants devaient contenir à côté de MgB_7 une petite quantité de MgB_4 , alors que celle donnée par L. Ya. MARKOVSKII et coll. très largement supérieure à 7 ($\text{B}/\text{Mg} = 8,71$) indique que le produit étudié, de par la technique de préparation utilisée, devait être largement dégradé.

B - ENREGISTREMENT DES INTENSITES - SPECTRE DEBYE-SCHERRER

La nécessité d'établir la structure de MgB_7 à partir d'un spectre de poudre, le nombre limité de réflexions et la présence de nombreuses raies à indexation multiple, nous ont fait apporter le plus grand soin à l'enregistrement des intensités des pics de diffraction.

L'étude expérimentale a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un mono-chromateur permettant d'isoler la raie $\text{K}\alpha$ du cobalt; l'enregistrement des spectres a été effectué à la vitesse de $1/4^\circ/\text{minute}$. L'aire de chaque raie, après soustraction du fond continu, a été déterminée à l'aide d'un planimètre de précision.

Bien que les divers diffractogrammes, obtenus sans précautions particulières lors de la préparation de l'échantillon, n'aient montré que de très faibles variations sur les intensités relatives des raies, il fut néanmoins décidé de minimiser les possibilités d'orientations préférentielles des cristallites. Dans ce but la poudre finement broyée était tamisée directement sur le porte-échantillon recouvert d'un mince film d'alcool.

Le Tableau XIII donne le spectre Debye-Scherrer de l'heptaborure de magnésium; on y remarquera la présence des nombreuses raies à indexation multiple.

C - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE, FACTEUR DE CONFIANCE ET POSITIONS ATOMIQUES

Pour la détermination de la structure de MgB_7 , 39 raies de son spectre Debye-Scherrer, dont 20 à indexations simples ont été retenues;

leurs intensités ont été corrigées du facteur de LORENTZ - polarisation.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope ont été affinés à l'aide d'une méthode de moindres carrés; la technique utilisée pour le calcul a été mise au point au Laboratoire par M. SAUX et G. PEREZ (36).

Un modèle de structure, découlant de l'hypothèse d'une isotypie parfaite avec MgAlB_{14} a été testé. Dans ce modèle, les atomes de magnésium ont été placés dans les sites 4(e) et 4(d) occupés respectivement par le magnésium et l'aluminium dans MgAlB_{14} . Après quelques cycles d'affinement la valeur du facteur de confiance R, a été abaissée à moins de 0,05 pour les 39 raies étudiées.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique isotrope des divers atomes sont rassemblés au Tableau XIV alors que le Tableau XIII illustre le bon accord existant entre les valeurs calculées et observées pour les intensités des raies du spectre de poudre de MgB_7 .

Positions	Taux d'occupation des sites (%)	Atomes	X	Y	Z	$B(A^2)$
4(e)	100	$\text{Mg}_{(1)}$	0	0,361	3/4	1,44
4(d)	100	$\text{Mg}_{(2)}$	1/4	1/4	1/4	1,44
16(j)	100	$\text{B}_{(1)}$	0,240	0,054	0,067	0,80
16(j)	100	$\text{B}_{(2)}$	0,154	-0,158	0,072	0,86
8(h)	100	$\text{B}_{(3)}$	0	0,178	0,074	0,97
8(h)	100	$\text{B}_{(4)}$	0	-0,016	0,169	0,89
8(h)	100	$\text{B}_{(5)}$	0	0,394	0,140	0,93

TABLEAU XIV - Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope dans Mg_2B_{14}

En dépit de l'isotypie constatée entre MgAlB_{14} et Mg_2B_{14} et de la valeur satisfaisante du facteur de confiance que nous avons obtenue, le faible volume de données expérimentales dont nous disposons, nous incite à regarder le modèle de structure que nous proposons pour MgB_7 comme n'étant qu'une première esquisse qui devrait être précisée ultérieurement par une étude sur monocristal.

D - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DE MgB_7

La structure cristalline de l'heptaborure de magnésium est décrite à partir de cinq atomes de bore et de deux atomes de magnésium indépendants; elle est représentée, en projection sur les plans xoy et yoz, aux figures 19 et 20 (comme dans le cas de MgAlB_{14} seuls les atomes de cotes $-1/4 < Z < +1/4$ ou d'abscisses $-1/4 < x < +1/4$ ont été représentés).

Le squelette covalent formé par les atomes de bore peut être à nouveau décrit à partir de chaînes d'icosaèdres B_{12} se développant selon l'axe c. La figure 20 montre que dans une même chaîne les icosaèdres sont liés entre eux par des liaisons bore-bore (de type $\text{B}_4_0 - \text{B}_4_1$ par exemple) parallèles à l'axe c. Les icosaèdres, qui ont un plan de symétrie parallèle au plan yoz, possèdent de plus un de leur pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 alternativement incliné de $\pm 4^\circ 11'$ par rapport à oz.

Les figures 19 et 20 montrent que le squelette tridimensionnel est engendré, comme dans MgAlB_{14} , par l'intermédiaire soit de liaisons intericosaédriques directes (Ex: $\text{B}_{2_2} - \text{B}_{2_{15}}$), soit d'atomes de bore isolés de type B_5 , soit éventuellement de ponts faisant intervenir les atomes de bore isolés et les atomes métalliques.

Nous n'avons pas jugé utile d'affiner le taux d'occupation des sites dans lesquels se trouvent les atomes interstitiels de magnésium en raison du bon accord obtenu au niveau des densités pour la formule Mg_2B_{14} et du peu de données radiocristallographiques dont nous disposions.

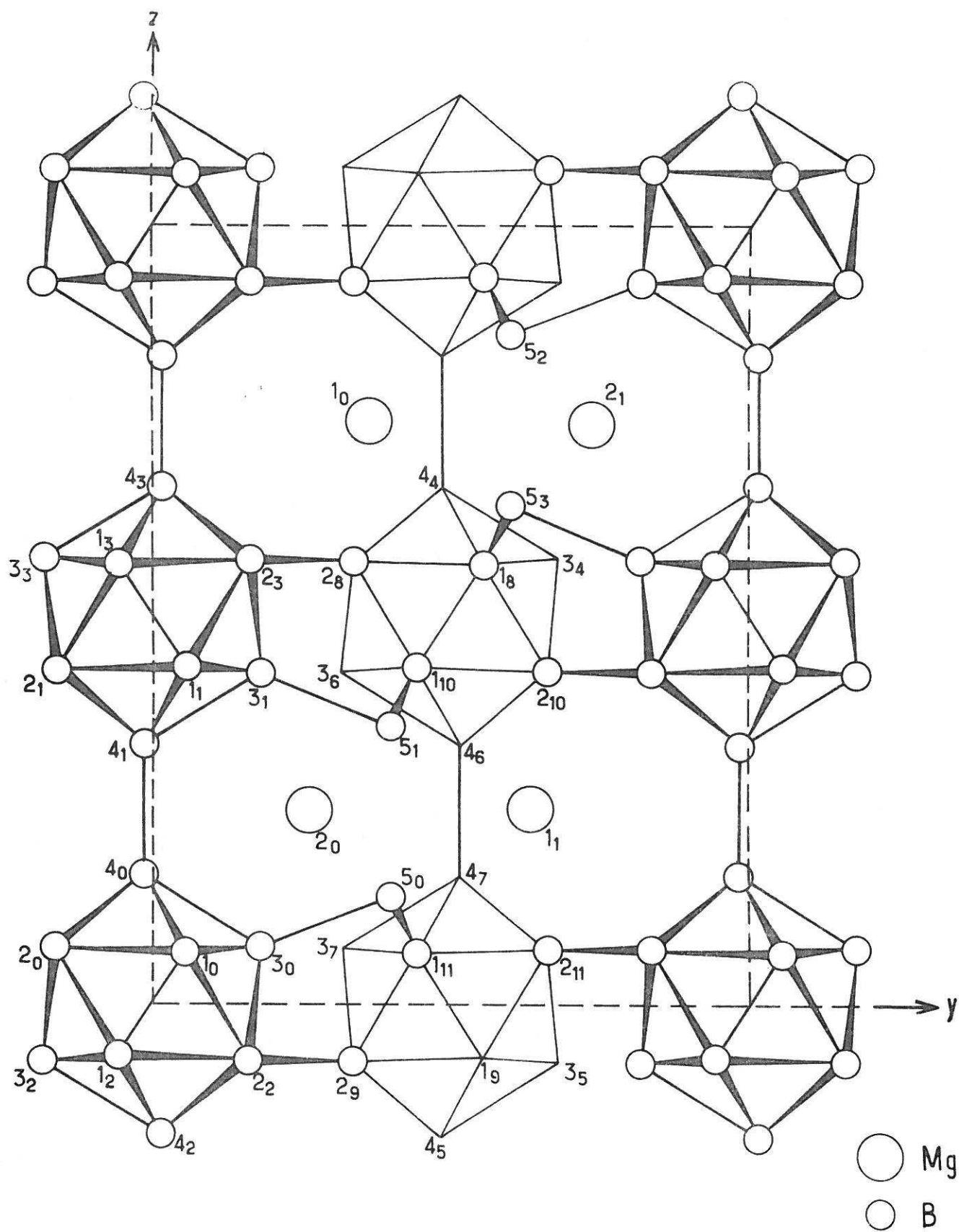


Fig. 20 - Mg_2B_{14} - Projection sur le plan yOz

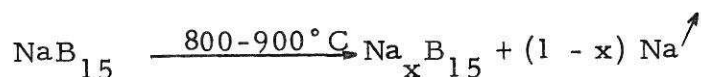
III - ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES PHASES $\text{Na}_x\text{BB}_{14}$ (NaB_{15})

La structure cristalline de NaB_{15} a été établie par R. NASLAIN et J.S. KASPER à la suite d'une étude sur monocristal. NaB_{15} présentant, à des détails mineurs près, le même squelette covalent d'atomes de bore que MgAlB_{14} et MgB_7 , il nous a semblé utile d'en poursuivre l'étude cristallographique sur monocristal en vue notamment de préciser le rôle des atomes interstitiels dans les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$ (6).

A - MONOCRISTAUX DE DEPART

Les cristaux de la phase NaB_{15} étudiés par R. NASLAIN et J.S. KASPER avaient été obtenus par synthèse directe à 1200°C et en présence d'un large excès de sodium, au sein de réacteurs isothermes et étanches tels que décrits précédemment. Les cristaux se présentaient sous la forme de parallélépipèdes ou de plaquettes bien développés et d'aspect métallique.

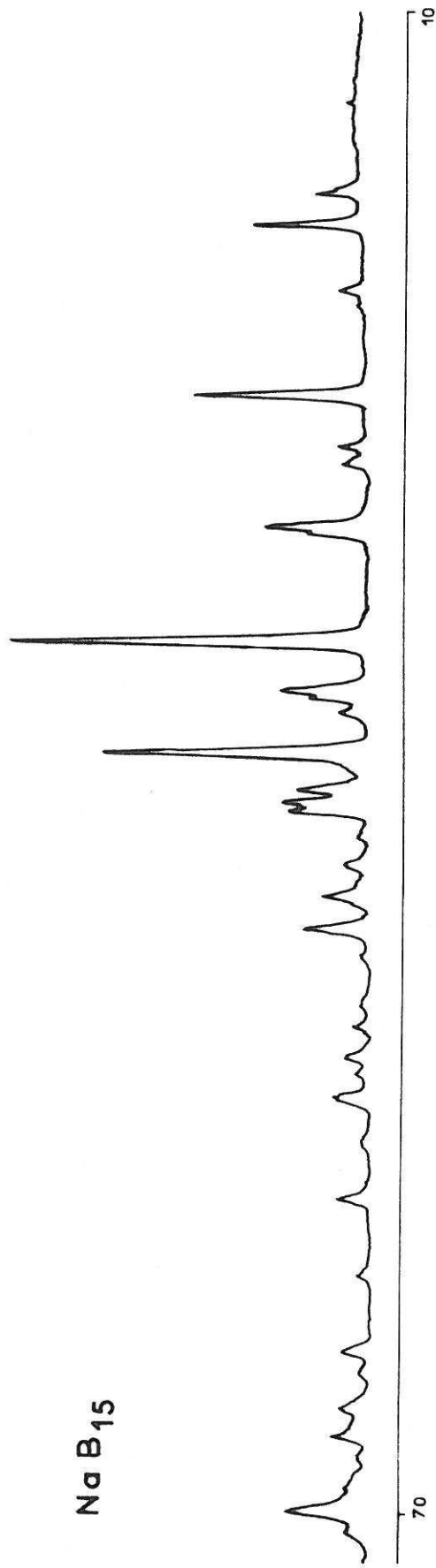
La pyrolyse de ces cristaux, effectuée à basse température (800 à 900°C) et sous vide poussé (10^{-6} torr) dans un tube laboratoire présentant une paroi froide maintenue à la température de l'azote liquide, conduit à un dégagement de sodium. L'analyse radiocristallographique des produits pyrolysés montre que les distances réticulaires des raies de diffraction sont sensiblement conservées mais que par contre leurs intensités relatives varient (figure 21). Ces résultats suggèrent que la pyrolyse de NaB_{15} conduit à des phases présentant des lacunes dans le sous-réseau des atomes métalliques:



Pour vérifier cette hypothèse, deux monocristaux correspondants à deux étapes de la pyrolyse de NaB_{15} ont été prélevés et analysés au diffractomètre automatique. Leurs compositions, établies à partir de la quantité de sodium vaporisée et par analyse quantitative à la micro-sonde étaient sensiblement: $\text{Na}_{0,8}\text{B}_{15}$ et $\text{Na}_{0,6}\text{B}_{15}$.

Parallèlement l'affinement de la structure de NaB_{15} était pour-

Na B_{15}



$\text{Na}_{0,3}\text{B}_{15}$

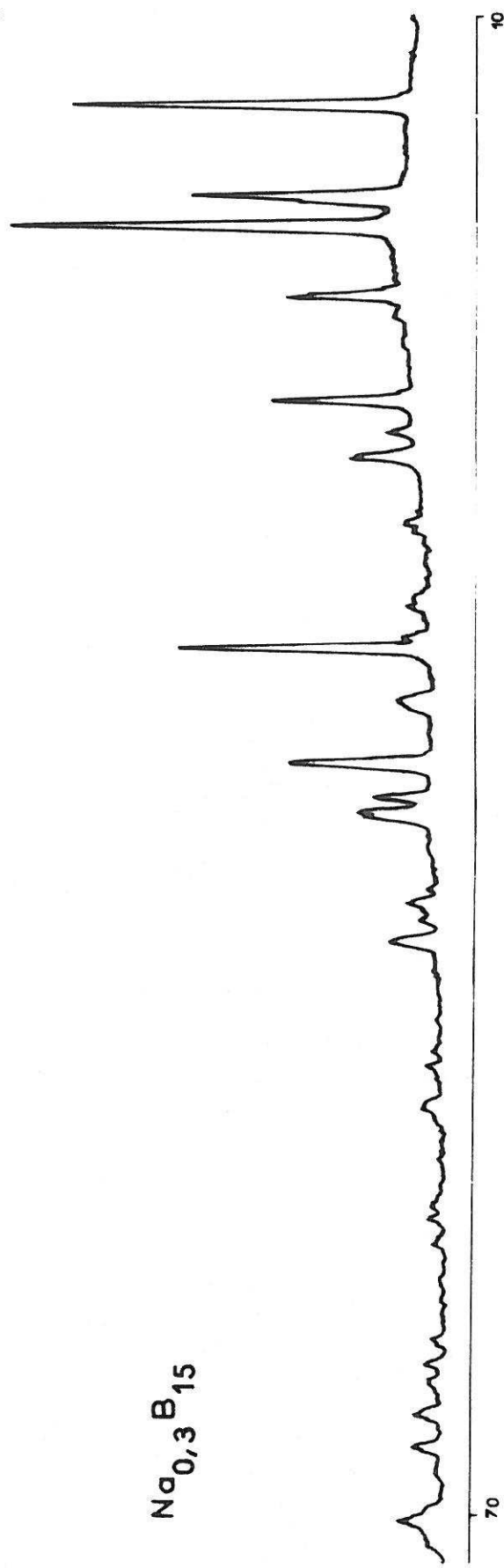


Fig. 21 Diffractogrammes des phases Na_xB_{15} : variation des intensités des raies en fonction de x

suivi à partir des données recueillies par R. NASLAIN et J. S. KASPER sur un cristal de composition stœchiométrique NaB_{15} .

Les paramètres cristallins des trois phases étudiées, établis sur monocristal, ont les valeurs :

NaB_{15}	$a = 5,847 \text{ \AA}$	$b = 8,415 \text{ \AA}$	$c = 10,298 \text{ \AA}$
$\text{Na}_{\sim 0,8}\text{B}_{15}$	$5,852 \text{ \AA}$	$8,408 \text{ \AA}$	$10,300 \text{ \AA}$
$\text{Na}_{\sim 0,6}\text{B}_{15}$	$5,847 \text{ \AA}$	$8,401 \text{ \AA}$	$10,285 \text{ \AA}$

Elles montrent comme on pouvait s'y attendre, qu'à la précision des mesures près, seul le paramètre b diminue lorsque le taux d'occupation des sites 4(e) par le sodium décroît.

B - STRUCTURES CRISTALLINES DES PHASES Na_xB_{15}

R. NASLAIN et J. S. KASPER rapportent dans leur étude de NaB_{15} un facteur de confiance de 0,08 pour les 306 réflexions indépendantes qu'ils ont étudiées. Après élimination des réflexions dont l'intensité était inférieure à deux fois la déviation standard, cette valeur était abaissée à 0,06.

Le Tableau XV montre toutefois que le facteur d'agitation thermique de l'atome de bore de type B_6 , demeure anormalement élevé ($1,57 \text{ \AA}^2$) par rapport à celui de l'autre atome de bore isolé de type B_5 ($0,93 \text{ \AA}^2$). De plus les cartes de densité électronique établies par ordinateur à partir des sections de FOURIER font apparaître dans le plan yoz une densité électronique nettement moindre sur les sites occupés par les atomes B_6 que sur ceux correspondants aux atomes $B_5^{(*)}$ (figure 22).

A partir de ces remarques nous avons supposé que l'occupation des sites (4e) par les atomes B_6 pouvait n'être que partielle. Dans cette hypothèse un nouvel affinement de la structure a été réalisé. Si la valeur du facteur de confiance n'a pu être abaissée de manière significative comme on pouvait s'y attendre, par contre la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope de l'atome B_6 a pu être amenée à 0,89 - valeur voisine de celle des autres atomes de bore - pour un taux d'occupation du site de 0,84.

(*) effectué avec la collaboration de J. S. KASPER General Electric Co Research and Development Center (SCHENECTADY)

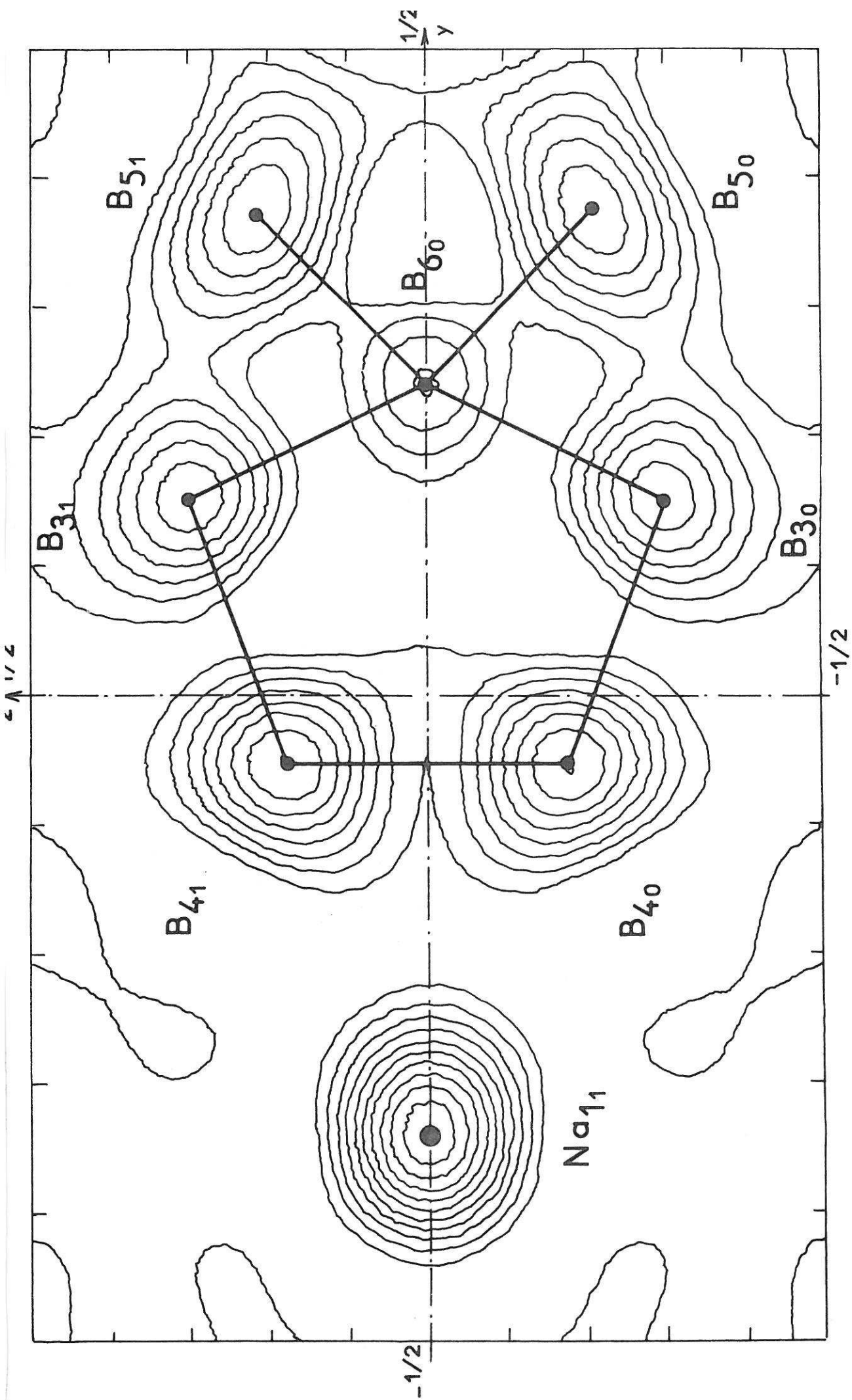


Fig. 22 $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ Densité électronique dans le plan y_0z

Positions	Taux d'occupation des sites (%)	Atomes	X	Y	Z	B(Å ²)
4(e)	100	Na	0	0,3386	3/4	1,44
16(j)	100	B ₁	0,2475	0,0364	0,0820	0,89
16(j)	100	B ₂	0,1609	0,8343	0,0484	0,81
8(h)	100	B ₃	0	0,1529	0,1011	0,98
8(h)	100	B ₄	0	-0,0472	0,1641	0,84
8(h)	100	B ₅	0	0,3941	0,1450	0,93
4(e)	100	B ₆	0	0,2541	1/4	1,57

TABLEAU XV - Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique isotrope dans NaB₁₅ (selon (6)).

Rappelons par contre que R. NASLAIN et J. S. KASPER ont montré que le site 4(e) du sodium est occupé à 100%. Dans ces conditions la formule de la phase φ du système bore-sodium devrait plutôt être écrite NaB_{0,8}B₁₄ ou mieux NaB_{0,8}B₂B₁₂ pour faire apparaître l'existence des motifs icosaédriques.

Nous avons calculé de même les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique des atomes des deux phases Na_{0,8}B₁₅ et Na_{0,6}B₁₅ à partir des mesures effectuées sur les monocristaux correspondants. Les facteurs de confiance ont été abaissés respectivement à 0,072 et 0,092 pour l'ensemble des réflexions étudiées (205 et 206).

On note aux tableaux XVI et XVII que les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de type B₆ demeurent élevés par rapport à ceux des autres atomes de bore. Ce résultat, ainsi que l'augmentation du facteur de confiance, pourraient être à rapprocher du fait que la

Positions	Taux d'occupation des sites (%)	Atomes	X	Y	Z	B(Å ²)
4(e)	85	Na	0	0,3384	3/4	1,33
16(j)	100	B ₍₁₎	0,2481	0,0367	0,0815	0,50
16(j)	100	B ₍₂₎	0,1608	0,8334	0,0494	0,41
8(h)	100	B ₍₃₎	0	0,1533	0,0995	0,54
8(h)	100	B ₍₄₎	0	0,9533	0,1654	0,53
8(h)	100	B ₍₅₎	0	0,3949	0,1468	0,66
4(e)	82	B ₍₆₎	0	0,2536	1/4	1,32

TABLEAU XVI - Coordonnées réduites et facteur d'agitation thermique
isotrope dans Na_{0,85}B_{0,82}B₁₄.

Positions	Taux d'occupation des sites (%)	Atomes	X	Y	Z	B(Å ²)
4(e)	72	Na	0	0,3379	3/4	1,37
16(j)	100	B ₍₁₎	0,2473	0,0364	0,0820	0,35
16(j)	100	B ₍₂₎	0,1612	0,8336	0,0490	0,41
8(h)	100	B ₍₃₎	0	0,1541	0,0994	0,49
8(h)	100	B ₍₄₎	0	0,9526	0,1658	0,52
8(h)	100	B ₍₅₎	0	0,3953	0,1474	0,56
4(e)	84	B ₍₆₎	0	0,2522	1/4	2,06

TABLEAU XVII - Coordonnées réduites et facteur d'agitation thermique
isotrope dans Na_{0,72}B_{0,84}B₁₄

perfection des monocristaux étudiés diminue au fur et à mesure qu'ils deviennent plus lacunaires en sodium. Les sections de FOURIER différence, ne présentant toutefois aucun pic de densité électronique significatif, attestent que le départ des atomes de sodium ne s'accompagne pas de la mise en insertion de nouveaux atomes de bore.

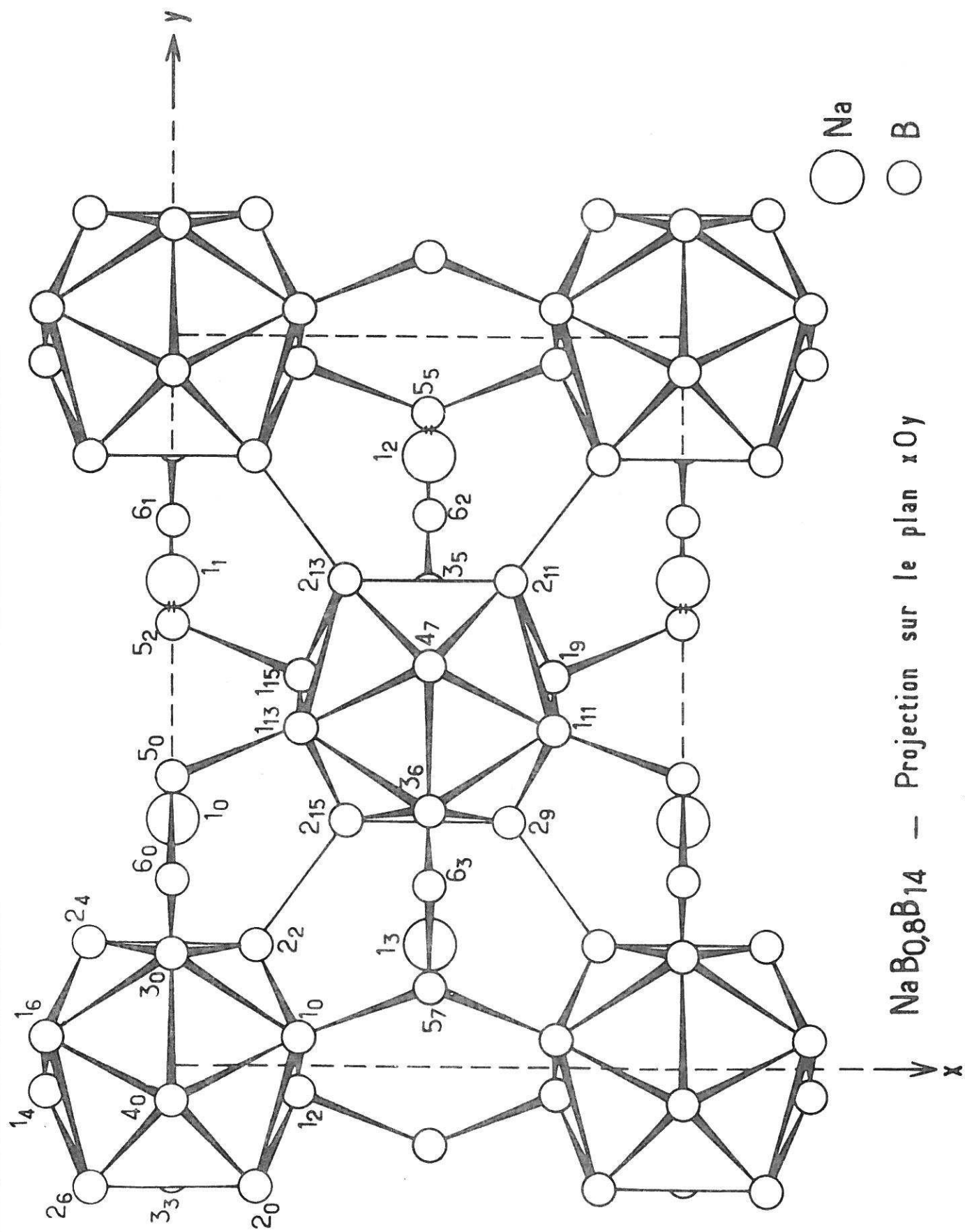
Sur la base de ces résultats il apparaît que les cristaux étudiés correspondent à deux phases non-stœchiométriques de formules respectives: $\text{Na}_{0,85}\text{B}_{0,82}\text{B}_{14}$ et $\text{Na}_{0,72}\text{B}_{0,84}\text{B}_{14}$. Les formules structurales établies à partir de l'analyse radiocristallographique sont en assez bon accord avec l'analyse élémentaire.

C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES PHASES Na_xB_{15}

La structure cristalline des phases $\text{Na}_x\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ est représentée, en projection sur les plans xOy et yOz , aux figures 23 et 24 (là encore seuls les atomes de côtes $-1/4 \leq z \leq +1/4$ ou d'abscisses $-1/4 \leq x \leq +1/4$ ont été indiqués).

Ces figures montrent que le squelette covalent formé par les atomes de bore dans les phases $\text{Na}_x\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ est identique dans ses grandes lignes à ceux des phases MgAlB_{14} et Mg_2B_{14} . On notera toutefois que les icosaèdres sont ici plus fortement inclinés sur l'axe Oz (l'angle formé par le pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 situé dans le plan yOz et l'axe Oz fait un angle de $13^\circ 23'$ pour $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$).

Le trait caractéristique de la structure des phases Na_xB_{15} est la présence en position 4(e) d'un sixième atome de bore B_6 qui ne figure ni dans la structure de MgAlB_{14} ni dans celle de Mg_2B_{14} , et l'absence d'atomes isolés correspondants aux sites 4(d) de l'aluminium ou du magnésium. L'existence de cet atome permet un nouveau type de liaison entre les chaînes d'icosaèdres (figure 24).



$\text{NaBO}_{2.8}\text{B}_{14}$ — Projection sur le plan xOy

Fig. 23

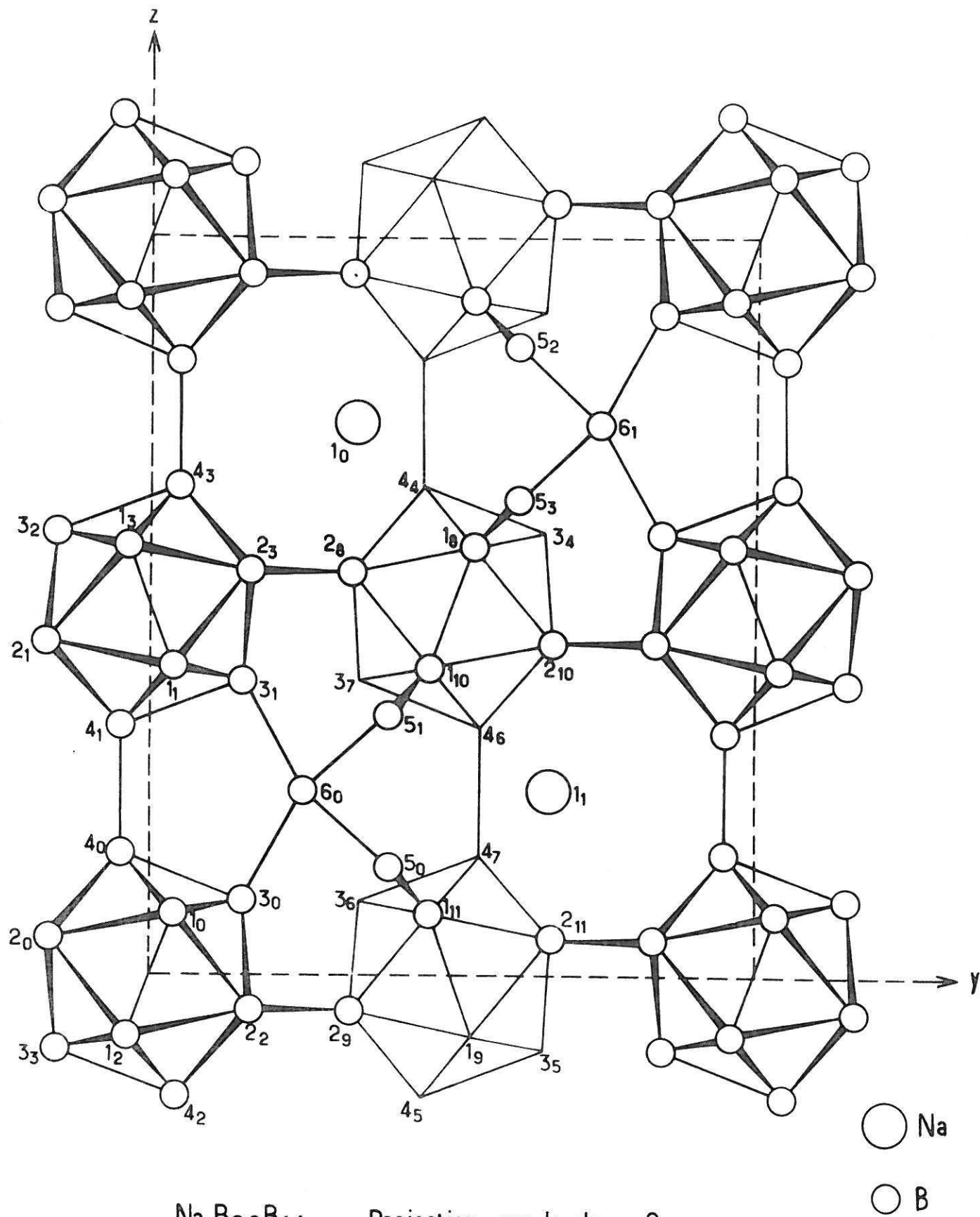


Fig. 24

IV - ETUDE COMPARATIVE DES PHASES $MM'B_{14}$ ($M=Mg, Na; M'=Al, B$)
ou M_2B_{14} ($M=Mg$).

Les trois phases $MgAlB_{14}$, Mg_2B_{14} et $NaB_{0,8}B_{14}$ ayant sensiblement les mêmes paramètres cristallins et le même squelette covalent d'atomes de bore, il était intéressant de les comparer pour tenter de dégager quelques idées générales et pour préciser en particulier le rôle joué par les atomes isolés puisque c'est à leur niveau que les structures se différencient.

A - LIAISONS INTRA-ICOSAEDRIQUES

Nous avons rassemblé au Tableau XVIII la longueur des diverses liaisons intra-icosaédriques dans $MgAlB_{14}$, $NaB_{0,8}B_{14}$ et Mg_2B_{14} .

Liaisons B-B	Nombre	$MgAlB_{14}$ (Å)	$NaB_{0,8}B_{14}$ (Å)	Mg_2B_{14} (Å)
1_0-4_0	4	1,817	1,817	1,872
2_0-4_0	4	1,790	1,816	1,793
3_0-4_0	2	1,839	1,804	1,860
1_0-1_2	2	1,804	1,796	1,660
1_0-2_2	4	1,843	1,801	1,756
2_0-2_6	2	1,847	1,881	1,838
2_0-3_3	4	1,794	1,807	1,784
1_0-3_0	4	1,794	1,759	1,752
1_2-2_2	4	1,787	1,808	1,797

TABLEAU XVIII - Liaisons B-B appartenant au motif icosaédrique

Les longueurs moyennes de la liaison B-B intra-icosaédrique dans les trois phases sont très voisines; celles correspondant à Mg_2B_{14} (1,791 Å) est toutefois légèrement plus faible que celles relatives à MgAlB_{14} (1,809 Å) et à $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ (1,806 Å). Il en résulte que si on assimile l'icosaèdre à une sphère, les clusters B_{12} qui constituent le squelette covalent d'atomes de bore ont pratiquement le même volume.

Notons toutefois qu'au sein d'un même icosaèdre, l'intervalle de dispersion des longueurs des diverses liaisons B-B est nettement plus grand pour $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ (0,122 Å) et Mg_2B_{14} (0,120 Å) que pour MgAlB_{14} (0,060 Å). C'est donc l'icosaèdre de la structure de MgAlB_{14} qui est le plus régulier.

Les valeurs de la longueur moyenne des liaisons B-B intra-icosaédriques dans ces trois phases sont équivalentes à celles rencontrées dans le bore quadratique-I (1,806 Å) et dans les icosaèdres périphériques du motif $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ de YB_{66} (1,808 Å); elles sont par contre sensiblement plus longues que celles qui caractérisent le bore rh- α (1,77 Å) ou l'icosaèdre central du motif $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ de YB_{66} (1,726 Å) (37,38,12).

Il semble donc que la présence d'atomes isolés de bore ou de métal soit responsable d'un allongement sensible de la liaison B-B intra-icosaédrique.

B - LIAISONS B-B DIRIGÉES VERS L'EXTERIEUR DES ICOSAEDRES

Chaque icosaèdre possède douze liaisons B-B dirigées vers l'extérieur, qui sont à l'origine du squelette tridimensionnel d'atomes de bore. Ces liaisons sont de quatre types selon qu'elles sont dirigées vers un atome de bore appartenant à un icosaèdre adjacent ($\text{Ex}: 2_2-2_{15}$ et 4_0-4_1) ou qu'elles font intervenir des atomes de bore isolés de type $\text{B}_{(5)}$ ou $\text{B}_{(6)}$, ce dernier cas étant limité aux phases $\text{Na}_x\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$.

Les longueurs des diverses liaisons dirigées vers l'extérieur de l'icosaèdre sont données, pour les trois composés, au Tableau XIX.

Liaisons B-B	Nombre	MgAlB ₁₄ (Å)	NaB _{0,8} B ₁₄ (Å)	Mg ₂ B ₁₄ (Å)
2 ₂ -2 ₁₅	4	1,762	1,760	1,886
4 ₀ -4 ₁	2	1,711	1,769	1,706
1 ₀ -5 ₇	4	1,754	1,715	1,779
3 ₀ -6 ₀	2	-	1,754	-
3 ₀ -5 ₀	2	1,797	(2,079)	1,884

TABLEAU XIX - Liaisons B-B dirigées vers l'extérieur du motif icosaédrique

Il ressort de ce tableau que les longueurs moyennes des liaisons extérieures à l'icosaèdre sont, dans le cas de MgAlB₁₄ (1,757 Å) et NaB_{0,8}B₁₄ (1,745 Å) sensiblement plus courtes que les liaisons intra-icosaédriques correspondantes (respectivement 1,809 Å et 1,806 Å). Ce résultat rejoint les conclusions tirées par divers auteurs au sujet des variétés allotropiques du bore et de la plupart des borures riches en bore; il n'est par contre pas vérifié pour Mg₂B₁₄ (B-B intra = 1,791 Å contre B-B extra = 1,810 Å), sans qu'il soit pour le moment possible de dire s'il s'agit d'une propriété intrinsèque de cette phase, ou si on doit incriminer la relative imprécision du modèle proposé.

On remarquera que dans les trois phases, les douze liaisons extérieures de l'icosaèdre sont dirigées vers un atome de bore. Il semblerait donc, à partir de cette remarque, que les atomes métalliques ne jouent qu'un rôle secondaire dans le schéma de liaison du réseau icosaédrique et pourrait justifier les importants écarts à la composition idéale signalés pour le magnésium dans MgAlB₁₄ et pour le sodium dans NaB_{0,8}B₁₄.

On notera enfin que la présence de l'atome de type B₍₆₎ dans

$\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ supprime les liaisons directes $\text{B}_{30}-\text{B}_{50}$ qui existaient dans MgAlB_{14} pour les remplacer par des liaisons $\text{B}_{30}-\text{B}_{60}$ plus courtes encore.

C - ORIENTATION DES LIAISONS DIRIGÉES VERS L'EXTÉRIEUR DE L'ICOSAÈDRE

Dans les borures riches en bore les atomes du sous-réseau bore sont liés entre eux par des liaisons dirigées responsables, comme nous l'avons vu, de la présence des motifs pyramidaux dans MgB_4 et icosaédriques dans les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$.

J. L. HOARD et R. E. HUGHES ont émis l'hypothèse que les icosaèdres B_{12} ne s'associent pas entre eux de manière quelconque, et que les douze liaisons extérieures d'un icosaèdre auraient tendance à s'orienter préférentiellement suivant les pseudo-axes de symétrie A_5 correspondants. Il en résulterait qu'une structure basée sur des clusters icosaédriques B_{12} serait d'autant plus stable que cette hypothèse serait mieux vérifiée (13).

De nombreux exemples sont venus justifier le bien-fondé de cette hypothèse. C'est ainsi que le carbure de bore B_4C - dans lequel les icosaèdres B_{12} du sous-réseau bore ont toutes leurs liaisons extérieures B-B ou B-C possédant l'orientation idéale - est stable jusqu'au voisinage de la fusion ($\sim 2500^\circ\text{C}$) alors que le bore rh- α , qui possède le même squelette icosaédrique mais dans lequel six des douze liaisons extérieures de l'icosaèdre sont des liaisons Δ à trois centres, se transforme dès 1200°C pour donner la variété rh- β (38-40).

Puisque nous disposons d'une famille de composés caractérisés par un même sous-réseau bore à motifs B_{12} , mais dans lesquels le schéma des liaisons inter-icosaédrique variait d'un terme à l'autre, il était intéressant d'établir si dans MgAlB_{14} , $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ et Mg_2B_{14} , l'hypothèse de J. L. HOARD et R. E. HUGHES était vérifiée. Il va sans dire toutefois que le modèle proposé pour Mg_2B_{14} étant entaché d'une certaine imprécision, les conclusions le concernant ne pourront qu'être assez qualitatives.

Le tableau XX rassemble les valeurs de l'angle α formé entre chacune des douze liaisons extérieures de l'icosaèdre B_{12} centré à l'origine et le pseudo-axe de symétrie A_5 correspondant, pour les trois phases étudiées.

Nature de la liaison	Nombre de liaisons	$\alpha_{MgAlB_{14}}$	$\alpha_{NaN_{0,8}B_{14}}$	$\alpha_{Mg_2B_{14}}$
$B_{4_0} - B_{4_1}$	2	7°88	13°23	4°11
$B_{2_2} - B_{2_{15}}$	4	22°03	16°66	25°47
$B_{1_0} - B_{5_7}$	4	8°92	11°47	1°55
$B_{3_0} - B_{5_0}$	2	10°03	-	6°48
$B_{3_0} - B_{6_0}$	2	-	21°98	-

TABLEAU XX - Ecart à l'orientation idéale des liaisons B-B dirigées vers l'extérieur du motif icosaédrique dans les phases $MM'B_{14}$

On remarque à partir de ce tableau que les liaisons dirigées vers l'extérieur de l'icosaèdre satisfont à l'hypothèse de J. L. HOARD et R. E. HUGHES à environ 10° près sauf dans deux cas: liaison de type $2_2 - 2_{15}$ et $3_0 - 6_0$. Il est à noter que les liaisons extérieures qui s'écartent le plus de l'orientation idéale sont en même temps des liaisons relativement longues (Tableau XIX). Enfin les écarts à l'orientation idéale sont plus marqués dans le cas de $NaN_{0,8}B_{14}$ que dans celui des autres phases.

Ces résultats illustrent le fait que, la symétrie icosaédrique étant incompatible avec un réseau tridimensionnel, chaque atome de bore appartenant à un cluster icosaédrique placé dans un réseau cristal-

lin doit le plus souvent accepter certaines distorsions (angulaires ou sur la longueur des liaisons) dans son polyèdre de coordination pour satisfaire au mieux les liaisons dirigées qu'il contracte tout en respectant les éléments de symétrie du réseau et les considérations d'encombrement géométrique de ses voisins.

D - LES ATOMES INTERSTITIELS DANS LES PHASES

MM'B₁₄

Les atomes isolés dans les phases riches en bore ont un double rôle; certains complètent le schéma de liaison des motifs du sous-réseau bore en participant à des liaisons dirigées, c'est le cas notamment des atomes de carbone dans B₄C et le "bore" quadr.I, ou des atomes de bore dans les tétraborures de type ThB₄ et les borures MM'B₁₄. D'autres au contraire, généralement de nature métallique, occupent le centre de cages à coordinence élevée formées par les atomes de bore; on admet - le sous-réseau de bore étant déficitaire en électrons - que ces atomes interviennent essentiellement comme donneurs d'électrons tout en comblant les vides présents dans le sous-réseau bore.

Nous tenterons de dégager le rôle joué par les atomes isolés dans les phases MM'B₁₄ en précisant pour chacun d'eux son polyèdre de coordination.

1° - Atomes de bore isolés

Deux types d'atomes de bore isolés B₍₅₎ et B₍₆₎ - dans le cas de NaB_{0,8}B₁₄ - interviennent dans les structures des phases MM'B₁₄.

Les Tableaux XXI et XXII donnent pour chacun d'eux la longueur des liaisons B-B qu'il contracte ainsi que les angles correspondants. On remarquera que la plupart de ces liaisons sont des liaisons courtes, par rapport aux liaisons intra-icosaédriques et correspondent donc à des interactions fortes. Les atomes isolés de bore, y compris l'atome B₍₆₎ qui n'intervient que dans NaB_{0,8}B₁₄ et pourrait de ce fait être considéré comme interstitiel, font donc partie du squelette covalent de bore.

Liaisons B-B	MgAlB ₁₄ (Å)	NaB _{0,8} B ₁₄ (Å)	Mg ₂ B ₁₄ (Å)
5 ₀ -1 ₁₁	1,754	1,715	1,779
5 ₀ -1 ₁₃	1,754	1,715	1,779
5 ₀ -3 ₀	1,797	(2,079)	1,884
5 ₀ -6 ₀	-	1,599	-
6 ₀ -3 ₀	-	1,754	-

TABLEAU XXI - Liaisons B-B échangées par les atomes de type B₍₅₎ et B₍₆₎ dans les phases MM'B₁₄

Angles B-B-B	MgAlB ₁₄	NaB _{0,8} B ₁₄	Mg ₂ B ₁₄
3 ₀ -5 ₀ -1 ₁₁	99°75	-	93°73
1 ₁₃ -5 ₀ -1 ₁₁	117°76	118°78	111°32
6 ₀ -5 ₀ -1 ₁₁	-	120°46	-

TABLEAU XXII - Angles entre les liaisons B-B échangées par l'atome de type B₍₅₎ dans les phases MM'B₁₄

Les atomes de type $B_{(5)}$ ont un environnement trigonal. Dans $MgAlB_{14}$ et Mg_2B_{14} les trois liaisons sont échangées avec des atomes de bore appartenant à trois icosaèdres adjacents, la liaison 5_0-3_0 étant déjà beaucoup plus longue que les liaisons 5_0-1_{11} et 5_0-1_{13} . Dans $NaB_{0,8}B_{14}$ au contraire l'allongement du paramètre b (8,115 Å dans $MgAlB_{14}$; 8,415 dans $NaB_{0,8}B_{14}$) rend moins probable l'existence de liaisons fortes de ce type, mais permet par contre aux atomes de type $B_{(5)}$ de contracter une liaison très forte (1,599 Å) avec les atomes de type $B_{(6)}$.

L'atome de type $B_{(6)}$ occupe à 80 % environ un site très particulier puisqu'il échange quatre liaisons B-B situées dans un même plan yOz ; ces liaisons, de part la symétrie du site, sont de deux types; celles échangées avec les atomes de bore des icosaèdres étant plus longues (1,754 Å) que celles (1,599 Å) liant $B_{(5)}$ avec les atomes de type $B_{(6)}$. Cette disparité s'explique aisément si on remarque à la figure 24 que toute tentative d'allongement de la liaison courte 5_0-6_0 conduirait à écarter encore plus la liaison 3_0-6_0 de l'orientation idéale imposée par le pseudo-axe A_5 de l'icosaèdre centré à l'origine. Or cette liaison est celle qui s'écartere déjà le plus fortement ($\alpha = 21^\circ 98'$) de l'orientation idéale définie par l'hypothèse de J. L. HOARD et R. E. HUGHES: c'est là un nouvel exemple des compromis qu'on rencontre fréquemment dans ce type de structure.

On serait en droit d'attendre que les atomes de type $B_{(6)}$, qui contribuent à satisfaire le schéma de liaisons extérieures des motifs icosaédriques, occupent leurs sites à 100 %. Or les cartes de densités électroniques et les résultats de l'affinement de la structure suggèrent fortement le contraire. Ceci pourrait éventuellement s'expliquer en admettant que les atomes $B_{(5)}$, qui ne sont distants que de 2,079 Å des atomes $B_{(3)}$, demeurent toujours une alternative de liaison possible mais non privilégiée.

2° - Les atomes métalliques

Alors que le rôle joué par les atomes de bore isolés est essentiellement de satisfaire certaines des liaisons extérieures des clus-

ters icosaédriques, celui tenu par les atomes métalliques est plus difficile à saisir. Nous préciserons d'abord la nature des cages occupées par les atomes métalliques à partir des longueurs des diverses liaisons M-B données aux Tableaux XXIII et XXIV.

Liaisons M-B	Nombre	M=Mg dans MgAlB_{14} (Å)	M=Na dans $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ (Å)	M=Mg ₁ dans Mg_2B_{14} (Å)
M-B ₄₀	2	2,811	2,607	2,933
M-B ₂₀	4	2,660	2,704	2,659
M-B ₅₀	2	2,361	2,496	2,304
M-B ₂₁₁	4	2,784	2,871	2,791
M-B ₁₁₁	4	2,736	2,818	2,921

TABLEAU XXIII - Liaison M-B échangées par les atomes métalliques de type M₍₁₎ occupant le site I

Un site I, de type 4(e) est commun aux trois phases; il est occupé par des atomes de sodium dans $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ et des atomes de magnésium dans MgAlB_{14} et Mg_2B_{14} . La cage correspondante est formée à partir de 16 atomes de bore et possède un plan de symétrie passant par les atomes B₄₀, B₄₁, B₅₀, B₅₁ dans le cas des atomes de type M₁₁. Cette cage, représentée en perspective à la figure 25 dans le cas du composé du sodium, n'est pas sans rappeler celle occupée par l'atome métallique dans les tétraborures de type ThB₄ (figure 12c). La cage correspondant au site I peut être décrite comme un prisme à section heptagonale et à bases déformées, deux atomes (4₀ et 4₁) se trouvant situés devant l'une de ses faces latérales; il lui correspond une coordinence élevée (16) et elle est susceptible d'accueillir des atomes relativement volumineux.

Un site II, correspondant à une cage d'atomes de bore plus pe-

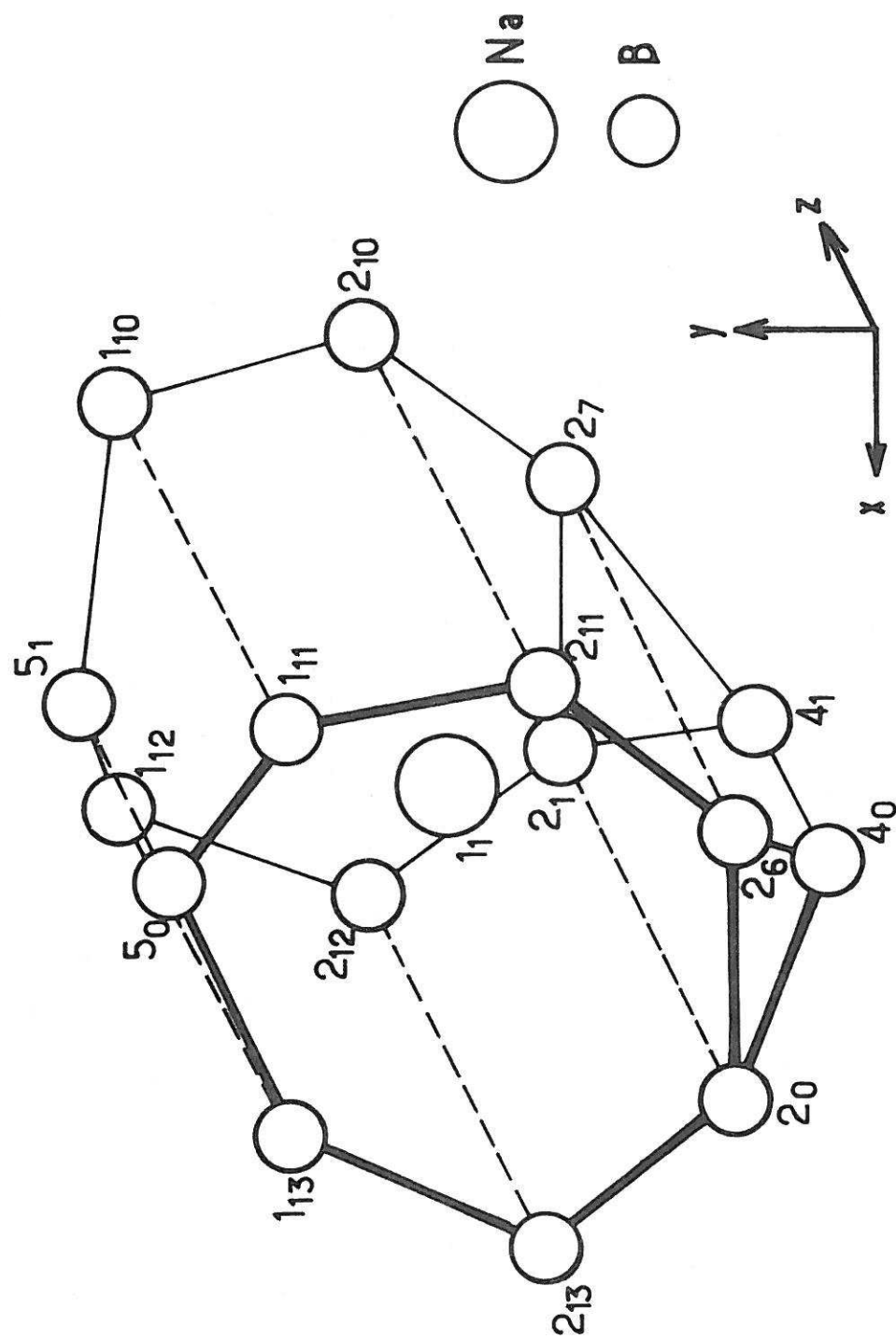


Fig. 25 · Na B_{0,8} B₁₄ — Environnement du Sodium

Liaisons M-B	Nombre	M=Al dans MgAlB_{14} (Å)	M=Mg ₂ dans Mg_2B_{14} (Å)
M-B ₁₀	4	2,417	2,491
M-B ₃₀	4	2,321	2,447
M-B ₅₀	4	2,058	2,218

TABLEAU XXIV - Liaisons M-B échangées par les atomes métalliques occupant le site II.

tite qui possède un centre de symétrie, apparaît dans MgAlB_{14} et Mg_2B_{14} . Le site II est occupé par des atomes d'aluminium dans MgAlB_{14} et par des atomes de magnésium dans Mg_2B_{14} . La cage correspondant au site II est représentée en perspective à la figure 26 dans le cas de MgAlB_{14} ; elle est formée à partir de douze atomes de bore seulement, et son volume est donc sensiblement inférieur à celui de la cage I. Il semble que ce site ne puisse pas accueillir l'atome de sodium, trop volumineux, puisqu'il n'a pas été signalé à ce jour d'heptaborure NaB_7 . La taille du site serait par contre compatible avec celle de l'atome de lithium.

Il est intéressant de noter que les sites disponibles peuvent n'être occupés que de manière fractionnaire. Dans $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ les sites I sont saturés par les atomes de sodium, par contre l'existence de phases $\text{Na}_x\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ avec x pouvant atteindre pratiquement la valeur $x = 0$ montre que la cage de bore peut subsister même lorsqu'elle est presque vide. Si dans Mg_2B_{14} les sites I et II semblent occupés à 100 % comme le suggèrent densité et analyse chimique, par contre ils ne le seraient qu'à 75 % dans MgAlB_{14} (site I: 50 % Mg+25 % Al; site II: 75 % Al). Les différences observées dans les taux d'occupation dépendent sans doute uniquement des conditions de préparation, c'est ainsi que les taux d'occupation sont de 100 % pour $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ et Mg_2B_{14} préparés en tube scellé. Ces considérations montrent donc que si les atomes métalliques contribuent à stabiliser les cages de bore sur le plan géométrique et sans doute électronique, leur présence n'est cependant pas indispen-

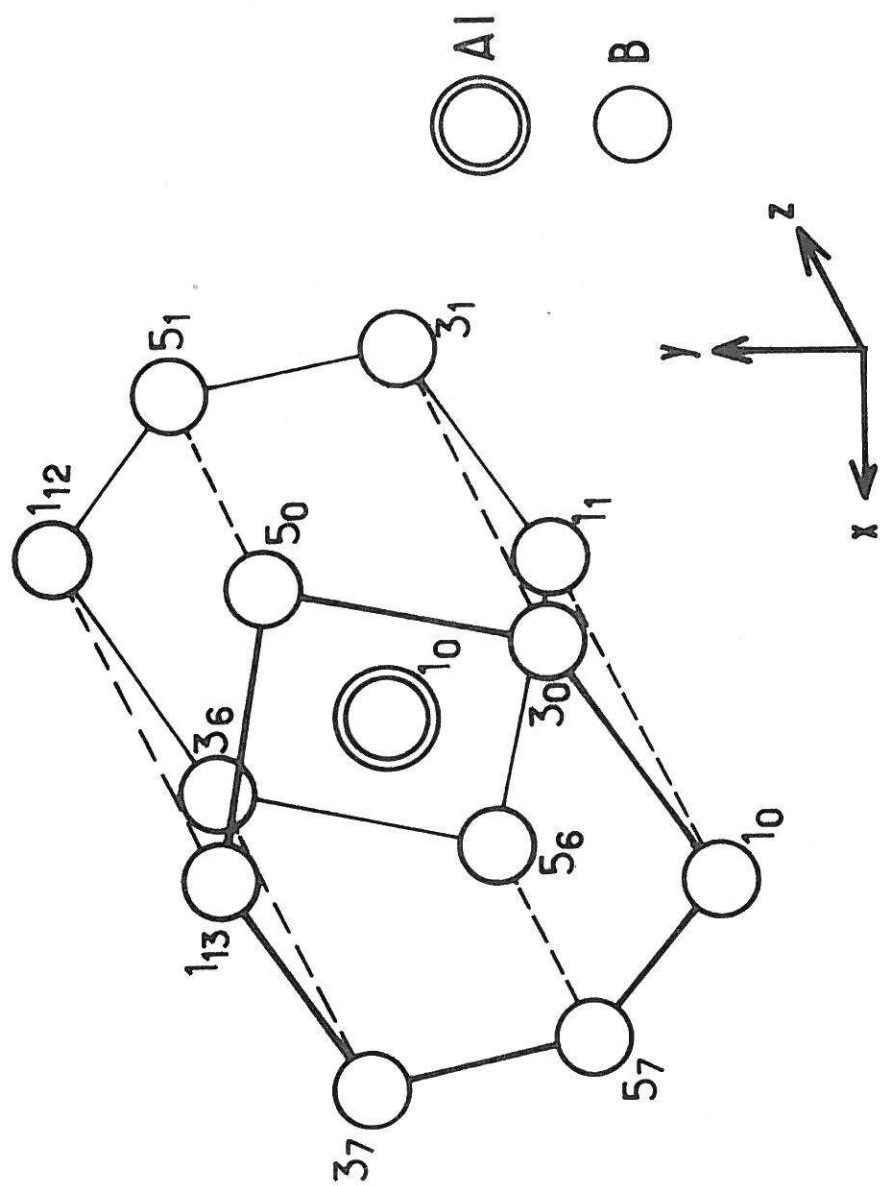
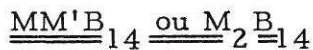


Fig. 26 AlMgB₁₄ — Environnement de l'aluminium
(site II)

sable puisque la non-stœchiométrie est de règle dans ce type de composés. Ces phases sont donc de type "clathrates" et on peut par conséquent les rapprocher des composés formés par le silicium ou le germanium avec les métaux alcalins (41).

V - COMPORTEMENT ELECTRIQUE DES PHASES DE TYPE



Les phases $MM'B_{14}$ et M_2B_{14} étant en fait des clathrates présentent les propriétés du squelette covalent de bore. C'est ainsi par exemple que NaB_{15} , MgB_7 et $MgAlB_{14}$ ne sont pas attaqués par les acides non oxydants en solutions diluée ou concentrée contrairement au diborure MgB_2 . Cette différence de comportement est due au fait que MgB_2 présente une structure à couches où l'atome métallique n'est pas protégé, alors que dans les phases $MM'B_{14}$ ou M_2B_{14} , ce dernier est masqué à ces réactifs par une cage de bore inerte.

Dans le domaine des propriétés électriques on pouvait s'attendre à obtenir pour les phases $MM'B_{14}$ et M_2B_{14} un comportement semi-conducteur voisin de celui du bore.

En l'absence de monocristaux de taille suffisante, des mesures de conductance électrique $1/R$ ont été effectuées de 77 à 650 K sur des échantillons frittés à 650°C et sous 50 kb.

La figure 27 donne, à titre d'illustration, la variation du logarithme de la conductance en fonction de la température pour $NaB_{0,8}B_{14}$. L'allure de la courbe est bien caractéristique d'un semi-conducteur dopé. On retrouve ainsi pour ces borures un comportement analogue à celui rapporté par C. CROS, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, pour certains clathrates du silicium et du germanium (42).

Dans le domaine de conduction intrinsèque atteint vers 300K les largeurs de bandes interdites ont été calculées à l'aide de la formule:

$$\text{Log } \frac{1}{R} = - \frac{E_g}{2kT} + \text{Constante}$$

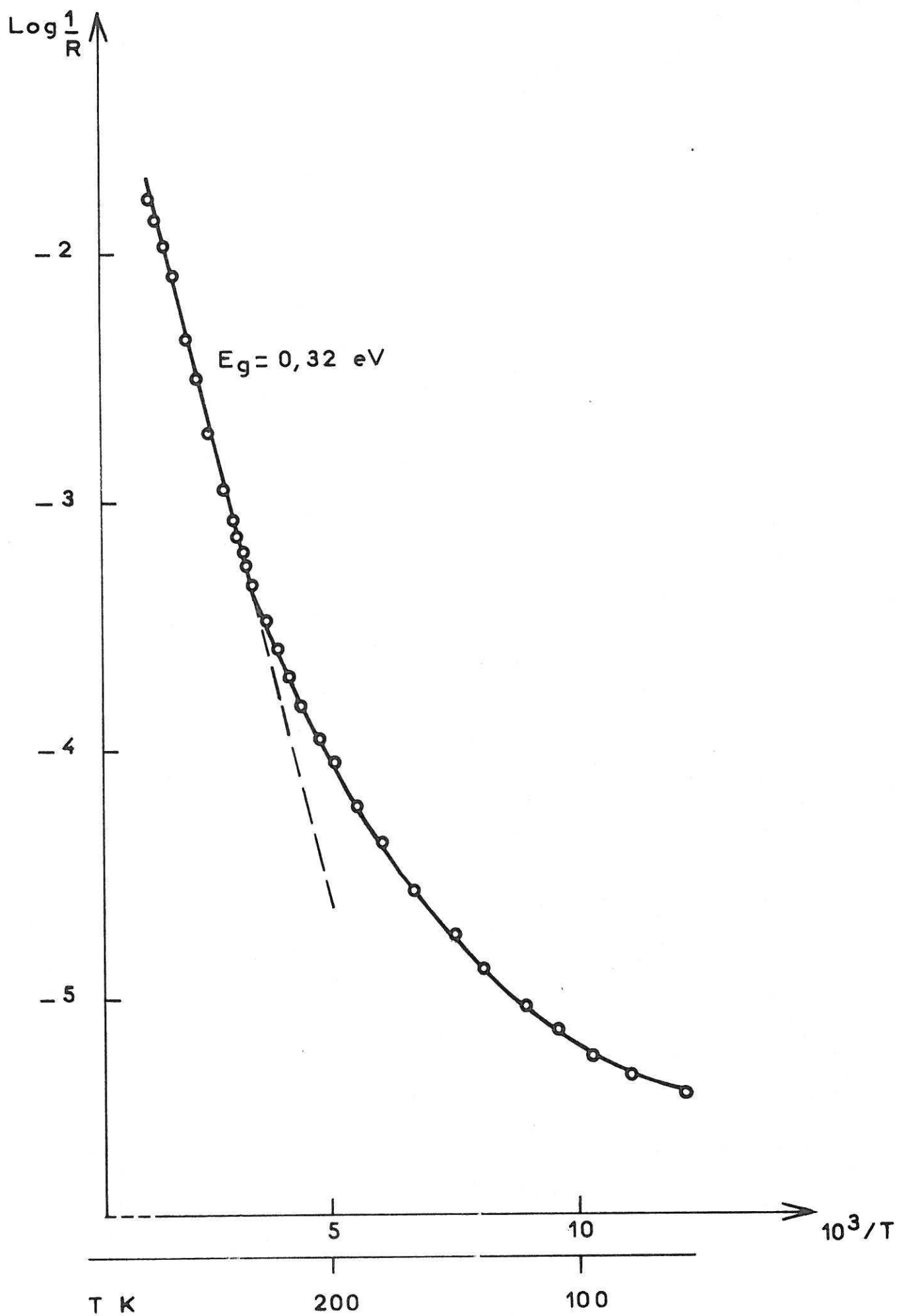


Fig 27 Comportement électrique de $\text{NaB}_{0.8}\text{B}_{14}$

Elles sont de l'ordre de 0,3 eV pour les diverses phases étudiées dans la famille $\text{Na}_x\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$, c'est à dire notamment plus faibles que celles rapportées pour le bore rh- β (1,4 à 1,6 eV) (43,44).

VI - CONCLUSIONS

A partir d'analogies observées dans les spectres Debye-Scherrer nous avons montré que la phase γ du système bore-magnésium était un heptaborure Mg_2B_{14} isotype du borure ternaire MgAlB_{14} préparé et étudié par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY. Ces deux phases possèdent un squelette covalent de bore formé d'icosaèdres B_{12} qu'on retrouve également dans la phase φ du système bore-sodium.

En poursuivant l'affinement de la structure de la phase φ , nous avons établi que sa formule exacte est $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$. Des études structurales entreprises sur deux cristaux de composition $\text{Na}_{0,85}\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ et $\text{Na}_{0,72}\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ nous ont permis d'établir que la pyrolyse de la phase φ conduit à des phases lacunaires en sodium.

Dans une étude cristallographique des phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Na}$; $\text{M}'=\text{Al}, \text{B}$) et M_2B_{14} ($\text{M}=\text{Mg}$) nous avons précisé les caractères du sous-réseau bore commun à tous ces composés, la nature des liaisons et le rôle des atomes isolés de bore et de métal.

Les analogies présentées entre les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$, M_2B_{14} et les clathrates du silicium et du germanium pouvaient laisser penser que ces matériaux auraient, en particulier sur le plan chimique et électrique, des propriétés voisines de celles du bore. Des premières mesures électriques effectuées sur échantillons frittés, il ressort que les borures $\text{MM}'\text{B}_{14}$ ou M_2B_{14} sont effectivement des semi-conducteurs comme le bore lui-même.

Puisque les composés MgB_4 , $\text{MM}'\text{B}_{14}$ et M_2B_{14} sont caractérisés par des sous-réseaux bore dans lesquels le polyèdre de coordi-

nation du bore est, préférentiellement, une pyramide à base pentagonale possédant un pseudo-axe de symétrie d'ordre 5, il est logique avant de conclure notre mémoire de tenter de les situer parmi les autres phases présentant la même caractéristique.

Chapitre V

REMARQUES CRISTALLOCHIMIQUES
SUR LES PHASES RICHES EN BORE

La plupart des phases riches en bore sont caractérisées par la présence de clusters d'atomes de bore, possédant un ou plusieurs pseudo-axes de symétrie d'ordre 5, tels les motifs icosaédriques B_{12} ou $(B_{12})_n$.

Il n'est pas surprenant de trouver des motifs icosaédriques dans les réseaux pauvres en électrons des phases riches en bore car ils fournissent un moyen très efficace, sur le plan de l'encombrement géométrique, pour disposer autour d'un point douze sphères de même diamètre dans un volume minimal. L'icosaèdre régulier est un polyèdre à symétrie élevée puisqu'il possède: un centre de symétrie, 15 axes binaires, 10 axes ternaires, 6 axes d'ordre cinq et 15 plans de symétrie.

Dans ces clusters, un atome de bore possède cinq voisins bore à courte distance et échange de plus une sixième liaison vers l'extérieur du motif (figure 28b). Suivant les cas cette liaison peut être dirigée:

- soit vers un atome de bore appartenant à un cluster adjacent
- soit vers un atome isolé qui peut être un atome de bore ou un atome de nature différente.

Comme nous l'avons déjà mentionné, J. L. HOARD et R. E. HUGHES ont émis l'hypothèse que dans ces motifs à caractère covalent, la sixième liaison échangée par un atome de bore vers l'extérieur du cluster, a tendance à s'orienter préférentiellement selon le pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 correspondant. Il résulte de ce pos-

tulat que le polyèdre idéal de coordinence du bore dans ce type de phases devrait être une pyramide régulière à base pentagonale (13).

Pour conserver un tel polyèdre de coordination dans un réseau purement construit à partir d'icosaèdres B_{12} , il faudrait que chaque icosaèdre puisse être lui-même entouré icosaédriquement par douze icosaèdres identiques. Un tel arrangement est théoriquement impossible à longue distance, puisqu'on ne peut engendrer un réseau bi- ou tridimensionnel à partir d'opérations de symétrie autour d'axes d'ordre 5. Ceci peut cependant être envisagé, à courte distance, en introduisant certaines distorsions dans le polyèdre de coordination du bore.

Si le cluster B_{12} correspond à un mode d'empilement assez compact pour douze atomes de bore, par contre l'association de ces motifs à l'aide de liaisons dirigées suivant des pseudo-axes de symétrie d'ordre cinq, conduit à un mauvais remplissage de l'espace cristallin. Il en résulte que les squelettes covalents formés à partir de motifs icosaédriques B_{12} ou $(B_{12})_n$ sont relativement aérés, les lacunes qui y figurent étant d'autant plus grandes que les clusters sont plus volumineux. Ce caractère distingue fondamentalement ce type d'assemblage de motifs covalents, des empilements compacts d'atomes métalliques.

La stabilité de l'édifice cristallin impose, que les vides laissés nécessairement par les divers modes d'association des clusters, soient comblés à l'aide d'atomes complémentaires. Ces atomes pourront être soit des atomes de bore isolés - ou appartenant eux-mêmes à des groupements, si le vide à combler est volumineux - soit des atomes de nature différente. Dans tous les cas ils se placeront, non comme de simples atomes interstitiels, mais de manière à permettre aux atomes de bore des icosaèdres constituant la cage d'accueil, de satisfaire au mieux la règle de J. L. HOARD et R. E. HUGHES.

La complexité structurale des phases riches en bore résulte précisément de l'antagonisme entre les conséquences stéréochimiques impliquées par la règle de J. L. HOARD et R. E. HUGHES et l'impossi-

bilité de construire des réseaux tridimensionnels conservant les pseudo-axes de symétrie d'ordre 5 des clusters B_{12} ou $(B_{12})_n$.

Les caractères structuraux de quelques unes des phases riches en bore basées sur un motif à pseudo-axe de symétrie d'ordre 5, sont rassemblés au Tableau XXV. On a fait apparaître dans le tableau la nature du motif du sous-réseau bore, et le mode de remplissage des vides qui y figurent.

Nous mettrons d'abord en évidence l'individualité du motif pyramidal à base pentagonale (cas de MgB_4) que nous rattacherons au motif icosaédrique B_{12} (cas du bore rh- α , de B_4C et des phases $MM'B_{14}$). Puis en décrivant succinctement les structures du bore rh- β et des borures de type YB_{66} , nous montrerons qu'il est possible - au moins localement - de conserver tous les pseudo-axes de symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre. Nous essaierons de dégager enfin, une évolution structurale du motif de base du sous-réseau bore, dans les phases riches en bore, où prédomine la coordinence six du bore.

I - MISE EN EVIDENCE DE L'INDIVIDUALITE DU MOTIF PYRAMIDAL A BASE PENTAGONALE

Le trait caractéristique de la structure de MgB_4 est la présence de pyramides pentagonales dans le sous-réseau bore; les motifs pyramidaux B_6 qui en résultent forment des chaînes par la mise en commun d'une arête (figures 5 et 7). Ces motifs, qui possèdent un pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 confèrent - comme nous l'avons vu au chapitre II - la coordinence 6 à 25% des atomes de bore au sein de leur sous-réseau.

Une partie des atomes de bore a donc déjà dans MgB_4 le polyèdre de coordination qui les caractérise lorsqu'ils sont engagés dans les clusters icosaédriques B_{12} . L'icosaèdre, sur le plan formel, résulte en effet de la condensation complète de pyramides à base pentagonale analogues à celles qui constituent les chaînes du sous-réseau bore du tétraborure de magnésium (figures 28a et b). MgB_4 dans lequel ces pyramides

Structure type	Groupe spatial	Paramètres du réseau cristallin	Motif du réseau de bore	Nature du remplissage des vides entre les motifs	Références
MgB ₄	Pnam	a = 5,464 Å b = 7,472 Å c = 4,428 Å	Pyramide pentagonale B ₆	Atomes de magnésium	(45, 46)
B rh-α	R $\bar{3}$ m	a = 5,057 Å α = 58°06'	Icosaèdre B ₁₂	-	(38)
B ₄ C	R $\bar{3}$ m	a = 5,167 Å α = 65°36'	Icosaèdre B ₁₂	Chafon C - B - C ou C - C - C	(39, 40)
NaB _{0,8} B ₁₄	I mam	a = 5,847 Å b = 8,415 Å c = 10,298 Å	Icosaèdre B ₁₂	Chafon B 	(6, 47)
B rh-β	R $\bar{3}$ m	a = 10,145 Å α = 58°4'	Icosaèdre tronqué B ₁₂ (B ₆) ₁₂	Configuration B ₁₀ -B-B ₁₀	(48)
YB ₆₆	Fm3c	a = 23,440 Å	Icosaèdre géant B ₁₂ (B ₁₂) ₁₂	Configurations en cages B ₃₆ (Y) et B ₄₈ (Y)	(12)

TABLEAU XXV - Structures types de quelques phases riches en bore basées sur un motif à pseudo-axe de symétrie d'ordre 5

ne sont que très peu condensées, est donc la première phase où l'individualité du motif est clairement démontrée.

La figure 28 a montre de plus que la liaison dirigée vers l'extérieur de la pyramide est orientée avec une très bonne approximation suivant le pseudo-axe d'ordre 5 correspondant (la valeur théorique de l'angle dans une pyramide régulière est $121^{\circ}43'$), et satisfait donc la règle de J. L. HOARD et R. E. HUGHES.

II - QUELQUES EXEMPLES DE STRUCTURES BASEES SUR LE MOTIF ICOSAEDRIQUE B_{12}

Au vu de ce que nous venons de montrer, il était logique d'attendre pour la phase γ du système bore-magnésium, plus riche en bore que MgB_4 , une structure basée sur un motif icosaédrique. De tels motifs se rencontrent dans de très nombreuses autres phases: variétés rh- α et quadr.-I du bore, B_4C , AlB_{10} , borocarbures etc ... Nous illustrerons sur deux exemples les considérations cristallographiques générales qui précèdent.

A - STRUCTURES CRISTALLINES DU BORE rh- α ET DU CARBURE DE BORE

1° - La variété rh- α du bore:

La structure cristalline de la variété rh- α du bore, établie par B. F. DECKER et J. S. KASPER, est à ce jour l'exemple le plus simple de structure basée sur le motif icosaédrique B_{12} (38).

Les clusters B_{12} centrés aux huit sommets de la maille rhomboédrique sont orientés de telle sorte que 3 de leurs 6 axes de symétrie d'ordre 5 soient dirigés selon les arêtes du rhomboèdre. Les icosaèdres se trouvent liés entre eux, le long de ces arêtes, par des liaisons B-B directes à deux électrons. Il résulte de cet arrangement des icosaèdres que 6 des 12 liaisons échangées par un cluster B_{12}

vers l'extérieur ont l'orientation idéale prévue par la règle stéréochimique (figure 29a).

La structure peut être considérée comme formée de couches d'icosaèdres se développant parallèlement au plan de base de la maille hexagonale et constituant un "empilement" cubique faces centrées déformé, puisque l'angle du rhomboèdre est de $58^{\circ}06'$ au lieu de 60° (figure 29a et b). La cohésion entre couches voisines est assurée pour chaque icosaèdre par les six liaisons covalentes ($1,71 \text{ \AA}$) d'orientation idéale, alors que dans une même couche chaque cluster est lié à ses six voisins par des liaisons Δ à trois centres beaucoup plus longues ($2,03 \text{ \AA}$) (figure 29b et c).

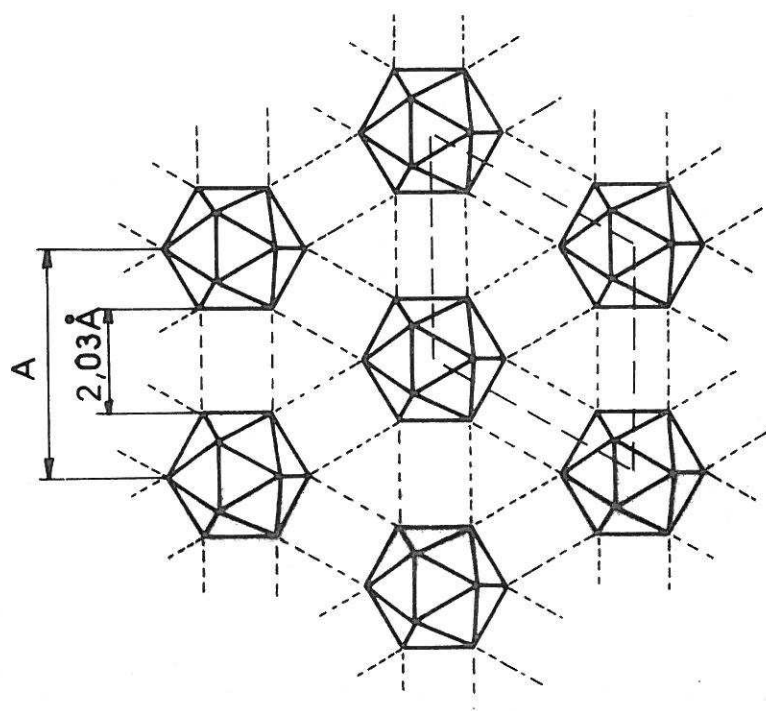
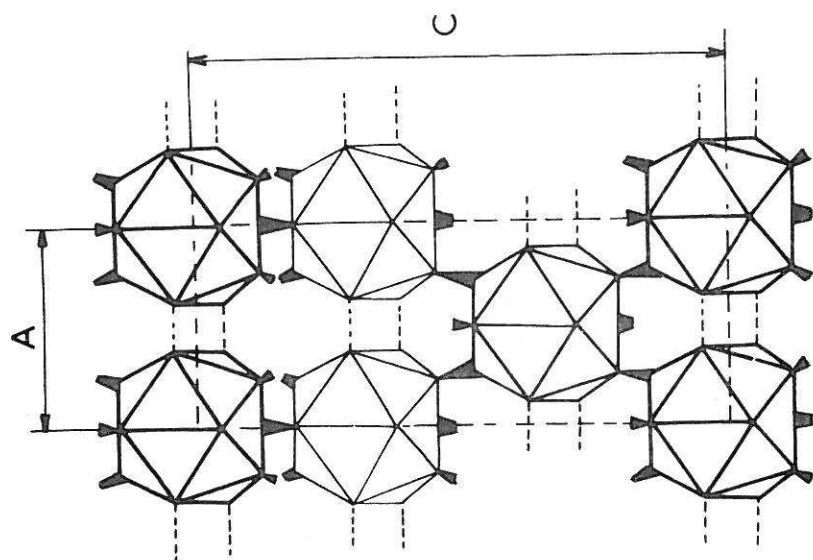
Ainsi dans ce type de structure, la moitié seulement des liaisons dirigées vers l'extérieur des clusters possède l'orientation idéale; l'autre moitié correspondant à des liaisons de faible énergie est responsable du peu de stabilité thermique de ce matériau.

2° - Le carbure de bore :

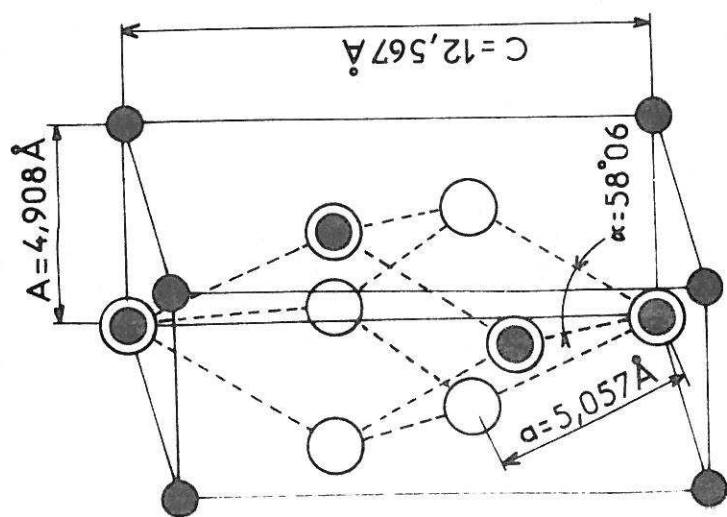
La structure du carbure de bore B_4C - ainsi que celles d'autres phases du même type - dérive directement de la structure précédente. Elle est en effet constituée d'un "empilement" c.f.c déformé d'icosaèdres B_{12} , à symétrie rhomboédrique ($\alpha = 65^{\circ}36'$), dont les lacunes octaédriques sont comblées par des atomes supplémentaires (39,40).

Dans le cas du carbure de bore, la lacune octaédrique, située au centre de la maille élémentaire, est occupée par un chaînon C-B-C ou C-C-C, dans lequel les deux atomes de carbone terminaux, hybridés sp^3 , échangent trois liaisons avec des atomes de bore appartenant à des clusters B_{12} voisins (figure 30).

Le rôle joué par les atomes de carbone est fondamental, puisque ceux-ci permettent aux atomes de bore des clusters, non engagés dans des liaisons inter-icosaédriques directes le long des arêtes du rhomboèdre, de satisfaire leurs liaisons extérieures. C'est ainsi



b - Liasons Δ



a

- B₁₂ maille rhomboédrique
- B₁₂ maille hexagonale

Fig.29 Structure du bore rh- α

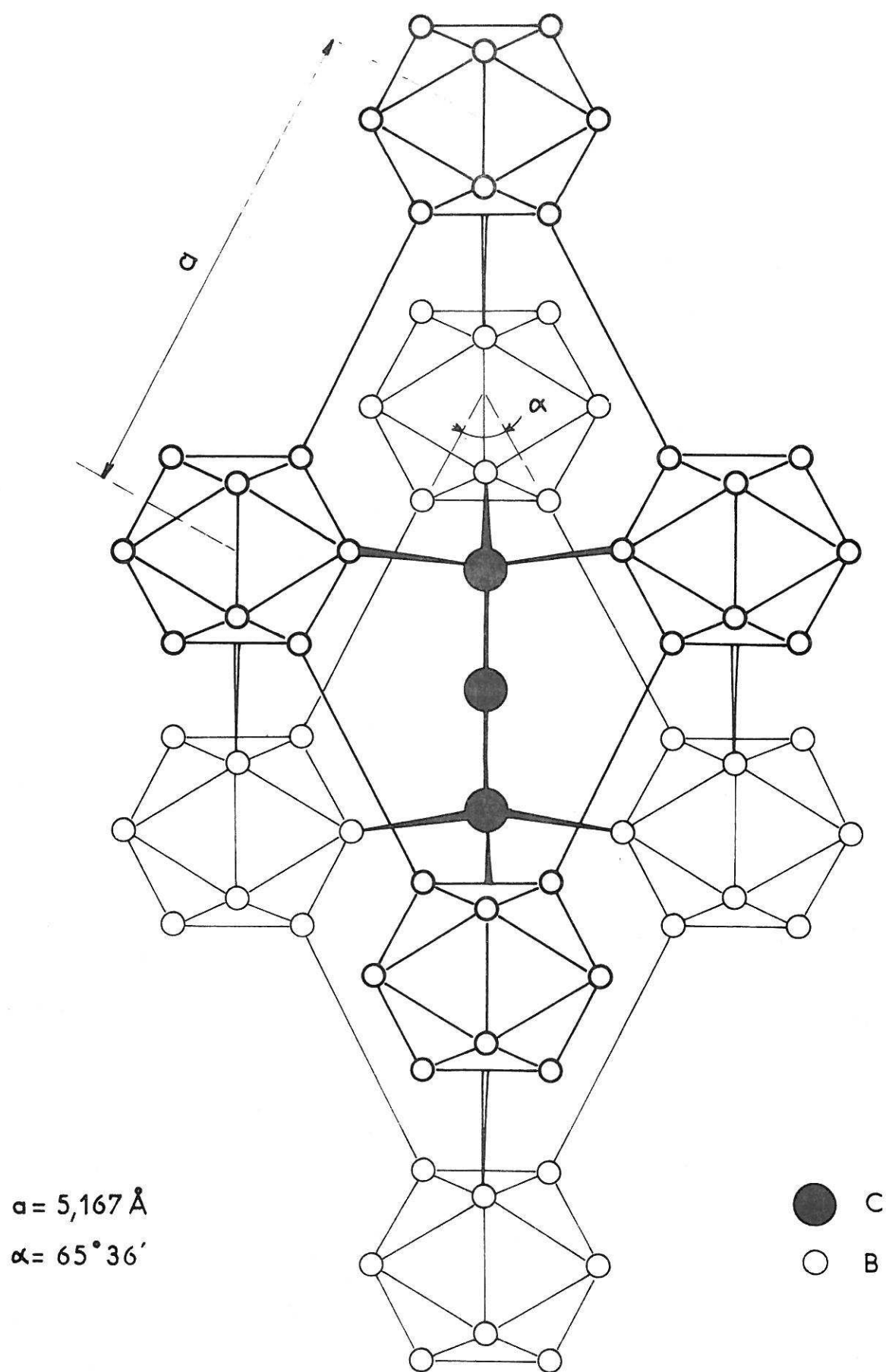


Fig. 30 - Structure du carbure de bore

que les liaisons $\triangle$ à trois centres responsables de la faible stabilité du bore rh- α sont remplacées ici par des liaisons B-C fortes. De plus, la position des atomes de carbone dans la lacune est telle que les liaisons B-C sont très exactement orientées suivant les pseudo-axes d'ordre 5 des icosaèdres correspondants.

Tous les atomes de bore des clusters B_{12} échangeant, vers l'extérieur, des liaisons B-B ou B-C d'orientation idéale, la structure résultante demeure stable jusqu'à la température de fusion du matériau (vers 2500°C) alors que la structure du bore rh- α est détruite dès 1200°C.

B - STRUCTURES CRISTALLINES DES PHASES $MM'B_{14}$

Le squelette de bore dans les phases de formule générale $MM'B_{14}$ est, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, essentiellement constitué d'icosaèdres B_{12} qui se répètent dans le réseau par le jeu des opérations de symétrie dues au groupe spatial.

Une partie seulement des liaisons dirigées vers l'extérieur d'un cluster B_{12} est satisfaite par des liaisons directes inter-icosaédriques (Ex: $B_{4_0} - B_{4_1}$; $B_{2_2} - B_{2_{15}}$). Le mode d'arrangement des icosaèdres laisse ici des vides de grandes tailles dans des plans parallèles à yoz. Dans le cas des phases $MgAlB_{14}$ et Mg_2B_{14} ces vides sont en partie occupés par deux atomes de bore isolés de type B_5 . Dans celui de $NaB_{0,8}B_{14}$ l'augmentation de taille de l'atome métallique entraîne un allongement de la lacune suivant oy (le paramètre b passe de 8,115 Å pour $MgAlB_{14}$ à 8,415 Å pour $NaB_{0,8}B_{14}$) et implique la présence dans la lacune d'un troisième atome de bore isolé de type $B_{(6)}$. Ces atomes de bore se répartissent dans les plans parallèles à yoz de manière à ce que les liaisons B-B qu'ils échangent avec les atomes des clusters B_{12} satisfassent au mieux la règle d'orientation de J. L. HOARD et R. E. HUGHES. Le Tableau XX montre que l'angle α qui rend compte de l'écart à l'orientation idéale des liaisons dirigées vers l'extérieur des motifs B_{12} demeure en général faible, sauf pour les liaisons de type:

$B_{2_2} - B_{2_{15}}$ et $B_{3_0} - B_{6_0}$ (dans $NaB_{0,8}B_{14}$).

Il apparaît, comme nous l'avons déjà souligné au chapitre IV, que les atomes métalliques dans les phases $MM'B_{14}$ ne jouent pas un rôle déterminant dans l'établissement des liaisons dirigées vers l'extérieur des icosaèdres, contrairement au cas du carbure de bore, par exemple, où les atomes de carbone contribuent à satisfaire la moitié de celles-ci. Il en résulte de larges possibilités de non-stoéchiométrie illustrées dans les phases $Na_x B_{0,8} B_{14}$. Il est donc vraisemblable que le rôle joué par les atomes métalliques se situe plutôt sur le plan électronique que stéréochimique.

Il ressort de notre étude des phases $MM'B_{14}$, qu'un même réseau construit à partir d'icosaèdres B_{12} peut être stabilisé par des atomes de nature variée à condition toutefois que le schéma de liaisons B-B dirigées vers l'extérieur des clusters satisfasse au mieux la règle stéréochimique de J.L. HOARD et R.E. HUGHES.

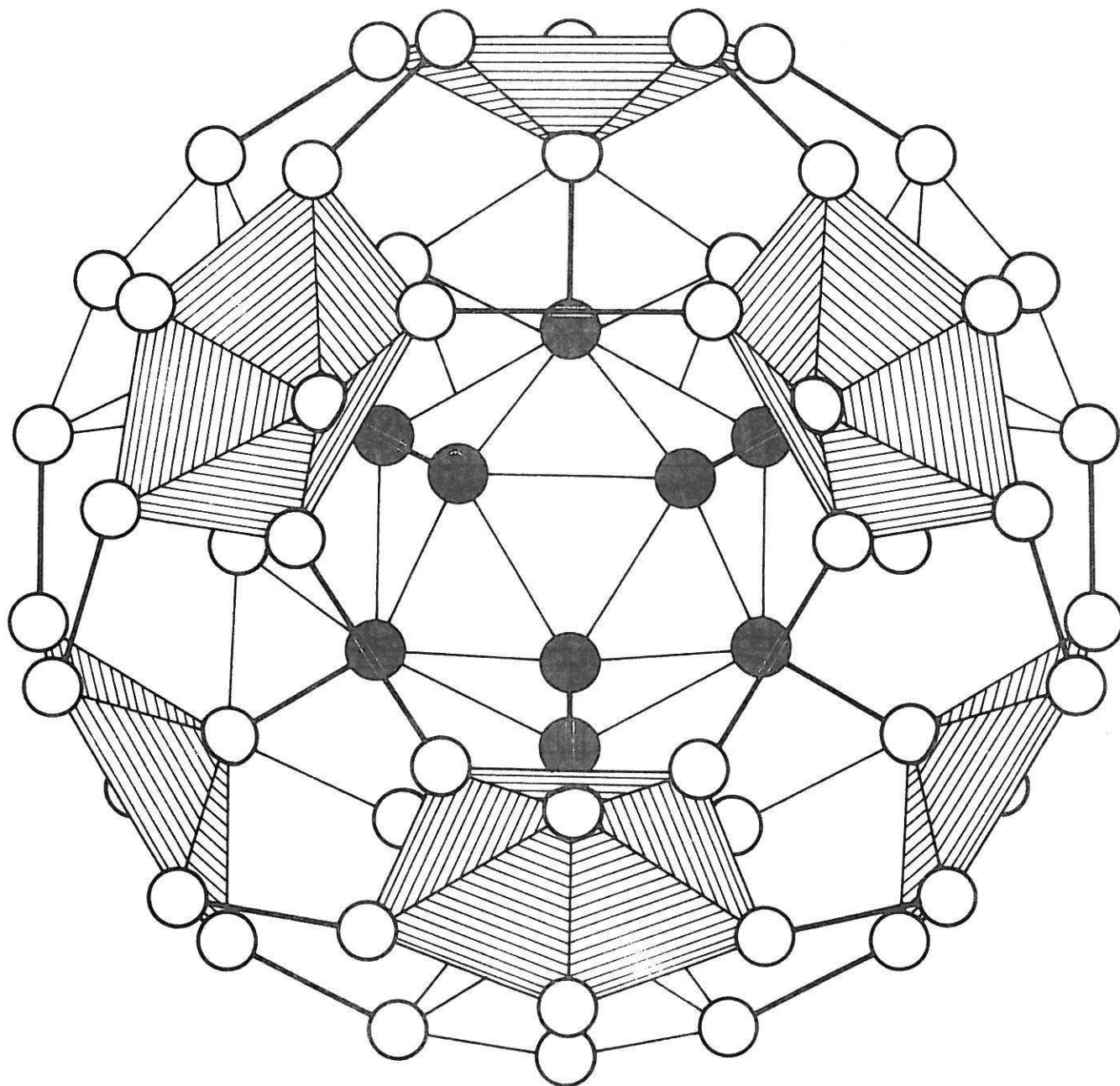
III - STRUCTURES BASEES SUR UN CLUSTER GEANT A SYMETRIE ICOSAEDRIQUE

Dans les structures types bore rh- β et YB_{66} , le sous-réseau bore peut être décrit à partir de clusters géants à 84 et 156 atomes de bore conservant avec une bonne approximation tous les éléments de symétrie de l'icosaèdre, donc en particulier ses six axes d'ordre 5.

A - LE BORE rh- β

La maille élémentaire du bore rh- β contient 105 atomes. Elle peut être décrite assez simplement à partir d'un polyèdre P contenant 84 atomes et correspondant à une entité $B_{12}(B_6)_{12}$. Le polyèdre P, représenté à la figure 31, est constitué d'un icosaèdre central B_{12} , entouré icosaédriquement de 12 pyramides à base pentagonale B_6 . Ce motif conserve avec une bonne approximation tous les axes de symétrie d'ordre 5 de l'icosaèdre central (48).

Les motifs $B_{12}(B_6)_{12}$, centrés aux 8 sommets de la maille rhomboédrique, sont orientés de telle sorte que 3 de leurs 6 pseudo-



Polyèdre P de formule $B_{12}(B_6)_{12}$

- Atomes de bore de l'icosaèdre central
- Atomes de bore appartenant aux douze pyramides à base pentagonale

Fig. 31

axes de symétrie d'ordre 5 soient dirigés - comme dans le cas du bore rh- α - selon les arêtes du rhomboèdre. Il en résulte qu'au milieu de chacune des arêtes, deux pyramides B_6 appartenant à deux polyèdres P adjacents, forment un icosaèdre B_{12} .

La structure peut aussi être décrite, comme dans le cas de la variété rh- α , à partir de couches de motifs $B_{12}(B_6)_{12}$ parallèles au plan de base de la maille hexagonale et formant un "empilement" c.f.c.déformé ($\alpha = 65^\circ 17'$ au lieu de 60°). Il existe au centre de la maille rhomboédrique une "lacune octaédrique" de grande taille, se développant suivant l'axe 3 du rhomboèdre. Alors que la lacune ne nécessitait pour être comblée qu'un chafnon de trois atomes dans le cas du carbure de bore, celle du bore rh- β requiert un nombre d'atomes de bore complémentaires beaucoup plus important, eu égard à la taille des motifs $B_{12}(B_6)_{12}$ constituant l'empilement. Ces atomes forment dans la lacune deux nouveaux polyèdres P' à 10 atomes, liés entre eux par un atome de bore isolé situé au centre de la maille. Les polyèdres P' sont constitués de trois pyramides pentagonales condensées autour d'un sommet B_0 et de faces communes, comme le montre la figure 32a. La configuration B_{10} -B- B_{10} joue donc, sur le plan formel, un rôle analogue à celui tenu par les chafnons C-C-C ou C-B-C dans le carbure de bore.

Dans une couche de l'empilement c.f.c.déformé, trois polyèdres P sont liés entre eux par l'intermédiaire d'un polyèdre P' à 10 atomes de bore. La figure 32b montre que chaque polyèdre P' forme, avec trois pyramides pentagonales $B_6(p_1, p_2 \text{ et } p_3)$ appartenant aux polyèdres P adjacents, trois icosaèdres B_{12} condensés autour du sommet commun B_0 (les polyèdres P ont été représentés schématiquement par des arcs de cercle, une partie de l'icosaèdre central et une seule pyramide périphérique B_6). La formule structurale à associer au bore rh- β est donc:

$$B_{84} + 2B_{10} + B.$$

Sans vouloir entrer dans l'étude détaillée de l'orientation des liaisons B-B dirigées vers l'extérieur des icosaèdres B_{12} , on peut néanmoins dire que dans le réseau formé par les atomes de bore, 80 % d'entre

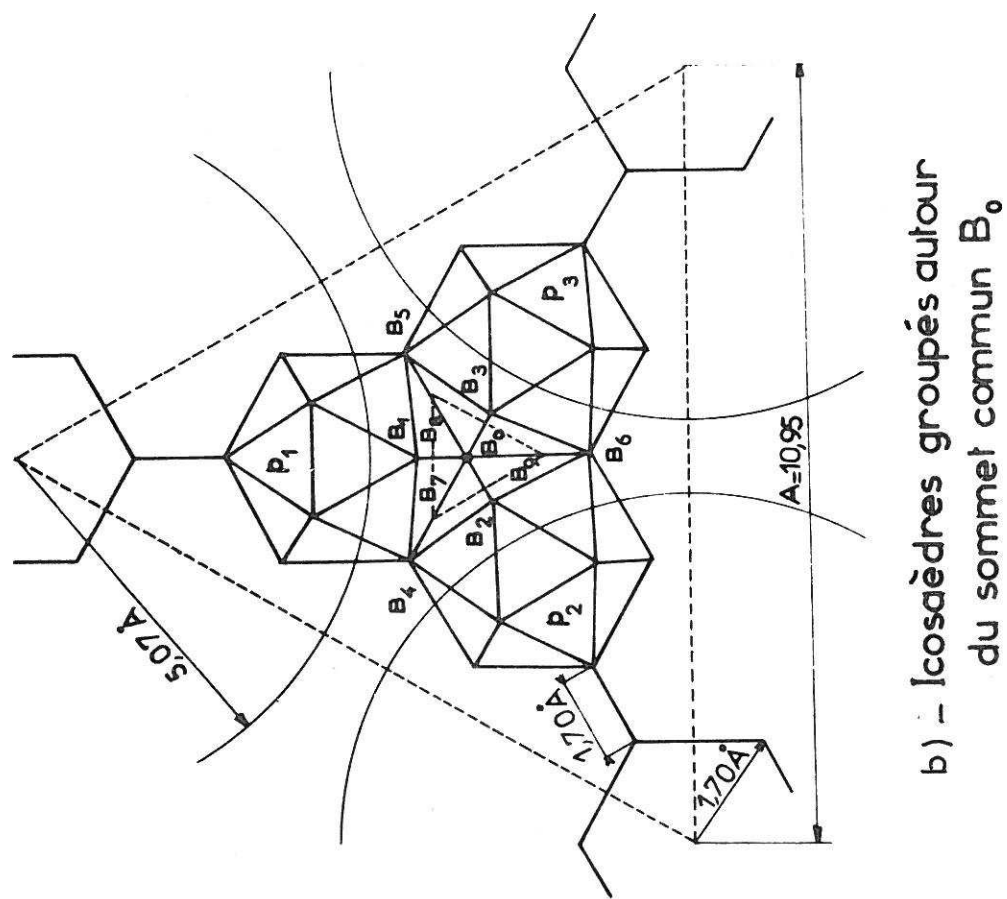
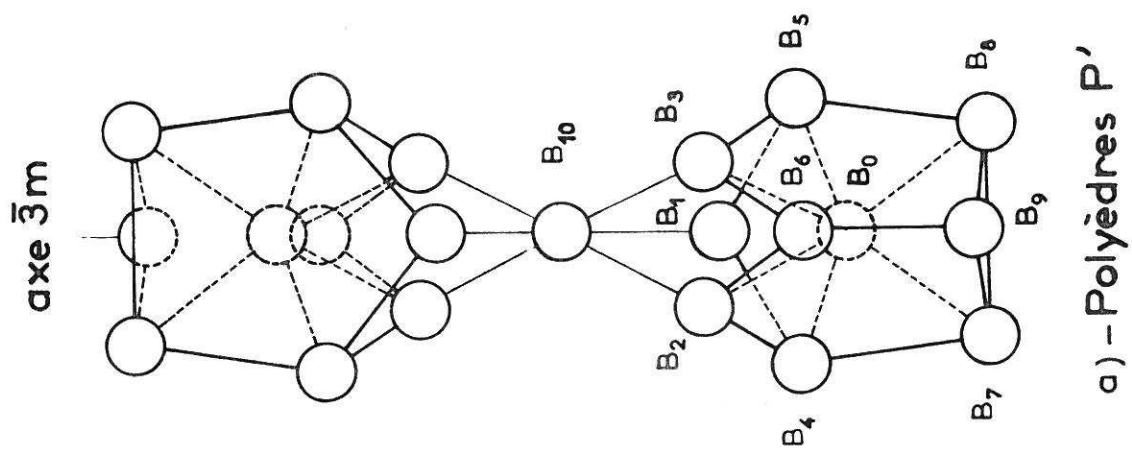


Fig.32 – Structure du bore β

eux possèdent un polyèdre de coordination presque idéal. Cette caractéristique confère au bore rh- β une grande stabilité thermique: c'est ainsi que la structure est stable jusqu'au point de fusion (2200°C) sous une pression d'un bar et jusqu'à 1800°C sous une pression de 80kb (49).

B - LES BORURES DE TYPE YB_{66}

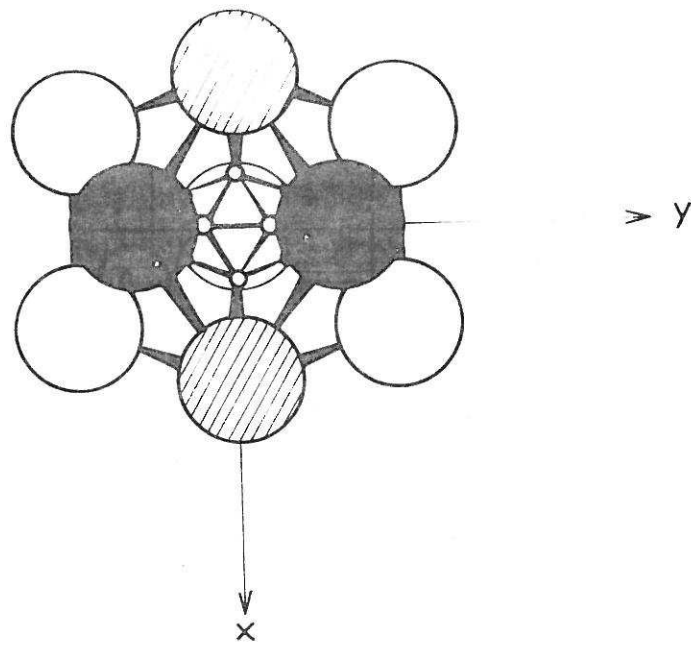
La structure de YB_{66} a été établie par S. M. RICHARDS et J. S. KASPER. La maille élémentaire est cubique ($a = 23,44 \text{ \AA}$) et contient 1584 atomes de bore (12).

La structure apparemment complexe, peut être décrite assez simplement à partir d'un empilement à symétrie cubique simple de motifs géants $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ à 156 atomes de bore. Ce nouveau cluster, représenté schématiquement à la figure 33a, n'est en fait qu'un icosaèdre géant constitué d'un icosaèdre central B_{12} lui-même entouré icosaédriquement par douze icosaèdres B_{12} légèrement plus volumineux.

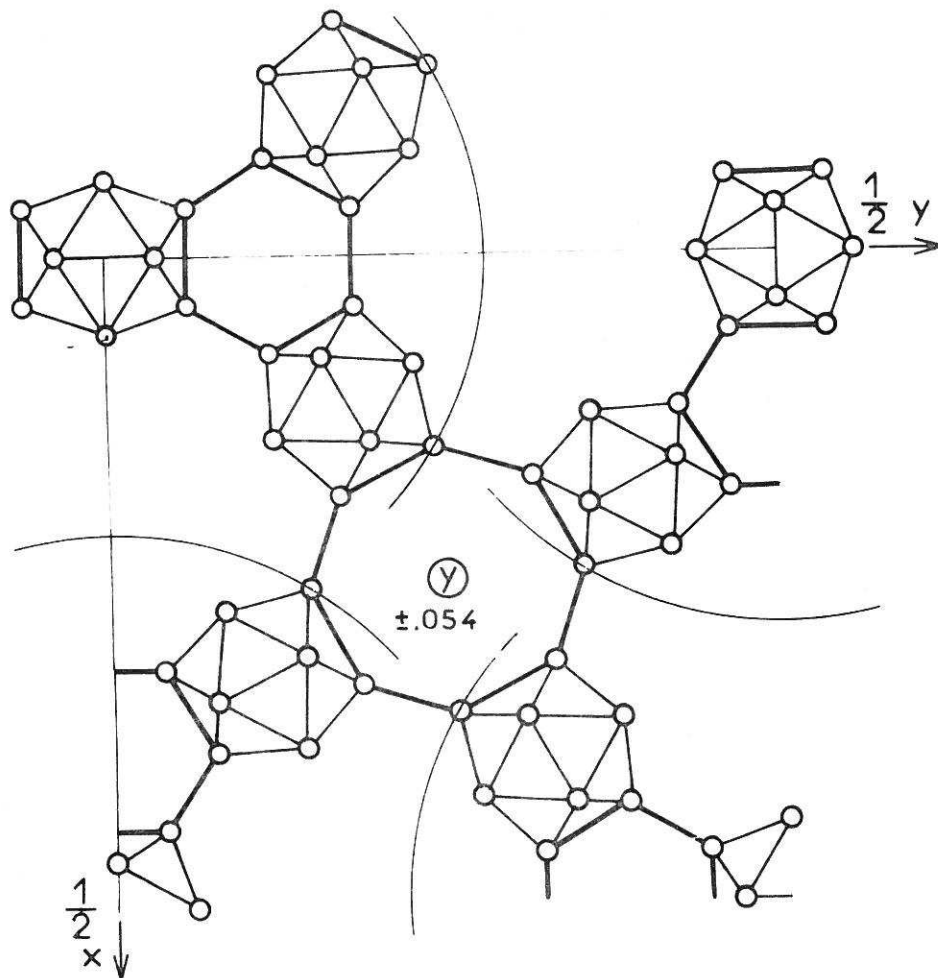
Les motifs $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ sont situés aux sommets et au centre de la maille ainsi qu'aux milieux des faces et des arêtes; ils représentent 1248 atomes de bore. L'association dans l'espace des clusters géants $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ à symétrie icosaédrique fait apparaître dans le sous-réseau bore des vides importants, sous la forme de tunnels à section octogonale, qui se développent parallèlement aux trois axes ox , oy et oz (figures 33b et 34 a).

La stabilité de l'édifice cristallin implique, comme dans les cas précédents, la présence d'atomes de bore complémentaires au sein des tunnels; ils se distribuent autour des atomes d'yttrium en deux configurations YB_{36} ou YB_{48} localisées dans les cages formées aux intersections de trois tunnels octogonaux (figure 34b).

Dans le sous-réseau bore des phases de type YB_{66} , 78 % des atomes de bore environ possèdent un polyèdre de coordination idéal. C'est ainsi qu'à l'intérieur d'un cluster $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$, les liaisons inter-icosaédriques ne s'écartent pas de plus de 5° de l'orientation idéale alors que

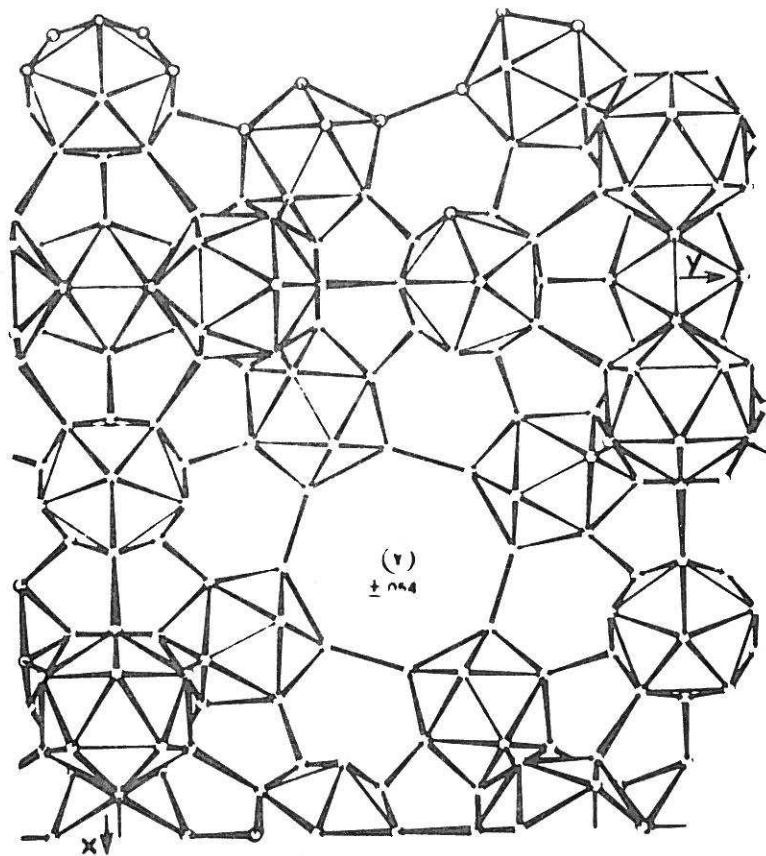


a) Motif $B_{12} (B_{12})_{12}$

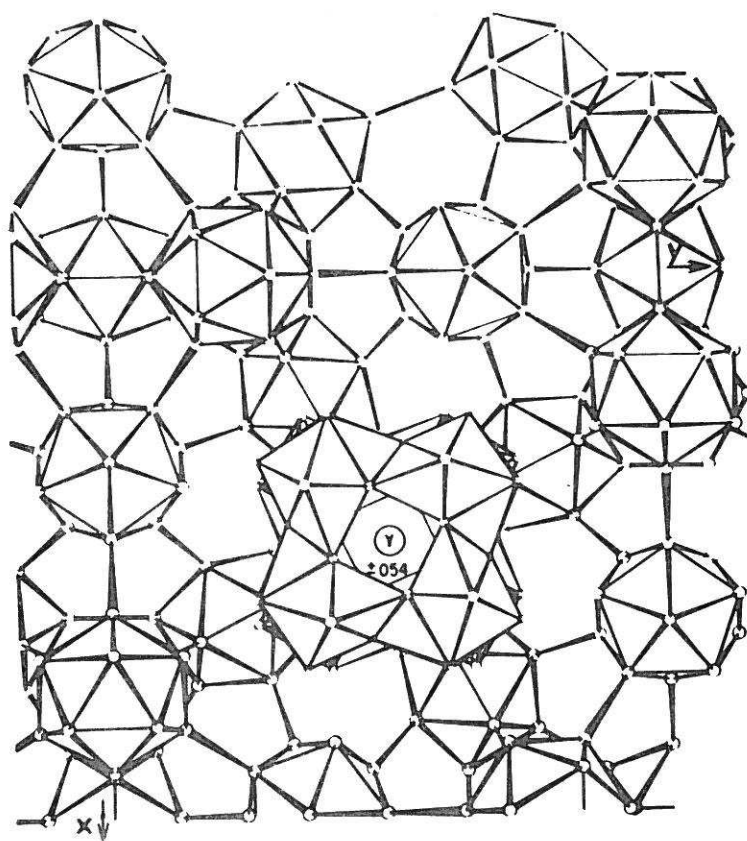


b) Polyèdres d'icosaèdres B_{12} centrés dans le plan xoy .
Projection sur le plan xoy

Fig.33 - Borures de type YB_{66}



a)



b)

(D'après S.M. Richards)
et J.S. Kasper

Fig. 34 - Borures de type YB_{66}

les écarts observés pour les liaisons B-B entre clusters $B_{12}(B_{12})_{12}$ adjacents ne dépassent pas 15° . Les borures de ce type (YB_{66} ou ThB_{66} par exemple) présentent une stabilité thermique élevée et fondent sans se décomposer.

IV-FILIATION STRUCTURALE AU SEIN DES MOTIFS DE BASE DES PHASES ETUDIEES

Cette étude montre que les structures cristallines de la plupart des phases riches en bore peuvent se décrire à partir d'un motif caractéristique, possédant un ou plusieurs pseudo-axes de symétrie d'ordre 5. L'association de ces motifs à l'aide de liaisons B-B dirigées engendre un squelette covalent tridimensionnel présentant des vides d'autant plus importants que les motifs sont plus volumineux. La stabilité de l'édifice cristallin requiert en général la présence, dans les lacunes, d'atomes de bore complémentaires (ou d'atomes susceptibles de former des liaisons covalentes) localisés de manière à satisfaire les liaisons périphériques des motifs demeurées libres.

Nous avons vu que dans ces phases, le polyèdre de coordination idéal du bore est une pyramide à base pentagonale, la liaison dirigée vers le sommet étant orientée le long de l'axe A 5 de la base. On doit donc s'attendre logiquement à ce que les distorsions introduites dans le polyèdre de coordination du bore, soient d'autant plus faibles que celui-ci est situé plus au centre d'une région de l'espace cristallin où les axes de symétrie d'ordre 5 sont mieux conservés. La figure 35 montre que c'est en effet à l'intérieur de l'icosaèdre central du motif $B_{12}(B_{12})_{12}$ de YB_{66} que le polyèdre de coordination du bore est le plus régulier.

Il est intéressant de noter d'autre part que la longueur des liaisons B-B dirigées selon le pseudo-axe de symétrie d'ordre 5 et vers l'extérieur du motif, est systématiquement plus courte que la longueur moyenne des autres liaisons. Cette propriété se retrouve d'ail-

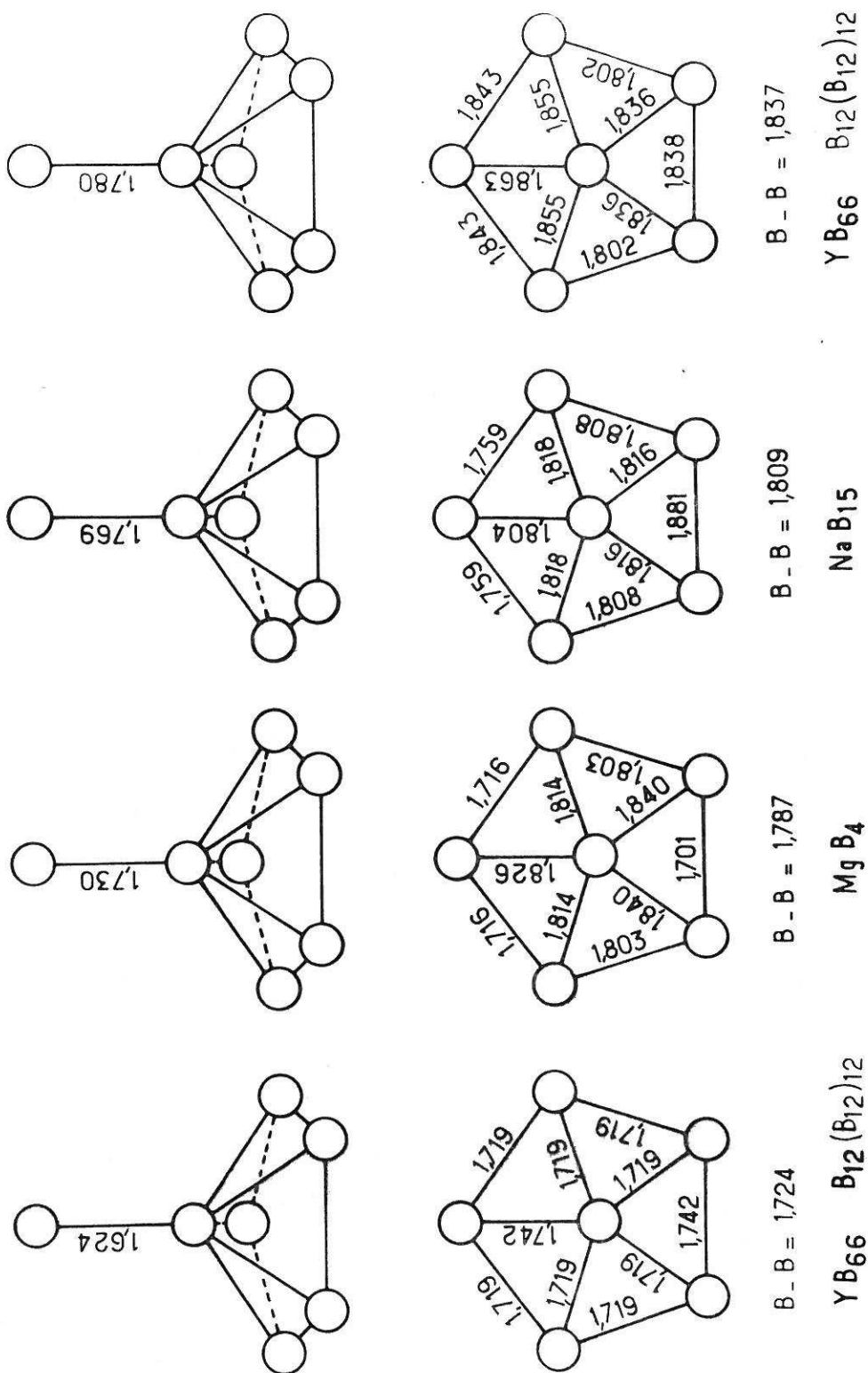


Fig. 35 – Polyèdres de coordination du bore dans quelques borures

leurs dans le polyèdre de coordinence 5 du bore (hexaborures de type CaB_6 par exemple).

Cette étude fait apparaître par ailleurs, une intéressante évolution structurale du motif de base du sous-réseau bore, au sein des phases riches en bore où prédomine la coordinence 6.

Les pyramides pentagonales B_6 , fortement individualisées dans MgB_4 , se condensent d'abord pour former les icosaèdres B_{12} figurant dans le bore rh- α , le carbure de bore et les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$ par exemple (figure 36a et b).

L'icosaèdre B_{12} peut s'entourer de douze pyramides pentagonales B_6 formant ainsi le motif $\text{B}_{12}(\text{B}_6)_{12}$ qui conserve les six axes d'ordre 5 de l'icosaèdre central et qu'on trouve dans le bore rh- β (figure 36c).

Dans une dernière étape, les icosaèdres s'associent à leur tour grâce à la rigidité de leurs liaisons externes pour former le cluster icosaédrique géant $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ des borures de type YB_{66} (figure 36d).

Cette évolution structurale correspond donc à une tentative d'extension d'un système de pseudo-axes de symétrie d'ordre 5, dans un volume de l'espace cristallin de plus en plus important. Il est vraisemblable, que le cluster $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ représente le terme ultime de cette évolution, dans la mesure où l'étape suivante entraînerait dans le polyèdre de coordination du bore des distorsions trop importantes.

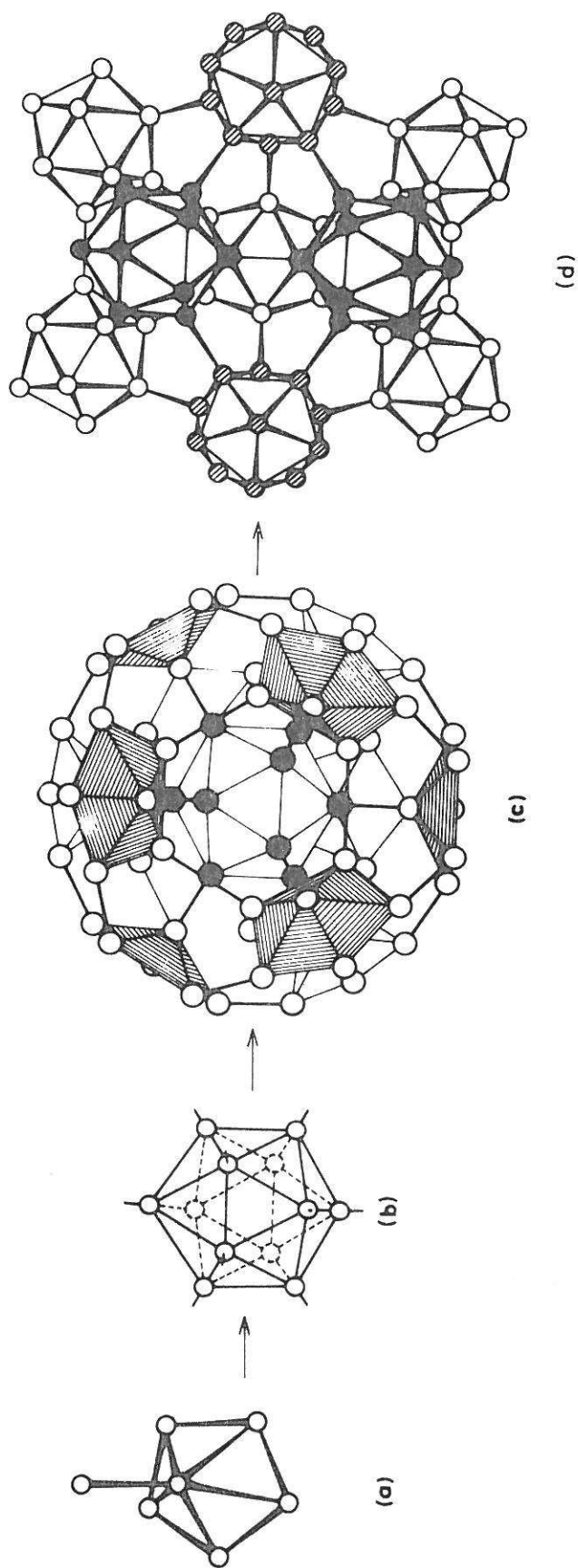


Fig.36 — Evolution structurale du motif de base dans a) MgB_4 b) NaB_{15}
 c) bore rh- β d) YB_{66}

CONCLUSIONS GENERALES

Entrepris dans le but de déterminer la structure cristalline des phases riches en bore du système bore-magnésium, ce travail nous a conduit à une étude cristallographique plus générale des phases où prédomine la coordinence six du bore.

En établissant, à partir de mesures effectuées sur un monocristal, la structure cristalline de MgB_4 , nous mettions définitivement fin aux controverses concernant la formule à attribuer à cette phase. MgB_4 constitue, au sein de la famille des tétraborures, un nouveau type structural; sa structure est en effet basée sur l'existence d'un squelette d'atomes de bore formé de chaînes à motifs pyramidaux liées entre elles par des liaisons B-B transversales. Ce type d'association des atomes de bore n'avait encore jamais été mis en évidence; il confère à 25% des atomes de bore du réseau un polyèdre de coordination constitué d'une pyramide à base pentagonale. Le tétraborure de magnésium préfigure en ce sens les phases très riches en bore caractérisées par des sous-réseaux bore construits à partir de motifs icosaédriques.

A partir d'une étude comparative de la taille des sites disponibles dans les sous-réseaux bore des phases MB_4 et de celle des atomes qui s'y insèrent, nous avons pu justifier la pluralité structurale des tétraborures. Les atomes de taille importante, tels que les lanthanides et les actinides s'insèrent dans les sites volumineux à coordinence 16 des sous-réseaux bore à motifs octaédriques (phases de type ThB_4). Les atomes de magnésium, de chrome et de manganèse, de tailles insuffisantes pour assurer une bonne stabilisation de la cage à 16 atomes de bore de la structure type ThB_4 , se logent dans des sites plus petits pré-

sents au sein de sous-réseaux bore à motifs pseudo-carrés (CrB_4 et MnB_4) ou pyramidaux (MgB_4).

MgB_4 , comme tous les borures actuellement connus correspondant à un élément divalent, présente un comportement semi-conducteur. C'est un matériau dur, insensible à l'action des acides non oxydants. Il se décompose avec dégagement de magnésium à 970°C et sous une pression d'une atmosphère de gaz inerte, en donnant une autre phase plus riche en bore de composition MgB_7 . MgB_4 peut néanmoins être stabilisé à plus haute température à l'aide d'une pression de vapeur de magnésium.

A partir de l'étude fine du spectre de poudre de MgB_7 , nous avons pu établir que cette phase est isotype des borures MgAlB_{14} et NaBB_{14} dont les structures avaient été établies antérieurement sur monocristal par V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY et par R. NASLAIN et J.S. KASPER. Cette isotypie confirme la formule avancée par M. BARRET au vu de l'analyse chimique mais infirme par contre celles proposées par P. DUHART ou L. Ya. MARKOVSKII et coll.

Les phases Mg_2B_{14} , MgAlB_{14} et NaBB_{14} possèdent, à des détails mineurs près le même squelette covalent d'atomes de bore, constitué de motifs icosaédriques B_{12} formant des chaînes simples liées entre elles par des liaisons B-B transversales. Dans le sous-réseau bore, les atomes appartenant à un même motif B_{12} échangent vers l'extérieur du cluster douze liaisons B-B, dirigées soit vers un atome de bore appartenant à un autre motif icosaédrique, soit vers un atome de bore isolé. Nous avons pu montrer qu'en règle générale ces liaisons sont préférentiellement orientées suivant les axes d'ordre cinq de l'icosaèdre vérifiant ainsi l'hypothèse stéréochimique de J. L. HOARD et R. E. HUGHES.

Dans les phases $\text{MM}'\text{B}_{14}$, l'arrangement dans l'espace des icosaèdres laisse, comme le laissaient prévoir leurs éléments de symétrie, d'importants vides. Ces lacunes sont occupées par des atomes de bore isolés et par des atomes métalliques. Le rôle des atomes de bore

isolés est essentiellement de compléter les liaisons externes des icosaèdres; ils se distribuent au sein des lacunes de manière à satisfaire au mieux la règle de J. L. HOARD et R. E. HUGHES. Les atomes métalliques occupent deux types de sites. Le site I, de taille volumineuse et correspondant à une coordinence de 16, est susceptible d'accepter des atomes d'aluminium, de magnésium et de sodium, alors que le site II plus petit et de coordinence 12 n'est occupé que par des atomes d'aluminium et de magnésium.

Les atomes métalliques, s'ils contribuent à la stabilité de l'édifice cristallin, n'ont cependant pas un rôle aussi important que les atomes de bore isolés, puisqu'ils n'occupent que très rarement tous les sites disponibles dans le réseau. C'est ainsi que dans $\text{NaB}_{0,8}\text{B}_{14}$ préparé sous pression de métal, les sites I sont saturés en sodium, mais qu'une pyrolyse effectuée à température modérée et sous vide poussé est susceptible d'extraire la presque totalité des atomes alcalins sans que la structure soit pour autant détruite. En effectuant une étude structurale sur deux monocristaux de composition $\text{Na}_{0,8}\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ et $\text{Na}_{0,7}\text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une série de phases non-stoéchiométriques $\text{Na}_x \square_{1-x} \text{B}_{0,8}\text{B}_{14}$ qui conservent le même sous-réseau bore jusqu'à une valeur de x voisine de zéro. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui observé par C. CROS, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER pour les clathrates que forment le silicium ou le germanium avec les métaux alcalins.

Nous avons montré enfin, sur quelques exemples, que les structures cristallines des phases riches en bore, peuvent être assez simplement décrites à partir d'un assemblage de divers types de clusters de bore possédant en commun la propriété d'avoir un ou plusieurs pseudo-axes de symétrie d'ordre 5. La taille et la complexité de ces clusters croît de la pyramide pentagonale B_6 qui caractérise la structure de MgB_4 au motif géant $\text{B}_{12}(\text{B}_{12})_{12}$ à 156 atomes des borures de type YB_{66} . L'association des motifs par des liaisons B-B rigides fait apparaître dans le réseau des lacunes d'autant plus volumineuses que le cluster de base est lui-même de taille plus importante. Pour assu-

rer la stabilité de l'édifice cristallin, ces lacunes sont comblées par des atomes additionnels - de bore ou de métal - isolés ou groupés au sein de configurations plus ou moins complexes suivant le volume de la lacune.

Nous pensons que l'effort de synthèse que nous avons tenté dans le domaine de la classification structurale des phases riches en bore devrait permettre de prévoir l'existence de nouvelles phases. Il serait souhaitable qu'il soit doublé maintenant de mesures physiques systématiques dans le but d'éclairer la nature de la liaison chimique bore-métal dans ce type de phases et de préciser les propriétés électriques de ces matériaux qui devraient avoir en règle générale un comportement de semi-conducteur comme nous l'avons déjà montré pour MgB_4 et Na_xB_{15} .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. MOISSAN,
C.R. Acad. Sc., 114, 319 (1892),
et C.R. Acad. Sc., 114, 617 (1892).
- (2) L. ANDRIEUX et D. BARBETTI,
C.R. Acad. Sc., 194, 1573 (1932).
- (3) R. NASLAIN,
Thèses, Université de Bordeaux, n° 188 (1967), et centre doc.
C.N.R.S. n° AO 1332 (1967).
- (4) J. ETOURNEAU,
Thèse, Université de Bordeaux n° 285 (1970), et centre doc.
C.N.R.S. n° AO 4312 (1970).
- (5) V.I. MATKOVICH, et J. ECONOMY,
Acta Cryst., B26, 616 (1970).
- (6) R. NASLAIN et J.S. KASPER,
J. of Solid State Chem., 1, 150 (1970).
- (7) V. RUSSEL, R. HIRST, F.A. KANDA et A. J. KING,
Acta Cryst., 6, 870 (1953).
- (8) P. DUHART,
Thèses, Paris, n° 4699 (1962),
et Ann. Chim. (Paris), 7, Série 13, 339 (1962).
- (9) L.Ya. MARKOVSKII, Ya. KONDRASHEV et G. KAPUTOVSKAYA,
Zhur. Obsh. Khim., 25, 433 (1955).
- (10) M. BARRET,
Thèse 3ème Cycle, Bordeaux, n° 750 (1970).
- (11) J. ETOURNEAU, R. NASLAIN et J.S. KASPER,
J. of Solid State Chem., 3, 101 (1971).
- (12) S.M. RICHARDS et J.S. KASPER,
Acta Cryst., 25, 237 (1969).

- (13) J. L. HOARD et R. E. HUGHES,
"The Chemistry of Boron and its Compounds" Chap. 2, p. 25,
Ed. E. L. MUETTERTIES, J. WILEY and Sons, New-York (1967).
- (14) N. E. FILOMENKO, V. J. IVANOV, L. J. FELOGUN, M. I. SOKHOR
et L. F. VERESHCHAGIN,
Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 175 (6), 1266 (1967).
- (15) A. J. KING,
U.S. Pat. 2.893.841 du 7 Juillet (1959).
- (16) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 6, 1325 (1971), et Brevet d'invention C.N.R.S.
72 118 (1966).
- (17) R. SRINIVASAN,
Acta Cryst., 13, 338 (1960).
- (18) A. J. C. WILSON,
Acta Cryst., 2, 318 (1949).
- (19) W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY,
"ORFLS, A Fortran Crystallographic Least Squares Program"
TM-305, OAK RIDGE (TENN.) (1962).
- (20) M. E. JONES et R. E. MARSCH,
J. Am. Chem. Soc., 76, 1434 (1954).
- (21) R. C. DE VRIES et J. F. FLEISCHER,
J. of Cryst. Growth, 13 - 14, 88 (1972).
- (22) B. POST,
"Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes" (Chap. 5 p. 301
à 364), Ed. R. M. ADAMS, Interscience Publishers, J. WILEY
and Sons, New-York (1964).
- (23) R. W. JOHNSON et A. H. DAANE,
J. Phys. Chem., 65, 909 (1961).
- (24) A. CHRETIEN et J. HELGORSKY,
C.R. Acad. Sc., 252, 742 (1961).

- (25) T. LUNDSTRÖM et I. ROSENBERG,
J. Solid State Chem. , 6 (2), 299 (1973).
- (26) J. ETOURNEAU, J. P. MERCURIO, R. NASLAIN et
P. HAGENMULLER,
C.R. Acad. Sc. , 274 (C), 1688 (1972).
- (27) F. BERTAUT et P. BLUM,
C.R. Acad. Sc. , 229, 666 (1949), et Acta Cryst. , 7, 81 (1954).
- (28) A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON,
J. Chem. Phys. , 18 (3), 391 (1950), et Acta Cryst., 6, 269 (1953).
- (29) B. POST,
Cité par J.L. HOARD et R.E. HUGHES, "The Chemistry of Boron
and its Compounds", Chap. 2 , p.25 Ed. E.L. MUETTERTIES;
J. WILEY and Sons, New-York (1967).
- (30) R.F. GIESE, V.I. MATKOVICH et J. ECONOMY,
Z. Krist. , 122 (S), 423 (1965).
- (31) W.N. LIPSCOMB et D. BRITTON,
J. Chem. Phys. , 33, 275 (1960).
- (32) W.H. EBERHARDT, B.L. CRAWFORD, Jr. , et W.N. LIPSCOMB,
J. Chem. Phys. , 22, 985 (1954).
- (33) H.C. LONGUET-HIGGINS et M. de V. ROBERTS,
Proc. Roy.Soc. (London) A 224, 336 (1954).
- (34) S. ANDERSSON et T. LUNDSTRÖM,
Acta Chem. Scand. , 22, 3103 (1968).
- (35) S. ANDERSSON et J.O. CARLSSON,
Acta Chem. Scand. , 24, 1791 (1970).
- (36) M. SAUX et G. PEREZ,
Bull. Soc. Chim. de France, 10, 3478 (1970).
- (37) J.L. HOARD, R.E. HUGHES et D.E. SANDS,
J. Am. Chem. Soc. , 80, 4507 (1958).

- (38) B.F. DECKER et J.S. KASPER,
Acta Cryst., 12, 503(1959).
- (39) G.S. ZHDANOV et N.G. SEVAST'YANOV,
Dokl. Akad. Nauk., U.R.S.S., 32, 432 (1941).
- (40) H.K. CLARK et J.L. HOARD,
J. Am. Chem. Soc., 65, 2115 (1943).
- (41) C. CROS,
Thèses, Université de Bordeaux, n°291 (1970), et centre doc.
C.N.R.S. n° AO 4489
- (42) C. CROS, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,
J. of Solid State Chem., 2, 570 (1970).
- (43) W.H. DIETZ et H.A. HERMANN,
"Proceedings of the Int. Symp. on Boron", VARSOVIE 1968,
Ed. T. NIEMYSKI, P.W.N.-Polish Scientific Publ., VARSOVIE
(1970) p. 195.
- (44) W. NEFT et K. SEILER,
"Proceedings of the Int. Symp. on Boron", PARIS 1964, Ed. J.K.
GAULE, Plenum Press., N.Y. (1965), p. 143.
- (45) A. GUETTE, R. NASLAIN et J. GALY,
C.R. Acad. Sc., 275 (C), 41 (1972).
- (46) R. NASLAIN, A. GUETTE et M. BARRET,
J. of Solid State Chem., 8, 68 (1973).
- (47) R. NASLAIN, A. GUETTE et J.S. KASPER,
Acta Cryst. (à paraître).
- (48) J.L. HOARD, D.B. SULLENGER, C.H.L. KENNARD et R.E.
HUGHES,
J. of Solid State Chem., 1, 268 (1970).
- (49) R.H. WENTORF Jr.,
Science, 147, 49 (1965).

Vu et approuvé,

TALENCE, 1e

Pour le Président de l'Université
de Bordeaux I.