

Structure Cristalline du Bronze Pseudo-Quadratique $K_{0,6}FeF_3$; Transition Pyrochlore-Quadratique pour les Composés $KMM'X_6$ *

PAR ANNE-MARIE HARDY ET ANTOINE HARDY

Laboratoire de Cristalchimie Minérale, Groupe de Recherche de Chimie-Physique de la Combustion, Université de Poitiers, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers, France

ET GÉRARD FERÉY

Laboratoire de Chimie du Solide et de Mesures Physiques, Centre Universitaire, 72017 Le Mans, France

(Reçu le 31 janvier 1973, accepté le 23 mars 1973)

The compound K_xFeF_3 with $x=0.6$ crystallizes in an orthorhombic deformation of the tetragonal tungsten bronze structure; the space group is $Pba2$ with lattice constants $a=12.750$ (2), $b=12.637$ (2), $c=3.986$ (2) Å, and $Z=10$. The structure was refined by a simplex method. The final R value for the 297 observed reflexions is 0.107. The structure consists of a framework of FeF_6 octahedra joined at the corners; the K atoms occupy small dodecahedral sites and larger sites with only seven neighbours, six of which form a trigonal prism. Tetragonal bronze compounds for $x=0.5$ are compared with pyrochlore compounds of the same formula. A geometrical criterion is proposed which allows one to predict which structure a compound will adopt.

Introduction

En 1949, Magnéli détermina la structure du bronze de tungstène quadratique qui contient dix motifs $K_{0,57}WO_3$ par maille élémentaire (Magnéli, 1949), Compte tenu des hypothèses simplificatrices concernant les cotes des atomes, il excluait deux groupes d'espace possibles $P4bm$ et $P4b2$, ne retenant que le groupe centrosymétrique $P4/mbm$. De nombreux composés ont été identifiés à cette structure.

Mais pour expliquer certaines propriétés structurales et certaines propriétés physiques (ferroélectricité, caractère biaxe) il a été nécessaire de reconsidérer le schéma de Magnéli, soit en multipliant la maille, soit en diminuant la symétrie de celle-ci.

Ainsi la variété basse température de $Pb_{0,5}NbO_3$ (Francombe & Lewis, 1958) présente une maille orthorhombique quadruple de celle de Magnéli au moyen des transformations: $a_{orth} \# b_{orth} \# a_{quadr}/2$; $c_{orth} \# 2c_{quadr}$. Ce type de déformation a été rencontré depuis en particulier dans le composé 'banana' $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (Rubin, van Uitert & Levinstein, 1967).

En ce qui concerne la symétrie de la maille cristalline, le caractère ferroélectrique et une étude structurale détaillée du niobate $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ (Stephenson, 1965; Jamieson & Abrahams, 1968) ont conduit à proposer le groupe quadratique non centrosymétrique $P4bm$, évoluant en $P4b2$ lors du passage de la température de Curie. Or ces groupes permettent de déplacer les atomes métalliques hors du centre de gravité des octaèdres MO_6 suivant c et donc de lier cet écart au phénomène de ferroélectricité. D'autre part, l'existence de deux axes optiques dans le niobate ferroélectrique $Ba_{0,57}(Nb,Zr)O_3$ (Goodman, 1960) a entraîné l'attri-

bution du groupe spatial orthorhombique $Pba2$, malgré deux paramètres égaux. Le même phénomène a été observé par O'Kane, Burns, Giess, Scott, Smith & Olson (1969) lors de l'étude du système $K_xNa_{1-x}Ba_2Nb_5O_{15}$.

Toutes ces déterminations ayant été effectuées sur des composés oxygénés, il était intéressant d'étudier un homologue fluoré, en particulier K_xFeF_3 avec $x=0,6$ (de Pape, 1965), pour lequel la faible prépondérance de 'l'atome lourd', Fe ($Z=26$), sur les autres atomes, K ($Z=19$) et F ($Z=9$), permet d'espérer placer ces atomes avec précision et d'établir les éventuelles déformations dont il est le siège. De plus, les bronzes quadratiques ayant, pour $x=0,5$, même formulation que les pyrochlores, nous avons été amenés à comparer ces deux structures et à établir un critère de passage de l'une à l'autre.

Données expérimentales

L'étude structurale a été faite pour le composé $K_{0,6}FeF_3$. Les cristaux bruns se présentent sous forme de plaquettes rectangulaires dont l'axe d'allongement est soit $[001]$, soit $[110]$. Un clivage est observé selon ces deux directions. Les faces développées en zone avec la direction $[001]$ sont parallèles soit aux plans $\{100\}$ soit aux plans $\{110\}$. Notons que $K_{0,4}FeF_3$ se présente sous forme de prismes droits à base octogonale.

Pour cette étude, il a été isolé un cristal de dimensions $0,08 \times 0,06 \times 0,04$ mm, les faces étant $\{110\}$ et $\{001\}$.

Les diagrammes de Laue indiqueraient une symétrie quadratique. Le diagramme de cristal tournant autour de l'axe $[001]$ montre une déformation orthorhombique, bien que cette déformation ne soit pas visible sur les spectres de poudres à cause de la largeur des raies. Les valeurs des paramètres ont été affinées à partir de 34

* Le travail décrit dans ce mémoire a été présenté au IXème Congrès International de Cristallographie, 26 Août-7 Septembre 1972, Kyoto, Japon.

taches: 23 (*hk0*) et 11 (*hhl*), observées sur les strates équatoriales de diagrammes de cristal tournant autour des axes [001] et [110]. Nous avons utilisé le programme d'affinement statistique *SPSRM* 379 de Bibian & Tournarie (1966). Ces paramètres sont les suivants (les écarts types sont indiqués entre parenthèses): $a = 12,750$ (2), $b = 12,637$ (2), $c = 3,986$ (2) Å, donnant pour $Z = 10$ une valeur de la densité calculée $d_x = 3,52$ g cm⁻³ valeur comparable à la densité de $K_{0,5}FeF_3$, $d = 3,49 \pm 0,02$ g cm⁻³.

Les règles d'existence des taches de diffraction ont été déterminées à partir de rétigrammes de Rimsky. Les seules règles mises en évidence sont $h0l$, $h = 2n$; $0kl$, $k = 2n$, ce qui entraîne l'un des groupes d'espace *Pbam* ou *Pba2*.

Les intensités des réflexions ont été mesurées sur des rétigrammes de Rimsky obtenus par la méthode dite à cône constant et avec intégration. Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ de l'anticathode au molybdène (filtre de zirconium). Une série de rétigrammes (*hkl*) avec l variant de 0 à 4 a été réalisée avec plusieurs temps de pose pour chaque plan réciproque photographié.

Le dépouillement a été fait visuellement à l'aide d'une échelle étalon. Un ensemble de 297 réflexions indépendantes a été obtenu sur 515 possibles. Ces intensités observées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation.

Etant donné les faibles dimensions du cristal et la longueur d'onde du molybdène, la variation du facteur d'absorption A^* n'est que de 2% lorsque θ varie de 0 à 90°. Les corrections d'absorption ont donc été négligées.

Résolution et affinement de la structure

L'hypothèse de départ utilisée est la structure du bronze quadratique $Ba_6Ti_2Nb_8O_{30}$ présentée par Jamieson & Abrahams (1968). Les premiers calculs ont été faits dans une maille quadratique en attribuant à tous les atomes un coefficient d'agitation thermique isotrope moyen B égal à 1 Å².

Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux calculés par Cromer & Waber (1964). Il n'a pas été fait de correction de dispersion anormale.

Avec cette hypothèse de départ - groupe *P4bm* quadratique - on obtient pour le facteur $R = \sum |F_c| - kF_o / \sum kF_o$ une valeur de 0,21 pour toutes les taches observées. Elle a été utilisée directement pour un affinement dans le groupe orthorhombique *Pba2*.

Pour cet affinement, nous avons utilisé une méthode originale appliquant l'algorithme optimal proposée par Tournarie & Hardy (1972). Le mode de minimisation employé est un mode à simplexe adapté par Bibian (1965). La transcription pour utilisation sur ordinateur a été réalisée et est référencée sous le nom *SPSRM* 386 dans le dernier *World List of Crystallographic Computer Programs*.

Les valeurs des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique isotrope et des facteurs d'échelle

des plans réciproques différenciés ont été affinées. La valeur terminale du facteur R est égale à 0,107 pour les 297 réflexions observées. Les intensités des 218 taches indépendantes possibles mais non observées ont été calculées: 6 valeurs seulement sont du même ordre de grandeur que l'intensité minimale observée, les autres étant inférieures.

Les valeurs finales des coordonnées réduites atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope ainsi que les écarts types correspondants sont groupés sur le Tableau 1. Le Tableau 2 donne les valeurs des facteurs de structure calculés et observés.

Tableau 1. Coordonnées atomiques réduites et facteur d'agitation thermique isotrope

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Fe(1)	2(b)	0,0	0,5	0,501 (9)	1,8 (2)
Fe(2)	4(c)	0,0763 (4)	0,2135 (4)	0,541 (7)	1,6 (1)
Fe(3)	4(c)	0,7864 (4)	0,0763 (4)	0,541 (7)	1,6 (1)
K(1)	2(a)	0,0	0,0	0,0	2,3 (3)
K(2)	4(c)	0,1729 (9)	0,6729 (9)	0,008 (11)	4,4 (3)
F(1)	2(b)	0,0	0,5	0,030 (61)	5,9 (12)
F(2)	4(c)	0,2785 (14)	0,7783 (14)	0,549 (19)	2,1 (4)
F(3)	4(c)	0,0734 (18)	0,2067 (18)	0,041 (23)	3,8 (8)
F(4)	4(c)	0,7935 (17)	0,0734 (18)	0,043 (22)	3,8 (8)
F(5)	4(c)	0,3502 (14)	0,0065 (13)	0,580 (12)	1,9 (5)
F(6)	4(c)	0,9934 (13)	0,3497 (14)	0,580 (12)	1,9 (5)
F(7)	4(c)	0,1372 (15)	0,0728 (14)	0,527 (18)	2,5 (4)
F(8)	4(c)	0,9281 (14)	0,1374 (15)	0,529 (18)	2,5 (4)

Tableau 2. Facteurs de structures calculés et observés

H K Fc	KFo	H K Fc	KFo	H K Fc	KFo	H K Fc	KFo	H K Fc	KFo
L=0									
0 0 0	100	0 0 0	100	0 0 0	100	0 0 0	100	0 0 0	100
0 0 2	100	0 0 2	100	0 0 2	100	0 0 2	100	0 0 2	100
0 0 4	100	0 0 4	100	0 0 4	100	0 0 4	100	0 0 4	100
0 0 6	100	0 0 6	100	0 0 6	100	0 0 6	100	0 0 6	100
0 0 8	100	0 0 8	100	0 0 8	100	0 0 8	100	0 0 8	100
0 0 10	100	0 0 10	100	0 0 10	100	0 0 10	100	0 0 10	100
0 0 12	100	0 0 12	100	0 0 12	100	0 0 12	100	0 0 12	100
0 0 14	100	0 0 14	100	0 0 14	100	0 0 14	100	0 0 14	100
0 0 16	100	0 0 16	100	0 0 16	100	0 0 16	100	0 0 16	100
0 0 18	100	0 0 18	100	0 0 18	100	0 0 18	100	0 0 18	100
0 0 20	100	0 0 20	100	0 0 20	100	0 0 20	100	0 0 20	100
0 0 22	100	0 0 22	100	0 0 22	100	0 0 22	100	0 0 22	100
0 0 24	100	0 0 24	100	0 0 24	100	0 0 24	100	0 0 24	100
0 0 26	100	0 0 26	100	0 0 26	100	0 0 26	100	0 0 26	100
0 0 28	100	0 0 28	100	0 0 28	100	0 0 28	100	0 0 28	100
0 0 30	100	0 0 30	100	0 0 30	100	0 0 30	100	0 0 30	100
0 0 32	100	0 0 32	100	0 0 32	100	0 0 32	100	0 0 32	100
0 0 34	100	0 0 34	100	0 0 34	100	0 0 34	100	0 0 34	100
0 0 36	100	0 0 36	100	0 0 36	100	0 0 36	100	0 0 36	100
0 0 38	100	0 0 38	100	0 0 38	100	0 0 38	100	0 0 38	100
0 0 40	100	0 0 40	100	0 0 40	100	0 0 40	100	0 0 40	100
0 0 42	100	0 0 42	100	0 0 42	100	0 0 42	100	0 0 42	100
0 0 44	100	0 0 44	100	0 0 44	100	0 0 44	100	0 0 44	100
0 0 46	100	0 0 46	100	0 0 46	100	0 0 46	100	0 0 46	100
0 0 48	100	0 0 48	100	0 0 48	100	0 0 48	100	0 0 48	100
0 0 50	100	0 0 50	100	0 0 50	100	0 0 50	100	0 0 50	100
0 0 52	100	0 0 52	100	0 0 52	100	0 0 52	100	0 0 52	100
0 0 54	100	0 0 54	100	0 0 54	100	0 0 54	100	0 0 54	100
0 0 56	100	0 0 56	100	0 0 56	100	0 0 56	100	0 0 56	100
0 0 58	100	0 0 58	100	0 0 58	100	0 0 58	100	0 0 58	100
0 0 60	100	0 0 60	100	0 0 60	100	0 0 60	100	0 0 60	100
0 0 62	100	0 0 62	100	0 0 62	100	0 0 62	100	0 0 62	100
0 0 64	100	0 0 64	100	0 0 64	100	0 0 64	100	0 0 64	100
0 0 66	100	0 0 66	100	0 0 66	100	0 0 66	100	0 0 66	100
0 0 68	100	0 0 68	100	0 0 68	100	0 0 68	100	0 0 68	100
0 0 70	100	0 0 70	100	0 0 70	100	0 0 70	100	0 0 70	100
0 0 72	100	0 0 72	100	0 0 72	100	0 0 72	100	0 0 72	100
0 0 74	100	0 0 74	100	0 0 74	100	0 0 74	100	0 0 74	100
0 0 76	100	0 0 76	100	0 0 76	100	0 0 76	100	0 0 76	100
0 0 78	100	0 0 78	100	0 0 78	100	0 0 78	100	0 0 78	100
0 0 80	100	0 0 80	100	0 0 80	100	0 0 80	100	0 0 80	100
0 0 82	100	0 0 82	100	0 0 82	100	0 0 82	100	0 0 82	100
0 0 84	100	0 0 84	100	0 0 84	100	0 0 84	100	0 0 84	100
0 0 86	100	0 0 86	100	0 0 86	100	0 0 86	100	0 0 86	100
0 0 88	100	0 0 88	100	0 0 88	100	0 0 88	100	0 0 88	100
0 0 90	100	0 0 90	100	0 0 90	100	0 0 90	100	0 0 90	100
0 0 92	100	0 0 92	100	0 0 92	100	0 0 92	100	0 0 92	100
0 0 94	100	0 0 94	100	0 0 94	100	0 0 94	100	0 0 94	100
0 0 96	100	0 0 96	100	0 0 96	100	0 0 96	100	0 0 96	100
0 0 98	100	0 0 98	100	0 0 98	100	0 0 98	100	0 0 98	100
0 0 100	100	0 0 100	100	0 0 100	100	0 0 100	100	0 0 100	100
L=1									
0 1 0	100	0 1 0	100	0 1 0	100	0 1 0	100	0 1 0	100
0 1 2	100	0 1 2	100	0 1 2	100	0 1 2	100	0 1 2	100
0 1 4	100	0 1 4	100	0 1 4	100	0 1 4	100	0 1 4	100
0 1 6	100	0 1 6	100	0 1 6	100	0 1 6	100	0 1 6	100
0 1 8	100	0 1 8	100	0 1 8	100	0 1 8	100	0 1 8	100
0 1 10	100	0 1 10	100	0 1 10	100	0 1 10	100	0 1 10	100
0 1 12	100	0 1 12	100	0 1 12	100	0 1 12	100	0 1 12	100
0 1 14	100	0 1 14	100	0 1 14	100	0 1 14	100	0 1 14	100
0 1 16	100	0 1 16	100	0 1 16	100	0 1 16	100	0 1 16	100
0 1 18	100	0 1 18	100	0 1 18	100	0 1 18	100	0 1 18	100
0 1 20	100	0 1 20	100	0 1 20	100	0 1 20	100	0 1 20	100
0 1 22	100	0 1 22	100	0 1 22	100	0 1 22	100	0 1 22	100
0 1 24	100	0 1 24	100	0 1 24	100	0 1 24	100	0 1 24	100
0 1 26	100	0 1 26	100	0 1 26	100	0 1 26	100	0 1 26	100
0 1 28	100	0 1 28	100	0 1 28	100	0 1 28	100	0 1 28	100
0 1 30	100	0 1 30	100	0 1 30	100	0 1 30	100	0 1 30	100
0 1 32	100	0 1 32	100	0 1 32	100	0 1 32	100	0 1 32	100
0 1 34	100	0 1 34	100	0 1 34	100	0 1 34	100	0 1 34	100
0 1 36	100	0 1 36	100	0 1 36	100	0 1 36	100	0 1 36	100
0 1 38	100	0 1 38	100	0 1 38	100	0 1 38	100	0 1 38	100
0 1 40	100	0 1 40	100	0 1 40	100	0 1 40	100	0 1 40	100
0 1 42	100	0 1 42	100	0 1 42	100	0 1 42	100	0 1 42	100
0 1 44	100	0 1 44	100	0 1 44	100	0 1 44	100	0 1 44	100
0 1 46	100	0 1 46	100	0 1 46	100	0 1 46	100	0 1 46	100
0 1 48	100	0 1 48	100	0 1 48	100	0 1 48	100	0 1 48	100
0 1 50	100	0 1 50	100	0 1 50	100	0 1 50	100	0 1 50	100
0 1 52	100	0 1 52	100	0 1 52	100	0 1 52	100	0 1 52	100
0 1 54	100	0 1 54	100	0 1 54	100	0 1 54	100	0 1 54	100
0 1 56	100	0 1 56	100	0 1 56	100	0 1 56	100	0 1 56	100
0 1 58	100	0 1 58	100	0 1 58	100	0 1 58	100	0 1 58	100
0 1 60	100	0 1 60	100	0 1 60	100	0 1 60	100	0 1 60	100
0 1 62	100	0 1 62	100	0 1 62	100	0 1 62	100	0 1 62	100
0 1 64	100	0 1 64	100	0 1 64	100				

effet Mössbauer (Greenwood, Menil & Tressaud, 1972) propose une répartition désordonnée de ces ions dans la structure. Les résultats ne sont pas assez significatifs pour conclure à un ordre des ions fer.

De même, il a été essayé un dédoublement du fluor F(1) comme le propose Jamieson, Abrahams & Bernstein (1968) pour des atomes ayant un facteur d'agitation thermique important dans le cas d'un niobate de structure bronze de tungstène quadratique. Le dédoublement d'une position 2(b) en une position 4(c) affectée d'un coefficient de multiplicité $\frac{1}{2}$ n'a pas amélioré la solution. Nous pouvons d'ailleurs constater sur la Fig. 1, qui représente la valeur du critère d'évaluation utilisé dans la méthode originale de Tournarie & Hardy dans le plan des cotes z du fer Fe(1) et du fluor F(1) autour de la solution retenue, que la position du fluor est bien à un minimum caractéristique.

Description de la structure

La Fig. 2 montre une vue stéréoscopique de la maille de $K_{0,6}FeF_3$ réalisée avec le programme *FIGATOM* de Langlet (1972).

L'édifice cristallin est constitué par des octaèdres FeF_6 presque réguliers liés entre eux par leurs sommets. Ils forment les canaux à trois, quatre ou cinq côtés caractéristiques de la structure bronze quadratique. Il est à noter que les atomes de fer sont décalés selon l'axe c par rapport au barycentre des 6 fluors formant l'environnement octaédrique.

Les distances interatomiques sont données sur le Tableau 3. La distance moyenne Fe(1)–F = 1,95 Å est légèrement inférieure à la somme des rayons ioniques: 2,04 Å. Les distances moyennes Fe(2)–F et Fe(3)–F sont identiques et égales à 2,02 Å c'est-à-dire très peu différentes de la valeur classique 2,04 Å.

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et angles de liaison (°)

1	Fe(1)–F(1)	1,88	2	F(5)–Fe(1)–F(6)	83,6
1	Fe(1)–F(1 ¹)	2,11	2	F(5 ¹)–Fe(1)–F(6)	93,3
2	Fe(1)–F(5)	1,94	4	F(1)–Fe(1)–F(6)	85,6
2	Fe(1)–F(6)	1,93	4	F(1 ¹)–Fe(1)–F(6)	80,6
2	Fe(2)–F(3)	2,00	1	F(6)–Fe(2)–F(8)	85,6
1	Fe(2)–F(2)	2,02	1	F(8)–Fe(2)–F(7)	86,6
1	Fe(2)–F(6)	2,03	1	F(7)–Fe(2)–F(2)	90,3
1	Fe(2)–F(7)	1,94	1	F(6)–Fe(2)–F(2)	97,5
1	Fe(2)–F(8)	2,12	1	F(6)–Fe(2)–F(3)	95,9
			1	F(6)–Fe(2)–F(3 ¹)	87,2
2	K(1)–F(7)	2,73	1	F(8)–Fe(2)–F(3)	86,6
2	K(1)–F(8)	2,72	1	F(8)–Fe(2)–F(3 ¹)	89,2
2	K(1)–F(7 ¹)	2,88	1	F(7)–Fe(2)–F(3)	86,5
2	K(1)–F(8 ¹)	2,88	1	F(7)–Fe(2)–F(3 ¹)	89,8
2	K(1)–F(3)	2,78	1	F(2)–Fe(2)–F(3)	92,9
2	K(1)–F(4)	2,80	1	F(2)–Fe(2)–F(3 ¹)	91,1
1	K(2)–F(1)	3,10			
1	K(2)–F(2)	2,63			
1	K(2)–F(5)	2,72			
1	K(2)–F(6)	2,74			
1	K(2)–F(2 ¹)	2,87			
1	K(2)–F(5 ¹)	3,12			
1	K(2)–F(6 ¹)	3,13			

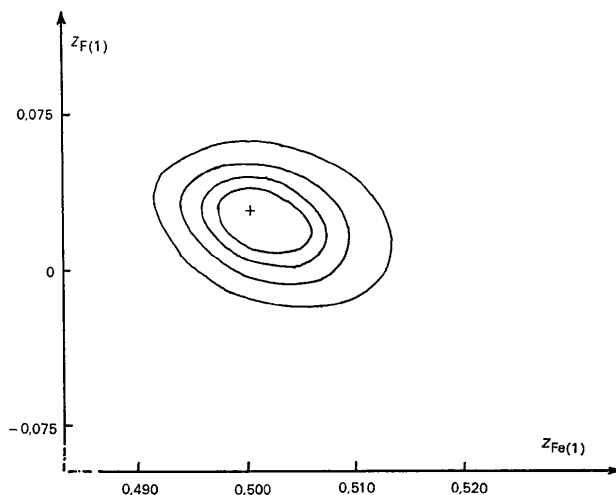


Fig. 1. Valeur du critère d'évaluation ε dans le plan des cotes z du fer Fe(1) et du fluor F(1).

Les cavités moyennes dodécaédrales sont entièrement occupées par les atomes de potassium K(1). La distance moyenne K(1)–F est 2,80 Å alors que la distance théorique est de 2,90 Å.

De plus grandes cavités sont occupées par le potassium K(2). Ce potassium est entouré de sept atomes de fluor situés à une distance moyenne de 2,90 Å. Les fluors restants sont situés au delà de 3,24 Å. La Fig. 3 montre cet environnement particulier à 7 atomes dont 6 forment un prisme à base triangulaire.

En conclusion, cette étude précise du bronze fluoré $K_{0,6}FeF_3$ montre que celui-ci est orthorhombique avec deux paramètres voisins comme le prouve le diagramme de cristal tournant autour de [001]. Le groupe d'espace est *Pba2* non centrosymétrique: ce résultat est la conséquence de la précision obtenue pour la cote des divers atomes qui, sans ambiguïté, exclut le plan de symétrie perpendiculaire au pseudo-axe quaternaire. Enfin les distances interatomiques potassium(2)–fluor rejettent, dans notre cas tout au moins, la cavité pentagonale au profit d'un environnement à sept atomes dont six forment un prisme à base triangulaire.

Transition pyrochlore – bronze quadratique

Les composés $KMM'X_6$ présentent essentiellement deux types de structure: la structure bronze de tungstène quadratique comme $KFe^{II}Fe^{III}F_6$ (de Pape, 1965) et la structure pyrochlore $KNiCrF_6$ (Babel, Pausewang & Viebahn, 1967).

Nous présentons un critère géométrique qui permet de prévoir si un composé adoptera l'une ou l'autre structure. Ces considérations ont été développées à partir des composés fluorés suivants préparés au laboratoire: $KMCrF_6$ ($M = Mg, Ni, Co, Fe, Mn$) et $KMFeF_6$ ($M = Mg, Ni, Zn, Co, Fe, Mn$) dont les paramètres sont indiqués sur le Tableau 4. Elles ont été étendues aux composés oxygénés.

Le choix du critère résulte de l'observation de la structure bronze quadratique dans laquelle le potas-

Tableau 4. Paramètres des composés $KMM'F_6$

Structure	$KM^I M^II F_6$	a (Å)	c (Å)
Bronze	KFeFeF ₆ (de Pape, 1965)	12,60	3,936
	KMnFeF ₆	12,660	3,980
	KCoFeF ₆	12,505	3,920
	KNiFeF ₆	12,430	3,905
	KZnFeF ₆	12,495	3,910
	KMgFeF ₆	12,325	3,855
	KMnCrF ₆	12,520	3,930
	KFeCrF ₆	12,455	3,900
Pyrochlore	KCoCrF ₆	12,360	3,890
	KNiCrF ₆ (Babel <i>et al.</i> , 1967)	10,220	
	KMgCrF ₆	10,200	

sium s'insère dans de vastes sites 4(g) du groupe d'espace $P4/mbm$ [4(c) dans notre structure $Pba2$] et dans des sites dodécaédraux 2(a) [2(a)] plus petits et analogues à ceux occupés par les ions K^+ dans les fluoperovskites $KM^I F_3$. Compte tenu de la composition étudiée, les deux types de sites sont occupés au moins partiellement.

Il est alors évident que si le squelette $MM'X_6$ est rétréci en choisissant M et M' de plus en plus petits, les potassiums en 2(a) deviennent instables dans leur site et le composé adoptera une autre structure: la structure pyrochlore est alors favorisée puisqu'elle offre aux ions monovalents un site très spacieux. C'est d'ailleurs la seule structure observée pour les composés dans lesquels les ions monovalents sont Rb^+ , Cs^+ ou Tl^+ .

Dans une première approche, nous avons étudié la variation du volume d'une unité formulaire $KMM'F_6$ en fonction de la distance $d = d_{M-F} + d_{M'-F}$; d_{M-F} est la valeur observée dans les fluoperovskites KMF_3 (Galasso, 1969), $d_{M'-F}$ est déterminé en utilisant de plus les distances relevées dans les structures de Cr_2F_5 (Steinfink & Burns, 1964) et de $K_{0,6}FeF_3$ dans lesquelles M et M' coexistent aux degrés II et III dans les octaèdres MF_6 (ou $M'F_6$) joints uniquement par les sommets.

La Fig. 4 montre que les points se groupent autour de deux droites distinctes. Nous avons alors adjoint les pyrochlores oxygénés analogues $KNbWO_6$, $KTaWO_6$ (Babel *et al.*, 1967; Darriet, Rat & Galy, 1970) et $KM_{1/3}W_{5/3}O_6$ (M=Al, Cr, Fe) (Le Flem & Salmon, 1970); les distances M-O sont alors calculées à partir des structures pyrochlores de $Cd_2Nb_2O_7$,

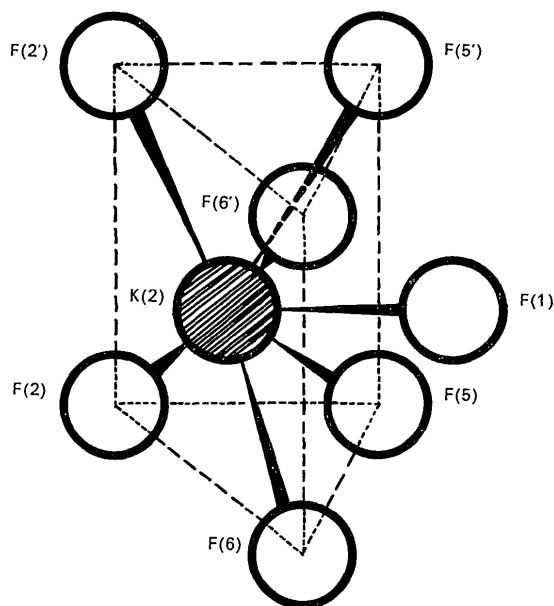
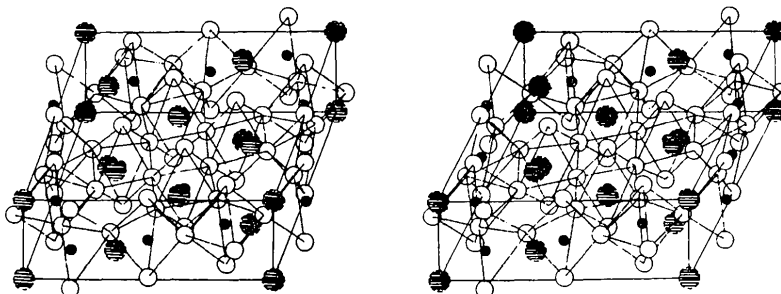


Fig. 3. Environnement du potassium K(2).

$Cd_2Ta_2O_7$ (Jona, Shirane & Pepinsky, 1955) et à partir des perovskites $KNbO_3$, $KTaO_3$ et $LnMO_3$ (M=Al, Cr, Fe) (Galasso, 1969) qui possèdent uniquement des sites dodécaédraux. Les résultats précédents sont confirmés; de plus, le dimorphisme de $KNbWO_6$ et de $KTaWO_6$ (Galasso, Katz & Ward, 1959; Deschavres, Frey, Raveau & Thomazeau, 1968) permet de préciser la valeur critique $d_c = 3,915 \pm 0,005$ Å correspondant au passage de la structure bronze à la structure pyrochlore; cette dernière est donc stable pour des distances inférieures à d_c .

Notre critère se justifie facilement: dans la structure bronze quadratique, M et M' peuvent occuper deux types de sites: 2(c) et 8(j); compte tenu de la composition $KMM'X_6$, une fraction des ions K^+ occupe le centre d'une pseudo-maille perovskite constituée par les sites 8(j), sur lesquels on suppose M et M' en distribution statistique. La valeur $d = d_{M-F} + d_{M'-F}$ correspond à l'arête moyenne de la pseudo-maille.

Si le paramètre d prend des valeurs inférieures à 3,915 Å la structure quadratique n'est plus stable: le potassium ne peut occuper le site dodécaédral que si le rayon utile du site est supérieur à $[(3,915/\sqrt{2}) - r_X]$

Fig. 2. Vue stéréoscopique de la maille de $K_{0,6}FeF_3$. Les cercles noirs représentent les atomes de fer, les cercles hachurés les atomes de potassium et les cercles blancs les atomes de fluor.

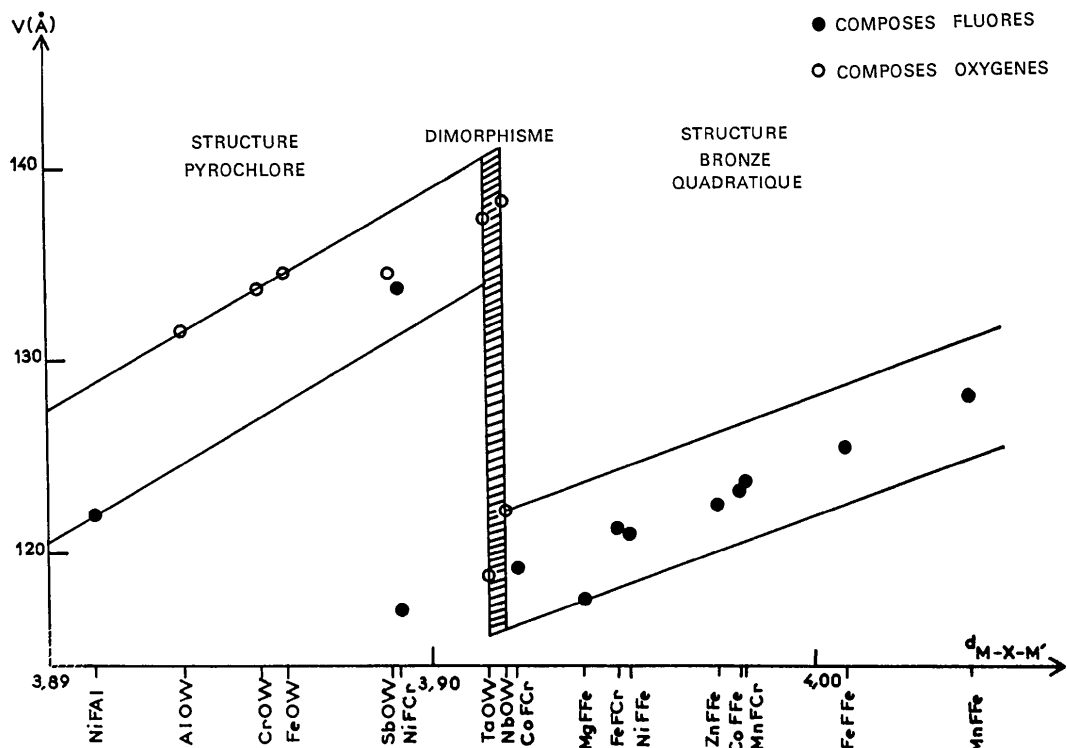


Fig. 4. Variation du volume d'un motif $KMM'X_6$ en fonction de la distance $d_{M-X-M'}$.

soit 1,46 Å quand $X=F$ ($r_X=1,31$ Å), soit 1,40 Å quand $X=O$ ($r_X=1,38$ Å).

La contraction de volume observée pour $d=d_c$ permet des transformations de pyrochlores en bronzes quadratiques sous pression. Un essai récent, réalisé par Babel (1972) sur $KNiCrF_6$, conduit, sous 30 kbars à 800°C, à la forme quadratique. Des essais sont actuellement en cours sur $KMgCrF_6$.

Tous ces résultats seront étendus aux composés du rubidium. Si la matrice $MM'X_6$ est suffisamment grande, on peut espérer obtenir des bronzes quadratiques de rubidium.

Les calculs nécessaires à cette étude ont été effectués au Département de Physique Générale, service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Références

- BABEL, D. (1972). *Z. anorg. allgem. Chem.* **387**, 161-178.
 BABEL, D., PAUSEWANG, G. & VIEBAHN, W. (1967). *Z. Naturforsch.* **22b**, 1219-1220.
 BIBIAN, F. (1965). Colloque sur les Calculs Cristallographiques, Grenoble.
 BIBIAN, F. & TOURNARIE, M. (1966). Rapport S.P.S.R.M. n° 31, C.E.A.
 BUCHANAN, D. N. E., ROBBINS, M., GUGGENHEIM, H. J. WERTHEIM, G. K. & LAMBRECHT, V. G. JR (1971). *Solid State Commun.* **9**, 583-586.
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1964). Los Alamos Scientific Laboratory Report, LA-3056.

- DARRIET, B., RAT, M. & GALY, J. (1970). *C. R. Acad. Sci Paris, Sér. C*, **271**, 1324-1327.
 DESCHANVRES, A., FREY, M., RAVEAU, B. & THOMAZEAU, J. C. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 3519-3523.
 FRANCOMBE, M. H. & LEWIS, B. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 696-703.
 GALASSO, F. (1969). *Perovskite Type Compounds*. Oxford: Pergamon Press.
 GALASSO, F., KATZ, L. & WARD, R. (1959). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5898-5899.
 GOODMAN, G. (1960). *J. Amer. Ceram. Soc.* **43**, 105-113.
 GREENWOOD, N. N., MENIL, F. & TRESSAUD, A. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 402-409.
 JAMIESON, P. B. & ABRAHAMS, S. C. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 984-986.
 JAMIESON, P. B., ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1968). *J. Chem. Phys.* **48**, 5048-5057.
 JONA, F., SHIRANE, G. & PEPINSKY, R. (1955). *Phys. Rev.* **98**, 903-909.
 LANGLET, G. A. (1972). *J. Appl. Cryst.* **5**, 66-71.
 LE FLEM, G. & SALMON, R. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **271**, 1182-1184.
 MAGNÉLI, A. (1949). *Ark. Kem.* **1**, 213-221.
 O'KANE, D. F., BURNS, G., GIESS, E. A., SCOTT, B. A., SMITH, A. N. & OLSON, B. (1969). *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1555-1560.
 PAPE, R. DE (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **260**, 4527-4530.
 RUBIN, J. J., VAN UITERT, L. G. & LEVINSTEIN, H. J. (1967). *J. Cryst. Growth.* **1**, 315-319.
 STEINFINK, H. & BURNS, H. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 823-826.
 STEPHENSON, N. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 496-501.
 TOURNARIE, M. & HARDY, A. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **274**, 128-131.