

The large channels are occupied by Li ions. Fig. 2 is a schematic diagram of the relative image contrast variation with crystal thickness, which increases successively from top to bottom, for atoms of Ti, O and Li. When the crystal is very thin, *i.e.* the WPOA (weak-phase-object approximation) can hold, Ti atoms are black in the image, while channels are bright, because Li are much lighter than Ti and O. With the increase of crystal thickness, the theory of the pseudo-weak-phase-object approximation (PWPOA) predicted that the image contrast at the positions of Li ions would increase relative to the others. Hence, Li ions would be seen on a HREM image taken from a crystal of correct thickness. The images of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ calculated with the multislice method for different crystal thicknesses and under optimum defocus of -600 \AA are in agreement with the above argument (Fig. 3, left column). When the crystal is thinner than 44 \AA (slice number 15), the contrast of Li ions cannot be seen, and channels appear as large bright dots. With increase of crystal thickness the contrast of Li ions increases relatively, so that the contrast of channels begins to contract in the centre. When the crystal thickness reaches 68 \AA (slice number 23) each large bright dot splits into two small bright dots.

As we know, the image contrast of an empty channel will change with change of crystal thickness. In order to confirm that the contrast variation at channel positions shown in the left column of Fig. 3 indeed comes from Li ions, images have been calculated for a model similar to $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, but with empty channels (Fig. 3, right column). It can be seen that the large

bright dots do not split although the channel contrast also contracts with increase in crystal thickness.

3. Observed images of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

An $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ crystal was grown by the Czochralski method (Jiang, Zhang, Shu & Sheng, 1985). The powder samples were observed with a JEOL-200CX high-resolution electron microscope equipped with a top-entry stage. Fig. 4 shows an image taken from a wedge-shaped crystal under an accelerating voltage of 200 kV. Figs. 5(a), 5(b) and 5(c) are enlarged images corresponding to regions A, B and C in Fig. 4, respectively. It can be seen that the inserted calculated images, for crystal thicknesses 21, 44 and 68 \AA and underfocus 600 \AA , are in good agreement with the observed ones. In Fig. 5(a) Li ions have no contrast at all and channels appear as large bright dots. In Fig. 5(b) the channels begin to contract in their centres. In Fig. 5(c) the channels split into two separate bright dots. This indicates that the observed image contrast at the positions of the Li ions increases with the increase of crystal thickness more rapidly than for heavier atoms.

References

- JIANG, Y. D., ZHANG, Y. Z., SHU, Q. M. & SHENG, X. (1985). *J. Chin. Silic. Soc.* **13**(1), 92-96.
 LI, F. H. & HASHIMOTO, H. (1984). *Acta Cryst.* **B40**, 454-461.
 LI, F. H. & TANG, D. (1984). *Acta Phys. Sin.* **33**, 1196-1197.
 LI, F. H. & TANG, D. (1985). *Acta Cryst.* **A41**, 376-382.
 MIKKELSEN, J. C. (1979). *J. Cryst. Growth*, **47**, 659-665.
 MOROSIN, B. & MIKKELSEN, J. C. (1979). *Acta Cryst.* **B35**, 798-800.

Acta Cryst. (1986). **B42**, 342-349

Un Nouvel Exemple de Structures-Vernier: Les Phases $\text{Zr}_m(\text{F},\text{O})_{2m+1}$ de Type Fluorine Excédentaire en Anions

PAR R. PAPIERNIK ET B. FRIT*

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, UA CNRS n° 320,
 UER des Sciences, 123 avenue A. Thomas, 87060 Limoges CEDEX, France

(Reçu le 2 juillet 1985, accepté le 12 mars 1986)

Abstract

By solid-state reaction under high pressure (8 GPa) from 1273 up to 1473 K between ZrO_2 and ZrF_4 compounds, an apparently continuous sequence of ordered orthorhombic structures has been synthe-

sized in the composition range $2 \cdot 105 \leq x \leq 2 \cdot 205$ of $\text{Zr}(\text{F}, \text{O})_{2+x}$. It may be approximated to more or less regular intergrowths of a limited number of members of a homologous series $\text{Zr}_m(\text{F}, \text{O})_{2m+1}$ with a few integral m values ($5 \leq m \leq 9$). The anions in excess of those in the fluorite type are accommodated by a one-dimensional vernier process, half of the 4^{th} anion layers being periodically changed into compacted 3^{rd}

* Auteur auquel toute correspondance devra être adressée.

ones. Such a process introduces periodic strains which can be relieved either, in phases containing two kinds of anions in equal proportions, by anion ordering, the larger and more highly charged anions being preferentially located within the 4th layers (family I), or, in phases containing mainly one kind of anion, by the introduction of periodic antiphase boundary planes, so that the 3rd and 4th components occur as strips intergrown in each layer (family II). Indeed, $Zr(F, O)_{2+x}$ phases are the first known example of single-cation compounds belonging to family II vernier structures.

Introduction

Des séries quasi-continues de microphases $M_m X_{2m+1}$ de type fluorine excédentaire en anions ont été isolées dans les systèmes $ZrO_2-Nb_2O_5$ et $ZrO_2-Ta_2O_5$, pour des compositions variant de $MX_{2,10}$ à $MX_{2,14}$ (Roth & Coughanour, 1955; Roth, Waring, Browner & Parker, 1972). Si une certaine mise en ordre des cations a pu être proposée pour les phases $Nb_2Zr_6O_{17}$ (Galy & Roth, 1973) et $Ta_2Zr_8O_{21}$ (Galy, 1982, communication privée), aucun rôle structural particulier n'a pu être assigné aux atomes d'uranium (très certainement pentavalent) dans le cas de la structure de UZr_6FO_{14} (Papiernik, Mercurio & Frit, 1980; Papiernik, Mercurio, Frit & Bärnighausen, 1983). Il était donc logique de penser que le même type de phase pût exister après substitution de la totalité de l'uranium par du zirconium, c'est-à-dire au sein du système ZrO_2-ZrF_4 . Effectivement, une phase $ZrF_{0,167}O_{1,917}$ ($MX_{2,084}$) de symétrie orthorhombique et de paramètres $a = 5,298$; $b = 30,44$; $c = 5,216$ Å a été signalée par Joubert & Gaudreau (1975). Par ailleurs, certains clichés de diffraction électronique, effectués sur des échantillons de zircone frittée sous charge (22,5 MPa) en présence de traces de fluorure ZrF_4 , semblent caractéristiques d'une surstructure unidirectionnelle d'ordre 6 de la zircone (Atkinson, Nickerson & Taylor, 1982). Nous avons donc entrepris une étude systématique du système ZrO_2-ZrF_4 dans le domaine de composition riche en ZrO_2 susceptible d'accueillir ce type de phases.

Techniques expérimentales

Toutes les synthèses ont été réalisées par action directe en phase solide, du fluorure ZrF_4 (variété β monoclinique) sur l'oxyde ZrO_2 (variété α monoclinique):

- soit à pression modérée ($P \leq 1$ MPa) entre 773 et 1273 K, en tubes de platine scellés sous atmosphère d'argon anhydre après dégazage de la poudre sous vide primaire (au-delà de 1273 K, la forte tension de vapeur de ZrF_4 provoque l'éclatement des tubes de platine);

- soit à pression élevée ($4 \text{ GPa} \leq P \leq 8 \text{ GPa}$) entre 1273 et 1473 K, en nacelles de platine à couvercle emboîtable placées entre deux pistons mobiles.

Dans chaque cas, après traitement, les échantillons étaient ramenés le plus rapidement possible à température et pression ordinaires.

La zircone ZrO_2 était obtenue par thermolyse à 1273 K durant 15 h sous courant d'oxygène, de l'oxychlorure $ZrCl_2 \cdot 0,8H_2O$ (produit pur pour analyse Merck). Le tétrafluorure $ZrF_4\beta$ était préparé par déshydratation sous courant de HF anhydre du fluorhydrate $ZrF_4 \cdot H_2O$, par paliers successifs de 1 h à 473, 573 puis 673 K et enfin de 4 h à 973 K.

L'identification et la caractérisation des composés pulvérulents obtenus ont été réalisées par diffraction X à l'aide d'une chambre Guinier-de Wolff (radiation $K\alpha$ du cuivre) et par diffraction électronique à l'aide d'un microscope JEOL JEM 100 C utilisant une tension d'accélération de 100 kV. Les paramètres de maille cristalline ont été affinés par une méthode de moindres carrés, à partir des distances inter-réticulaires mesurées avec précision sur des clichés de Guinier-Hägg ($\lambda = 1,54056$ Å; étalon interne = silicium de qualité NBS, $a = 5,4309$ Å).

Résultats

Tous les essais de synthèse à température et pression modérées se sont avérés infructueux. Quelles que fussent la nature (trempe ou refroidissement lent) et la durée (24 h à 1 mois) du traitement thermique, l'analyse radiocristallographique a en effet révélé systématiquement la présence de zircone monoclinique et d'une phase orthorhombique de type $U_3O_8\alpha$ excédentaire en anions mise en évidence pour des compositions beaucoup plus riches en ZrF_4 (Gaudreau, 1965; Holmberg, 1970; Joubert & Gaudreau, 1975; Papiernik, 1984). Le spectre X de poudre de la phase $ZrF_{0,167}O_{1,917}$ publié par Joubert & Gaudreau (1975) obtenu par chauffage à 1223 K puis recuit de 15 jours à 1023 K d'un mélange de composition $ZrF_{0,167}O_{1,917}$ correspond pratiquement à celui de la zircone monoclinique. Il est donc extrêmement probable que les cristaux étudiés par ces derniers auteurs et attribués à une surstructure orthorhombique de la fluorine, fussent en fait des cristaux de zircone maclés polysynthétiquement suivant (100); une telle macle, quasi systématique dans les cristaux de la variété monoclinique de ZrO_2 , entraîne en effet une pseudosymétrie orthorhombique des clichés de diffraction.

Par contre, pour des pressions de 8 GPa, le chauffage entre 1273 et 1473 K de divers mélanges ZrO_2-ZrF_4 correspondant à des compositions comprises entre $Zr(F, O)_{2,11}$ et $Zr(F, O)_{2,25}$, conduit à la synthèse, sous forme de microplaquettes incolores, d'une phase apparemment homogène, dont le domaine d'existence se rétrécit avec la température croissante ($0,11 \leq x \leq 0,25$ à 1373 K, $0,11 \leq x \leq 0,143$

à 1473 K, $0,11 \leq x \leq 0,13$ à 1473 K). Cette phase qui n'est stable qu'à température et pression élevées, se décompose en ZrO_2 monoclinique et en oxyfluorure de type $U_3O_8\alpha$, par recuit en tube scellé de platine au dessous de 1273 K.

Quelle que soit la composition, les spectres X de poudre, très proches de ceux des phases homologues $(U, Zr)(F, O)_{2+x}$ (Papiernik & Frit, 1981), présentent toujours deux types de raies, les unes intenses, caractéristiques d'un sous-réseau orthorhombique de type fluorine déformée et de paramètres $a \approx 5,3$; $b \approx 5,2$ et $c \approx 5,0$ Å, les autres faibles et le plus souvent diffuses telles celles indiquées par une flèche à la Fig. 1. Ces dernières ne peuvent s'indexer sur la base du

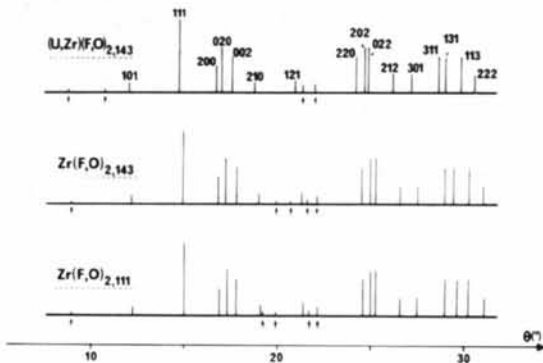


Fig. 1. Spectres X de poudre de quelques phases $Zr(F, O)_{2+x}$ et $(U, Zr)(F, O)_{2+x}$. Les indexations portées sont données par rapport au sous-réseau fluorine.

seul sous-réseau fluorine. Lorsque la composition évolue de $MX_{2,11}$ à $MX_{2,25}$ l'ensemble des raies ne subit que de très faibles variations aussi bien en position qu'en intensité et aucun domaine biphasé ne semble se manifester. *A priori* il est donc permis de penser que l'on est en présence d'une phase non stoechiométrique homogène, de symétrie orthorhombique et présentant une surstructure à base fluorine. En réalité, l'examen attentif des spectres X révèle d'une part un déplacement plus sensible des raies de surstructure que de celles du sous-réseau, d'autre part un épaississement marqué de l'ensemble des raies pour les grands angles de diffraction. Ces faits plaident plutôt en faveur d'une série quasi-continue de microphases discrètes, chacune correspondant à une surstructure ordonnée de la fluorine.

Étictivement tous les clichés de diffraction électronique tels ceux représentés à la Fig. 2 devaient révéler, quelle que fût la composition du cristal étudié, l'existence d'une surstructure unidirectionnelle de la fluorine, de multiplicité variable, de symétrie orthorhombique et de paramètres: $a \approx 5,3$; $b = m \times 5,2$; $c \approx 5,0$ Å.

Pour la plus grande majorité des clichés obtenus, les rangées $[0k0]$, $[2nk0]$ et $[0k2n]$ présentent des taches intenses caractéristiques du sous-réseau fluorine, encadrées de taches de surstructure, également espacées et d'intensité d'autant plus faible qu'elles s'éloignent des taches du sous-réseau. La variation de la composition des monocristaux étudiés

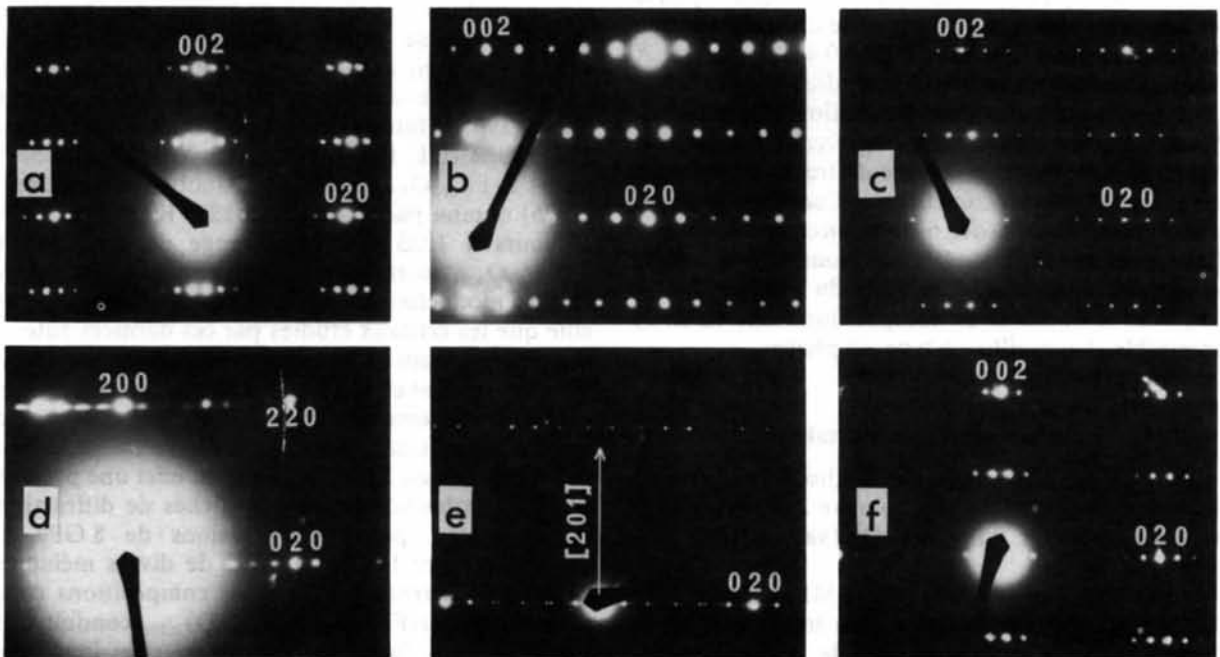


Fig. 2. Clichés de diffraction électronique relatifs à des cristaux $(U, Zr)(F, O)_{2+x}$ de multiplicité $m' = m = 10$ (a), $Zr(F, O)_{2+x}$ de multiplicités respectivement $m' = m = 5$ (b), $m' = m = 7$ (c), $m' = m = 8$ (d), $m' = 6,4$, $m = 71$ (e) et $m' = 9,5$, $m = 19$ (f). Les indexations sont données par rapport au sous-réseau fluorine.

Tableau 1. Multiplicités observées du paramètre b de surstructure pour diverses compositions et intercroissances proposées pour les structures de multiplicité m complexe

Composition initiale	Conditions de synthèse	Multiplicité apparente m'	Multiplicité réelle m	Intercroissance proposée	Composition théorique
Zr(F, O) _{2,250}	1273 K 8 GPa	4,86	49	1 Zr ₄ F ₂ O ₇ + 9 Zr ₅ F ₂ O ₉	MX _{2,204}
		5,00	5	Zr ₅ F ₂ O ₉	MX _{2,200}
		5,07	51	9 Zr ₅ F ₂ O ₉ + 1 Zr ₆ F ₂ O ₁₁	MX _{2,196}
Zr(F, O) _{2,143}	1373 K 8 GPa	6,40	71	6 Zr ₆ F ₂ O ₁₁ + 5 Zr ₇ F ₂ O ₁₃	MX _{2,155}
		7,00	7	Zr ₇ F ₂ O ₁₃	MX _{2,143}
		7,02	288	40 Zr ₇ F ₂ O ₁₃ + 1 Zr ₈ F ₂ O ₁₅	MX _{2,142}
		7,33	22	2 Zr ₇ F ₂ O ₁₃ + 1 Zr ₈ F ₂ O ₁₅	MX _{2,136}
		7,37	140	12 Zr ₇ F ₂ O ₁₃ + 7 Zr ₈ F ₂ O ₁₅	MX _{2,136}
Zr(F, O) _{2,125}	1473 K 8 GPa	7,60	76	4 Zr ₇ F ₂ O ₁₃ + 6 Zr ₈ F ₂ O ₁₅	MX _{2,132}
		8,00	8	Zr ₈ F ₂ O ₁₅	MX _{2,125}
		8,10	81	9 Zr ₈ F ₂ O ₁₅ + 1 Zr ₉ F ₂ O ₁₇	MX _{2,123}
		8,17	49	5 Zr ₈ F ₂ O ₁₅ + 1 Zr ₉ F ₂ O ₁₇	MX _{2,122}
		8,35	25	2 Zr ₈ F ₂ O ₁₅ + 1 Zr ₉ F ₂ O ₁₇	MX _{2,120}
Zr(F, O) _{2,111}	1473 K 8 GPa	9,00	9	Zr ₉ F ₂ O ₁₇	MX _{2,111}
		9,07	118	12 Zr ₉ F ₂ O ₁₇ + 1 Zr ₁₀ F ₂ O ₁₉	MX _{2,110}
		9,13	73	7 Zr ₉ F ₂ O ₁₇ + 1 Zr ₁₀ F ₂ O ₁₉	MX _{2,109}
		9,33	28	2 Zr ₉ F ₂ O ₁₇ + 1 Zr ₁₀ F ₂ O ₁₉	MX _{2,107}
		9,50	19	1 Zr ₉ F ₂ O ₁₇ + 1 Zr ₁₀ F ₂ O ₁₉	MX _{2,105}

n'entraîne généralement que la modification de la distance entre taches équidistantes de surstructure d'une même rangée réciproque. C'est à partir de cette distance que peut être calculée une multiplicité apparente m' du paramètre b selon: $m' = [\text{longueur réciproque entre taches } (02n0) \text{ du sous-réseau fluorine}] / [\text{longueur réciproque entre taches équidistantes de surstructure}]$.

En réalité, l'indexation correcte de toutes les taches de surstructure oblige à considérer une multiplicité réelle m , parfois indentique comme pour les cas b , c , d de la Fig. 2, mais le plus souvent beaucoup plus élevée que m' . Au Tableau 1 sont reportées les valeurs m' et m déterminées avec une précision de l'ordre de 1% pour quelques préparations. On remarque que m' croît régulièrement avec le rapport X/M décroissant et la température croissante.

La dispersion des valeurs de m' observées au sein d'un même échantillon, quel que soit le traitement thermique appliqué, indique clairement que l'équilibre est difficilement atteint. Il n'est donc pas surprenant que les spectres X de poudre présentent des raies de surstructure le plus souvent épaisses et diffuses, rendant leur indexation rigoureuse particulièrement délicate. L'évolution, en fonction de la composition, des paramètres affinés du sous-réseau est représentée à la Fig. 3. On peut constater que si le volume de la maille orthorhombique augmente logiquement avec le rapport X/M croissant, cette évolution est essentiellement due à l'augmentation du paramètre b de surstructure.

L'étude radiocristallographique sur monocristal fait donc apparaître, comme c'était le cas pour les phases $(U, Zr)(F, O)_{2+x}$, que le domaine mis en évidence correspond en fait à une série quasi continue $M_m X_{2m+1}$ de surstructures unidimensionnelles de la

fluorine dont la multiplicité dans les cas les plus simples prend les valeurs $m = 5, 6, 7, 8$ et 9 .

Modèle structural

Outre les phases $(U, Zr)(F, O)_{2+x}$, des séries du même genre ont été isolées au sein des systèmes $ZrO_2-Nb_2O_5$ et $ZrO_2-Ta_2O_5$ (Roth & Coughanour, 1955; Roth *et al.*, 1972), $Y_2O_3-YF_3$ (Bevan, Cameron, Mann, Brauer & Roether, 1968; Mann & Bevan, 1972), $Zr_3N_4-ZrF_4$ (Jung & Juzza, 1973) ainsi que pour de nombreux systèmes $LnCl_2-LnCl_3$ ou $LnBr_2-LnBr_3$ (Caro & Corbett, 1969; Haschke, 1976). Les structures

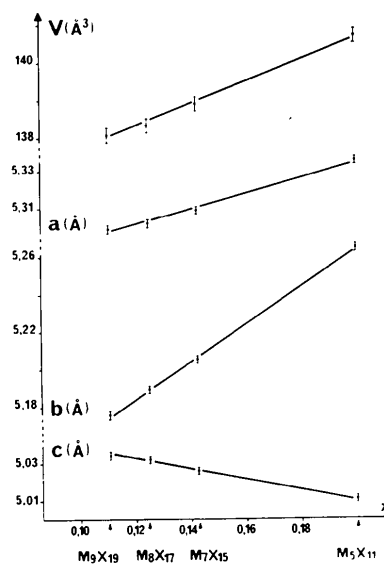


Fig. 3. Evolution des paramètres du sous-réseau orthorhombique et du volume de la maille des phases $Zr(F, O)_{2+x}$ avec la composition.

crystallines des termes simples $m=4$ pour Nd_4Br_9 (Bachmann, 1980), $m=5$ pour $\text{Dy}_5\text{Cl}_{11}$ (Bärnighausen, 1976), $\text{Ho}_5\text{Cl}_{11}$ (Löchner, Bärnighausen & Corbett, 1977), $\text{Sm}_5\text{Br}_{11}$ (Bärnighausen & Haschke, 1978) et $\text{Y}_5\text{F}_7\text{O}_4$ (Mohyla, 1979), $m=6$ pour $\text{Yb}_5\text{ErCl}_{13}$ (Lücke & Eick, 1982), $\text{Sm}_6\text{Br}_{13}$ (Bärnighausen & Haschke, 1978) et $\text{Y}_6\text{F}_8\text{O}_5$ (Mohyla, 1979), $m=7$ pour $\text{UZr}_6\text{FO}_{14}$ (Papiernik *et al.*, 1980), $\text{TM}_7\text{Cl}_{15}$ (Bärnighausen, 1982, communication privée) et $\text{Y}_7\text{F}_6\text{O}_9$ (Bevan & Mann, 1975), $m=8$ pour $\text{Nb}_2\text{Zr}_6\text{O}_{17}$ (Galy & Roth, 1973), ainsi que de quelques termes complexes comme $\text{Zr}_{27}\text{F}_{34,5}\text{N}_{24,5}$ (Jung & Juza, 1973), $\text{Y}_{17}\text{F}_{22}\text{O}_{14}$ (Mohyla, 1979) ou $\text{Sm}_{11}\text{Br}_{24}$ (Bärnighausen & Haschke, 1978), ont été déterminées, soit de manière rigoureuse sur un monocristal, soit de manière plus grossière à partir de spectres X de poudre.

Toutes ces surstructures de la fluorine ont été le plus souvent décrites à l'aide du concept de structure-vernier développé par Hyde, Bagshaw, Andersson & O'Keeffe (1974). Celui-ci est basé sur la densification d'un plan sur deux du sous-réseau anionique 4^4 de la fluorine par transformation en un sous-réseau hexagonal 3^6 (Fig. 4). Un tel processus permet en principe de loger une rangée supplémentaire d'anions (dans le réseau hexagonal 3^6) toutes les m rangées du réseau carré 4^4 fluorine. Dans le cas idéal de réseaux parfaitement plans constitués d'anions identiques, le calcul conduit à une valeur $m=6,464$ pour la composition $\text{MX}_{2,155}$. On peut évidemment avec un tel modèle envisager toute une série de surstructures de formule $\text{M}_m\text{X}_{2m+1}$ dont la multiplicité de l'unique paramètre de surstructure sera fonction du nombre m de rangées du réseau 4^4 susceptibles d'accommoder $(m+1)$ rangées du réseau 3^6 , m pouvant en principe prendre toute valeur supérieure à 6. En fait, au prix de déformations plus ou moins importantes du réseau densifié 3^6 , m peut atteindre des valeurs nettement inférieures à 6 puisque la valeur $m=4$ a été observée dans le cas de Nd_4Br_9 .

Pour les phases $\text{Zr}_m(\text{F}, \text{O})_{2m+1}$, les termes de multiplicité simple $m=5, 6, 7, 8$ et 9 ont été effectivement observés. Quant aux termes de multiplicité m plus élevée, ils correspondent vraisemblablement à des intercroissances plus ou moins parfaites et ordonnées

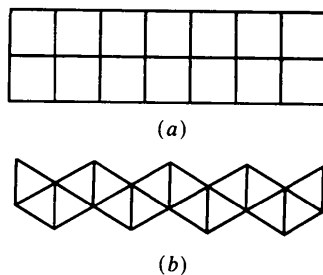
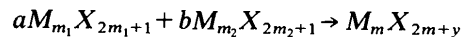


Fig. 4. Processus de densification par effet-vernier: transformation du sous-réseau anionique 4^4 idéal (a) en sous-réseau 3^6 (b).

des termes simples selon le schéma:



$$\text{où } m = am_1 + bm_2, \quad y = a + b.$$

Chaque terme complexe de multiplicité réelle m présente une multiplicité apparente $m' = m/y$.

Au Tableau 1 sont reportées les intercroissances proposées pour justifier un certain nombre des termes complexes observés. On peut remarquer que dans la plupart des cas, l'hypothèse structurale conduit à des phases oxyfluorées moins riches en anions que le mélange initial. Ne disposant que de faibles quantités des produits de réaction nous n'avons pas pu effectuer d'analyse chimique précise; il est fort probable toutefois que, comme dans le cas des phases $(\text{U}, \text{Zr})(\text{F}, \text{O})_{2+x}$, le déficit observé soit dû à une légère hydrolyse du fluorure ZrF_4 lors de la synthèse des phases. Dans ces conditions les limites extrêmes du domaine d'existence des phases vernier $\text{Zr}(\text{F}, \text{O})_{2+x}$ correspondent aux compositions $\text{Zr}(\text{F}, \text{O})_{2,105}$ et $\text{Zr}(\text{F}, \text{O})_{2,205}$.

Bien que bâties sur le même principe, les structures-vernier de type fluorine, dont deux exemples typiques, correspondant à la même multiplicité $m=7$, son représentés de manière schématique à la Fig. 5, peuvent être néanmoins classées en deux familles distinctes et quantitativement très inégales:

- famille I, qui regroupe les phases telles $\text{Y}(\text{F}, \text{O})_{2+x}$ et $\text{Zr}(\text{F}, \text{N})_{2+x}$ comportant deux anions différents et en proportions voisines, pour lesquelles la densification se propage toujours sur le même plan anionique;

- famille II, qui regroupe les phases comportant, comme les phases $(\text{U}, \text{Zr})(\text{F}, \text{O})_{2+x}$, $(\text{Zr}, \text{M})\text{O}_{2+x}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) et LnX_{2+x} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$), soit un seul type d'anion, soit un type d'anion nettement majoritaire,

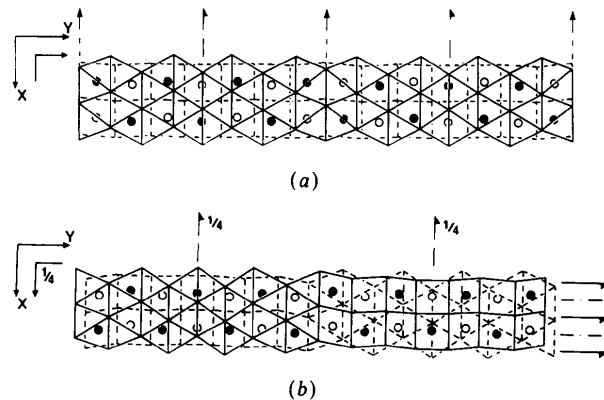


Fig. 5. Structures idéalisées des termes simples $m=7$, (a) de la série $\text{Y}(\text{F}, \text{O})_{2+x}$ (famille I), (b) de la série $(\text{U}, \text{Zr})(\text{F}, \text{O})_{2+x}$ (famille II). Seuls les cations sont visualisés, en cote $z = \frac{1}{2}$ (a) ou $z = \frac{3}{4}$ (b) par des cercles pleins, en cote $z=0$ (a) ou $z = \frac{1}{4}$ (b) par des cercles vides. Les sous-réseaux d'anions sont représentés par des traits continus en cote $z=1$ (a) ou $z = \frac{3}{4}$ (b), discontinus en cote $z = \frac{1}{2}$ (a) ou $z = \frac{1}{4}$ (b).

Tableau 2. *Groupes d'espaces (harmonisés selon, $0y =$ axe de surstructure, $0z =$ axe perpendiculaire aux plans densifiés 3^6) des diverses structures-vernier orthorhombiques existantes*

Multiplicité du paramètre de surstructure	Groupe spatial	
	Famille I	Famille II
Simple, paire	<i>Pbma</i> (n° 57)	<i>I2mb</i> (n° 46)
Simple, impaire	<i>C2mb</i> (n° 39)	<i>Pnma</i> (n° 62)
Complexe, paire	aucun terme étudié	<i>I2mb</i> (n° 46)
Complexe, impaire	<i>C2mb</i> (n° 39)	<i>Pbna</i> (n° 60)

et pour lesquelles la densification du réseau anionique s'effectue alternativement toutes les demi-mailles sur chaque plan anionique.

Les taches de diffraction observées sur l'ensemble des clichés de diffraction électronique de bonne qualité des phases $Zr(F,O)_{2+x}$ respectent les conditions d'existence caractéristiques:

- du groupe d'espace *Ima2* pour les termes simples ou complexes de multiplicité m paire;
- du groupe d'espace *Pnma* pour les termes simples de multiplicité m impaire;
- du groupe *Pbcn* pour les termes complexes de multiplicité m impaire.

Comme le montre clairement les données portées au Tableau 2, ces phases appartiennent donc à la famille II de structures-vernier.

Pourquoi deux familles différentes de structures-vernier?

La différence structurale fondamentale observée entre les familles I et II et concernant le mode d'extension des plans densifiés le long de l'axe de surstructure, peut paraître *a priori* fort difficile à justifier. Pourtant, quelques considérations d'ordre purement géométrique et stérique, à la limite quelque peu naïves dans la mesure où les sous-réseaux anioniques sont loin d'être parfaits, mais ayant l'avantage d'être fort simples, permettent d'envisager deux types d'explications, différentes mais non contradictoires.

Première explication

Elle résulte de l'examen attentif des deux structures-vernier de la Fig. 5. Il révèle à l'évidence que l'inversion des plans densifiés dans le cas des structures de la famille II, sans remettre en cause le principe général d'édification de ces structures, a pour conséquence essentielle d'éviter la superposition périodique de rangées d'anions du réseau 4^4 avec des rangées d'anions du réseau 3^6 comme elle se produit presque parfaitement pour les structures de la famille I.

Considérons en effet (Fig. 6a) une structure-vernier idéale projetée sur le plan yOz ($0z$ représente alors la direction perpendiculaire aux plans anioniques). Périodiquement, ici toutes les sept rangées du réseau

4^4 , une rangée du réseau hexagonal densifié va se trouver à l'aplomb d'une rangée du réseau carré fluorine. Si le paramètre c est suffisamment important, c'est-à-dire si l'empilement suivant $0z$ des anions n'est pas parfaitement compact, cette superposition a lieu sans gêne stérique ni contraintes importantes. C'est ce qui se produit dans le cas des structures de la famille I qui [en raison vraisemblablement de la taille de l'ion Y^{3+} pour $Y_7F_9O_6$, ou bien d'un certain caractère covalent des liaisons Zr-N dans le cas de $Zr_{27}(F,N)_{59}$] sont caractérisées par un réseau anionique peu compact comme le montrent les valeurs $c/(r^-)$ et V/V' portées au Tableau 3.

Si par contre, la distance entre feuillet anioniques est plus courte comme c'est le cas pour les phases de la famille II (voir les valeurs du Tableau 3), cette superposition n'est plus stériquement possible. Deux possibilités peuvent alors être envisagées:

- la rangée du plan densifié se place et reste en position notée 1 à la Fig. 6(b) et alors le phénomène de densification ne peut plus se poursuivre;
- la rangée du plan densifié vient en position notée 2, créant des tensions intolérables avec les anions voisins du même plan. Cette difficulté peut cependant être levée par glissement de $c/2$ le long de $0z$ de la moitié de la structure, comme indiqué par les flèches de la Fig. 6(b), c'est-à-dire par la création d'une paroi d'antiphase *A*. La densification peut alors se poursuivre sans problème comme le montre la Fig. 6(c). Ce glissement se reproduira évidemment périodiquement toutes les sept rangées fluorine. Il conduit aux phases de la famille II.

Deuxième explication

Plus générale, elle est basée sur le principe de relaxation des contraintes proposé par Clapp (1969)

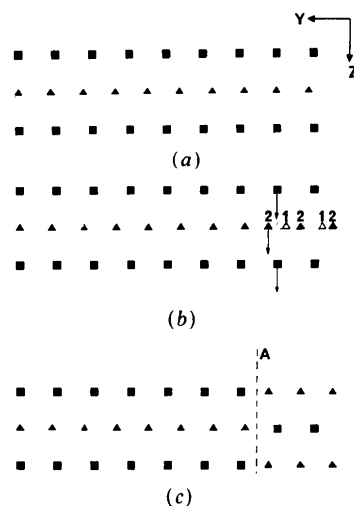


Fig. 6. Modèle idéalisé de structure-vernier, permettant de justifier le phénomène d'inversion des plans anioniques densifiés dans les structures de la famille II. Les carrés noirs représentent les anions du sous-réseau 4^4 , les triangles ceux du sous-réseau 3^6 .

Tableau 3. Comparaison de quelques données structurales relatives aux diverses structures-vernier connues

c : paramètre c de la maille.

$\langle r^- \rangle$: rayon anionique moyen (Å) calculé (nombre de coordination: 3,5) sur les bases: $O^{2-} = 1,37$; $F^- = 1,30$; $N^{3-} = 1,45$; $Cl^- = 1,77$; $Br^- = 1,92$ Å.

V : volume disponible par anion (Å³).

V' : volume disponible par anion dans un empilement compact (Å³).

$\langle M-X_{\Delta} \rangle$: distance moyenne cation-anion du réseau hexagonal 3⁶ (Å).

$\langle M-X_{\square} \rangle$: distance moyenne cation-anion du réseau carré 4⁴ (Å).

	(I)			(II)				
	Y ₇ F ₉ O ₆	Zr ₂₇ F _{34,5} N _{24,5}	Nd ₄ Br ₉	Dy ₅ Cl ₁₁	Tm ₇ Cl ₁₅	Yb ₅ ErCl ₁₃	UZr ₆ FO ₁₄	Nb ₂ Zr ₆ O ₁₇
$\langle c/r^- \rangle$	4,08	3,81	3,71	3,75	3,71	3,69	3,71	3,60
V/V'	1,44	1,18	1,15	1,17	1,15	1,15	1,13	1,06
$\langle M-X_{\Delta} \rangle$	2,37	2,30	3,50	2,83	2,81	2,78	2,15	2,08
$\langle M-X_{\square} \rangle$	2,27	2,15	4,12	2,91	2,88	2,88	2,22	2,16

puis repris par Makovicky & Hyde (1981) pour justifier les parois d'antiphase périodique observées dans les alliages ordonnés CuAu II.

Considérons à nouveau la structure-vernier idéale représentée à la Fig. 6(a). Dans l'hypothèse d'anions réellement ou statistiquement identiques, le sous-réseau densifié 3⁶ va se trouver au sein de la matrice fluorine en position de compression et tendra donc à se relaxer par expansion dans le sens des flèches de la Fig. 7(a), alors que le sous-réseau 4⁴ au contraire se trouve en situation de tension et tendra donc à se relaxer par une compression en sens opposé. Deux solutions s'offrent alors pour relacher ces contraintes:

- la première, très générale, est la création périodique de parois d'antiphase A , comme indiqué à la Fig. 7(b). Elle est effectivement observée dans les phases de la famille II à un seul anion.

- la deuxième, possible uniquement si deux types d'anions de taille différente sont présents, ce qui est le cas dans les phases de la famille I, consiste à ordonner les anions de manière à placer les plus volumineux et les plus chargés dans le sous-réseau le moins dense, c'est-à-dire le sous-réseau 4⁴, et les moins volumineux et les moins chargés dans le sous-réseau densifié 3⁶. Une telle répartition ordonnée des anions, bien que difficile à percevoir par diffraction X a été cependant envisagée par Bevan & Mann

(1975) pour Y₇F₉O₆. Même imparfaite, elle devrait toutefois se manifester expérimentalement par une certaine dissymétrie des distances anion-anion et surtout cation-anion. Nous avons porté au Tableau 3 les distances moyennes entre cations et anions du sous-réseau plan 4⁴ et entre cations et anions du sous-réseau densifié 3⁶, pour toutes les structures-vernier déterminées par diffraction X sur monocristal. On constate que pour les phases de la famille I, les distances cations-anions du plan densifié sont en moyenne plus longues que celles entre cations et anions du plan 4⁴, le résultat s'inversant avec les phases de la famille II. Cette observation pourrait paraître surprenante, si pour les plans de la famille I les anions étaient répartis de manière statistique dans les plans 3⁶ et 4⁴. En effet, les coordinences des anions des sous-réseaux 3⁶ et 4⁴ étant en moyenne respectivement de 3 et 4, les forces électrostatiques des liaisons $M-X_{\Delta}$ devraient être supérieures à celles des liaisons $M-X_{\square}$ et donc les distances $M-X_{\Delta}$ inférieures aux distances $M-X_{\square}$. C'est bien ce que l'on observe d'ailleurs pour les phases de la famille II ne comportant qu'un seul type d'anions ou un anion nettement majoritaire [cas des phases (U,Zr)(F,O)_{2+x} ou (Nb,Zr)O_{2+x}] de même que pour la zirconne, variété monoclinique dans laquelle l'environnement dissymétrique du zirconium est très proche de celui rencontré dans UZr₆FO₁₄ (McCullough & Trueblood, 1959; Smith & Newkirk, 1965).

De manière à vérifier pour les phases de la famille I l'hypothèse d'une répartition préférentielle des anions les plus volumineux et les plus chargés dans le sous-réseau 4⁴, nous avons appliqué la méthode de Zachariasen (1978) au calcul de la valence électrostatique des anions dans les phases Y₇F₉O₆ et Zr₂₇F_{34,5}N_{24,5}. Selon Zachariasen, la longueur D_{AB} de toute liaison entre deux atomes A et B est fonction de la force électrostatique de liaison s ; elle est donnée par la relation:

$$D(s) = D(1) - B \ln s,$$

dans laquelle $D(1)$ = longueur de liaison pour une force unitaire de liaison, $D(s)$ = longueur de liaison

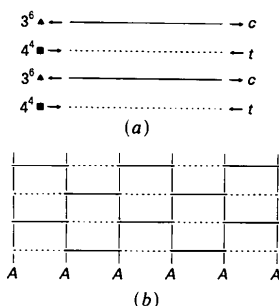


Fig. 7. (a) Structure-vernier idéale constituée d'une alternance régulière de deux types de feuillets, les uns densifiés 3⁶ en compression (—) les autres normaux 4⁴ en extension (---). (b) La même structure dans laquelle les contraintes ont été relâchées par l'introduction périodique de parois d'antiphase A .

Tableau 4. Valence électrostatique des différents anions de $Y_7F_9O_6$

Anions	Sous-réseau anionique	Coordinnence de l'anion	Valence de l'anion
X(1)	4 ⁴	4 Y(1)	2,0
X(2)		2 Y(1)+2 Y(2)	2,1
X(3)		2 Y(2)+2 Y(3)	2,0
X(4)		2 Y(3)+2 Y(4)	2,3
X(5)	3 ⁶	4 Y(1)	1,1
X(6)		2 Y(1)+1 Y(2)	1,3
X(7)		2 Y(2)+1 Y(3)	1,2
X(8)		2 Y(3)+1 Y(4)	1,6
X(9)		2 Y(4)	1,3

Tableau 5. Valence électrostatique des différents anions de $Zr_{27}F_{34,5}N_{24,5}$

Anions	Sous-réseau anionique	Coordinnence de l'anion	Valence de l'anion
X(1)	4 ⁴	4 Zr(1)	1,9
X(2)		2 Zr(1)+2 Zr(2)	1,8
X(3)		2 Zr(2)+2 Zr(3)	1,7
X(4)		2 Zr(3)+2 Zr(4)	1,7
X(5)		2 Zr(4)+2 Zr(5)	1,8
X(6)		2 Zr(5)+2 Zr(6)	1,8
X(7)		2 Zr(6)+2 Zr(7)	1,8
X(8)		2 Zr(7)+2 Zr(8)	1,8
X(9)		2 Zr(8)+2 Zr(9)	1,8
X(10)		2 Zr(9)+2 Zr(10)	1,8
X(11)		2 Zr(10)+2 Zr(11)	1,9
X(12)		2 Zr(11)+2 Zr(12)	1,8
X(13)		2 Zr(12)+2 Zr(13)	1,8
X(14)		2 Zr(13)+2 Zr(14)	1,8
X(15)	3 ⁶	2 Zr(1)	0,9
X(16)		2 Zr(1)+1 Zr(2)	1,0
X(17)		2 Zr(2)+1 Zr(3)	0,9
X(18)		2 Zr(3)	0,7
X(19)		1 Zr(3)+2 Zr(4)	0,9
X(20)		1 Zr(4)+2 Zr(5)	0,9
X(21)		1 Zr(5)+1 Zr(6)	0,9
X(22)		2 Zr(6)+1 Zr(7)	0,9
X(23)		2 Zr(7)+1 Zr(8)	0,9
X(24)		2 Zr(8)	0,9
X(25)		1 Zr(8)+2 Zr(9)	1,0
X(26)		1 Zr(9)+2 Zr(10)	0,9
X(27)		1 Zr(10)+2 Zr(11)	0,9
X(28)		1 Zr(11)+1 Zr(12)	0,8
X(29)		2 Zr(12)+1 Zr(13)	0,9
X(30)		2 Zr(13)+2 Zr(14)	1,0
X(31)		2 Zr(14)	0,9

pour une force de liaison s , $B =$ constante déterminée pour chaque type de liaison.

Grâce à cette expression la force électrostatique de toute liaison AB peut être déduite des longueurs de liaison observées $D(s)$, la valence de tout atome étant alors obtenue en faisant la somme des forces électrostatiques de liaison aboutissant à lui, selon:

$$v_i = \sum_j s_{ij} \quad \text{ou} \quad v_j = \sum_i s_{ji}.$$

Les calculs ont été effectués en prenant pour $D(1)$ et B les valeurs suggérées par Zachariassen: $D(1) = 2,047 \text{ \AA}$ et $B = 0,34$ pour les liaisons Y-O; $D(1) = 1,83 \text{ \AA}$ et $B = 0,40$ pour les liaisons Zr-F.

Ces résultats sont reportés aux Tableaux 4 et 5. Bien qu'un peu approximatifs, puisqu'obtenus en supposant la seule présence de liaisons Y-O et Zr-F dans respectivement $Y_7F_9O_6$ et $Zr_{27}(F,N)_{59}$, ils sont parfaitement compatibles avec l'existence de l'ordre anionique supposé, justifiant ainsi dans ces phases

l'absence des parois d'antiphases logiquement présentes dans les phases de la famille II.

En conclusion, l'appartenance des phases Zr-(F,O)_{2+x} à la famille II des structures-vernier confirme bien le rôle primordial joué par les anions dans le processus de densification par effet-vernier. La présence ou l'absence de parois d'antiphase semble en effet pouvoir leur être imputée, l'ordre cationique observé dans certaines phases de la famille II étant plutôt une conséquence qu'une cause de l'existence de ces parois d'antiphase.

Nous tenons à remercier, d'une part Madame S. Aléonard et les techniciens du Laboratoire de Cristallographie du CNRS à Grenoble pour la réalisation des synthèses sous pression, d'autre part le Professeur D. J. M. Bevan pour nos fructueuses discussions.

Références

- ATKINSON, A., NICKERSON, A. K. & TAYLOR, R. J. (1982). *J. Mater. Sci.* **17**, 2979-2989.
- BACHMANN, R. (1980). Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe.
- BÄRNIGHAUSEN, H. (1976). *Proceedings of the 12th Rare-Earth Research Conference*, Tome 1, pp. 404-413.
- BÄRNIGHAUSEN, H. & HASCHKE, J. M. (1978). *Inorg. Chem.* **17**, 18-21.
- BEVAN, D. J. M., CAMERON, R. S., MANN, A. W., BRAUER, G. & ROETHER, U. (1968). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4**, 241-247.
- BEVAN, D. J. M. & MANN, A. W. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1406-1411.
- CARO, P. E. & CORBETT, J. D. (1969). *J. Less-Common Met.* **18**, 1-10.
- CLAPP, P. C. (1969). *The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids*, édité par L. EYRING & M. O'KEEFFE, pp. 663-668. Amsterdam: North-Holland.
- GALY, J. & ROTH, R. S. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 277-285.
- GAUDREAU, B. (1965). *Rev. Chim. Minér.* **2**, 1-52.
- HASCHKE, J. M. (1976). *Inorg. Chem.* **15**, 298-303.
- HOLMBERG, B. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 830-835.
- HYDE, R. G., BAGSHAW, A. N., ANDERSSON, S. & O'KEEFFE, M. (1974). *Annu. Rev. Mater. Sci.* **4**, 43-92.
- JOUBERT, P. & GAUDREAU, B. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **13**, 289-302.
- JUNG, W. & JUZA, R. (1973). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 129-149.
- LÖCHNER, U., BÄRNIGHAUSEN, H. & CORBETT, J. D. (1977). *Inorg. Chem.* **16**, 2134-2135.
- LÜCKE, H. & EICK, H. A. (1982). *Inorg. Chem.* **21**, 965-968.
- MCCULLOUGH, J. D. & TRUEBLOOD, K. N. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 507-511.
- MAKOVICKY, E. & HYDE, B. G. (1981). *Struct. Bonding (Berlin)*, **46**, 101-176.
- MANN, A. W. & BEVAN, D. J. M. (1972). *J. Solid State Chem.* **5**, 410-418.
- MOHYLA, J. (1979). Thèse, Flinders Univ., Melbourne.
- PAPIERNIK, R. (1984). Thèse d'Etat, Univ. Limoges.
- PAPIERNIK, R. & FRIT, B. (1981). *Rev. Chim. Minér.* **18**, 54-68.
- PAPIERNIK, R., MERCURIO, D. & FRIT, B. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1769-1774.
- PAPIERNIK, R., MERCURIO, D., FRIT, B. & BÄRNIGHAUSEN, H. (1983). *Acta Cryst.* **C39**, 667-668.
- ROTH, R. S. & COUGHANOUR, L. W. (1955). *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **55**, 209-213.
- ROTH, R. S., WARING, J. L., BROWNER, W. S. & PARKER, H. S. (1972). *Natl. Bur. Stand. (US) Spec. Publ.* No. 365, pp. 183-195.
- SMITH, D. K. & NEWKIRK, H. W. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 983-991.
- ZACHARIASEN, W. H. (1978). *J. Less-Common Met.* **62**, 1-7.