

SURSTRUCTURES DE TYPE FLUORINE OBSERVEES DANS LES SYSTEMES KF-LnF<sub>3</sub>  
(Ln = Pr . . . Er)

Y. Le Fur\*, S. Aléonard, M. Perroux, M. F. Gorius et M. T. Roux

Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S., associé à l'U.S.T.M.G., 166 X, 38042 Grenoble Cédex  
(France)

L'étude des systèmes K<sub>0,5-x</sub>Ln<sub>0,5+x</sub>F<sub>2+2x</sub> (0,33 < 2x < 0,5 et Ln = Pr...Er) a permis de mettre en évidence l'existence de composés présentant des surstructures correspondant à une déformation quadratique de la fluorine. Le domaine d'existence des différentes phases observées varie avec la terre rare et la température. Leur évolution a été étudiée par diffraction électronique et les structures des termes extrêmes ont été résolues par diffraction X sur monocristaux :

$$\underline{2x = 0,333 \quad Ln = Tb...Er \quad (t \approx 1000^\circ C)}$$

Un composé défini de formule K<sub>0,33</sub>Ln<sub>0,66</sub>F<sub>2,33</sub> (KLn<sub>2</sub>F<sub>7</sub>) (1) (système monoclinique Cm, Z = 8, a = a<sub>F</sub>√6, b = a<sub>F</sub>√2, c = 3 a<sub>F</sub>/√2, β ≈ 125°) a été obtenu, dans lequel 1/4 des terres rares est placé au centre d'un cube de fluor et 3/4 au centre d'antiprismes de fluor. La structure de ces composés peut se décrire à partir de groupements de six antiprismes greffés sur les faces d'un cuboctaèdre. De tels motifs se répartissent en couches parallèles à l'axe b̄ reliées entre elles par des chaînes de cubes.

$$\underline{0,33 < 2x < 0,40 \quad Ln = Pr...Gd \quad (t \approx 800^\circ C)}$$

Une solution solide, nommée phase B, a été observée. Ses paramètres de maille sont reliés à ceux de la fluorine par les relations : a = 2a<sub>F</sub>√3, b = a<sub>F</sub>√2, c = 1/2 a<sub>F</sub>√114. L'étude structurale de cette phase est en cours.

$$\underline{0,33 < 2x < 0,50 \quad Ln = Eu \text{ et } Gd \quad (t \approx 900^\circ C)}$$

Plusieurs domaines sont à envisager :

2x ≈ 0,33. Des monocristaux de composition voisine de K<sub>0,33</sub>Gd<sub>0,67</sub>F<sub>2,34</sub> ont été obtenus. Ils présentent une maille orthorhombique de paramètres : a = 2a<sub>F</sub>, b = a<sub>F</sub>√2, c = 3a<sub>F</sub>√2.

0,34 < 2x < 0,45. On observe sur les clichés de diffraction électronique une phase incommensurable dans la direction de l'axe c̄ telle que a = 2a<sub>F</sub>, b = a<sub>F</sub>√2, c = ma<sub>F</sub>√2 avec 3 < m < 4.

0,45 < 2x < 0,5. Avec le gadolinium, il n'a pu être obtenu d'échantillon atteignant la composition 2x = 0,5. La concentration maximum observée a été de 2x = 0,47. La maille de ce composé est reliée à la maille fluorine par les relations a = 2a<sub>F</sub>, b = a<sub>F</sub>√2, c = 4a<sub>F</sub>√2. La

structure (2), déterminée sur monocristaux, aux rayons X, montre qu'un désordre statistique gadolinium-potassium apparaît sur un site cationique et que le rapport existant entre le nombre de terres rares environnées par un antiprisme de fluor et celles placées au centre d'un cube de fluor est de 4,5. Les antiprismes se regroupent encore sur les faces de cuboctaèdres formant des couches parallèles à l'axe  $F'$ . Mais entre les chaînes de cubes, il y a cette fois-ci deux couches de cuboctaèdres.

L'évolution de la répartition des environnements des terres rares (cubes/antiprismes) confirme bien que lorsqu'on enrichit la structure fluorine en fluorure de terre rare le nombre d'antiprismes augmente pour ne présenter, lorsque  $2x = 0,5$  ( $KY_3F_{10}$ ) que des antiprismes groupés autour de cuboctaèdres.

1 Y. LE FUR, S. ALEONARD, M.F. GORIUS, M.T. ROUX,  
Acta Cryst. (1982), B 38, 1431.

2 Y. LE FUR, S. ALEONARD, M. PERROUX, M.F. GORIUS, M.T. ROUX, à paraître.