

Structure Cristalline de SmZrF_7 . Relations Structurales Avec le Type ReO_3

MARCEL POULAIN, MICHEL POULAIN, ET JACQUES LUCAS

*Laboratoire de Chimie Minérale D-Equipe Associée au C.N.R.S.-Faculté des Science
Sciences, Avenue du Général Leclerc-35-Rennes, France*

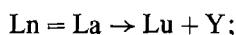
Received December 26, 1972

The crystal structure of the fluorozirconate SmZrF_7 has been determined from single crystal X-ray data; the final R value is 0.028. In this compound, isotypic with all the fluorozirconates LnZrF_7 (Ln = rare earth), the symmetry of the cell is monoclinic (space group: P_{21}). The Zr atoms are surrounded by six fluorine atoms forming an almost perfect octahedron: the average distance Zr-F is 2.006 Å. The Sm atoms are surrounded by a 8 fluorine atoms polyhedron, the distances Sm-F lie from 2.221 to 2.411 Å. The association of these two polyhedra by sharing corner forms slabs with an approximately ReO_3 type arrangement: the thickness of the slabs is two octahedra.

These slabs with the composition M_2X_7 are held together so that the top fluorine atoms at the surface of a slab increase the coordination of the Sm atom of an adjacent slab. This $\text{MX}_{3.5}$ phase corresponds to a new structural type between MX_3 (ReO_3 type) and MX_4 (SnF_4 type).

Introduction

Dans une note précédente, nous avons décrit les fluorozirconates de terres rares LnZrF_7 (1). Tous ces composés existent pour



ils cristallisent dans la symétrie monoclinique, groupe d'espace P_{21} , et sont tous isotypes. L'étude de la variation du volume de la maille en fonction de la nature de la terre rare montre une contraction régulière du réseau avec le numéro atomique.

La cristalchimie des phases, dont la composition est comprise entre MF_3 et MF_4 est pratiquement inconnue, bien que les deux types structuraux limites soient, eux, parfaitement définis: les fluorures MF_3 ou $\text{MM}'\text{F}_6$ (2) cristallisent dans un type apparenté à ReO_3 ou PdF_3 . Certains fluorures MF_4 peuvent se relier structuralement au type ReO_3 . Par exemple, dans la structure de SnF_4 , PbF_4 (3) et de NbF_4 (4, 5), le motif élémentaire est un octaèdre MF_6 . Les octaèdres s'associent par quatre sommets, pour former des plans de composition $\text{MF}_{4/2}\text{F}_2 = \text{MF}_4$. Ces couches d'octaèdres s'associent électrostatiquement entre elles par l'intermédiaire des fluors non partagés. La maille tridimensionnelle est réalisée

par l'interpénétration de ces couches, telle que les pointes des octaèdres viennent se placer au-dessus du centre du carré de côté M-F-M (Fig. 8c). Ce type structural peut être considéré comme dérivant de ReO_3 , par cisaillement de chaque couche d'octaèdres suivant le vecteur 110.

La structure de la variété monoclinique de ZrF_4 (6) peut être décrite comme dérivant de ce modèle idéalisé. Toutefois, les plans contenant les atomes de zirconium sont beaucoup moins réguliers; ceux-ci, au lieu de décrire des carrés, décrivent des losanges gauches. L'interpénétration de ces plans amène chaque zirconium à une coordinence 8 très irrégulière; la maille tridimensionnelle pouvant être décrite à partir de deux polyèdres ZrF_8 différents.

En étudiant de nombreux systèmes MF_2 - ZrF_4 ($\text{M} = \text{Ca} + \text{métaux de transition}$), MF_3 - ZrF_4 , MO_2 - ZrF_4 , M_2O_3 - ZrF_4 ($\text{M} = \text{terres rares ou métal de transition}$) (7), nous avons détecté des domaines cubiques de composition générale MX_{3+x} , avec $\text{M} = \text{Zr} + \text{terres rares ou métaux de transition}$ et $\text{X} = \text{F}$ ou $\text{O} + \text{F}$. Ces domaines cubiques ont, en général, un très grand domaine d'homogénéité, allant, dans les cas extrêmes, de la composition MX_3 à $\text{MX}_{3.80}$. Toutes ces phases cristallisent dans le type ReO_3 , avec le

groupe d'espace *Pm3m*, dans le cas où les cations sont totalement désordonnés, ou *Fm3m*, si les cations Zr et M s'ordonnent pour certaines compositions. Les mesures de densité, l'étude des variations de paramètres confirment que ces phases constituées par un enchaînement répété d'octaèdres contiennent en plus des anions F⁻ en insertion. Ce phénomène de non stoechiométrie par insertion d'anions est peu fréquent, et, jusqu'à présent, seuls des domaines MX_{2+x}, basés sur le type fluorine, ont été caractérisés sans ambiguïté.

Le type structural ReO₃ constitue un réseau d'accueil idéal; l'existence de bronzes cubiques et, à la limite, des pérovskites, confirme la rigidité du squelette MX₃ vis-à-vis de l'insertion de cations. L'existence de grands domaines d'homogénéité MX_{3+x} montre également que l'insertion d'anions perturbe très peu l'agencement régulier des octaèdres MF₆.

Quelques mesures sur diagramme de poudre montrent que l'anion interstitiel occupe statistiquement, avec un taux d'occupation assez faible, de nombreuses positions générales permises par les groupes *Pm3m* ou *Fm3m*, et non pas les positions 1/2, 1/2, 1/2, centre des cages, comme dans le cas des bronzes cubiques.

Dans de nombreux systèmes, nous avons essayé, par des recuits à basse température, d'ordonner ces anions interstitiels, mais sans succès. Ce n'est que dans l'étude des systèmes ZrF₄/LnF₃ que nous avons pu obtenir des phases de composition MX_{3,5} visiblement dérivées de ReO₃, mais présentant une symétrie beaucoup plus basse: monoclinique pour toutes les phases LnZrF₇. L'étude structurale montre que l'abaissement de symétrie est dû à un ordre entre Ln et Zr, et à une localisation rigoureuse et régulière des ions F⁻ dans le réseau.

Nous avons donc entrepris l'étude cristallographique de ces phases monocliniques, pour voir les relations structurales existant avec le type ReO₃.

Partie Experimentale

1. Préparation

Un monocristal de SmZrF₇ a été obtenu par réaction directe entre ZrF₄ et SmF₃, à 1000°C. Dans toute la série des lanthanides, il est assez aisé d'obtenir des cristaux de dimensions voisines de 1 mm par chauffage entre 800°C et 1000°C des mélanges équimoléculaires. Nous

avons décidé d'étudier arbitrairement un cristal de SmZrF₇, une préparation ayant donné de très beaux cristaux. Les réactions s'effectuent, soit en tube scellé de nickel, soit en tube de platine; la durée de chauffage, pour obtenir des cristaux convenables, est de l'ordre de quelques jours.

Le cristal de SmZrF₇ étudié ne présente pas de faciès géométrique régulier; son apparence est celle d'un éclat de verre de 1 à 2 mm d'arête.

2. Données Cristallographiques

L'étude préliminaire sur chambre de Weissenberg et de précession permet d'obtenir les constantes cristallographiques du réseau qui sont représentées dans le Tableau I. Les paramètres cristallins ont été affinés selon une méthode de moindres carrés, à partir du diffractogramme X de poudre ($\lambda\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$).

3. Mesure des Intensités

Un cristal de SmZrF₇ a été taillé par friction en forme de sphère de rayon $r = 0.275 \text{ mm}$ ($\mu\text{R} = 3.33$). L'enregistrement des intensités a été réalisé sur un diffractomètre automatique 3 cercles NONIUS CAD 3 ($\lambda\text{MoK}\alpha = 0.711 \text{ \AA}$).

Les caractéristiques de l'enregistrement sont: monochromateur graphite, balayage ω , angle de balayage: $S = 110 + 30 \text{ tg}\theta$ (en centièmes de degré), ouverture du compteur à scintillations: $S = 8 + 5 \text{ tg}\theta$ (en dixièmes de mm). Sur 5423 réflexions enregistrées, un nombre de 5229 intensités a été conservé répondant au critère $\sigma(I)/I < 0.20$, avec:

$$\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2} / [I_M - \tau(F_1 + F_2)],$$

où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion (I_M) sur le temps de comptage du fond continu ($F_1 + F_2$). Les mesures ont été effectuées avec une valeur de $\tau = 0.5$.

TABLEAU I

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE SmZrF₇

Maille monoclinique		
$a = 6.154 (4)$	$b = 5.739 (6)$	$c = 8.299 (4)$
$\beta = 102^\circ 89'$		
$d_{\text{calc}} = 4.32$	$d_{\text{exp}} = 4.16$	$Z = 2$
Groupe de Laüe: $2/m$		
Groupe spatial: P_{21} ; n° 4 des "Tables Internationales de Cristallographie."		

TABLEAU II
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE DE SmZrF_7

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sm	.15327 (1)	.25000 (0)	.18737 (1)	.00371 (3)	.00533 (3)	.00144 (2)	-.00004 (3)	.00041 (1)	-.00004 (2)
Zr	.31456 (4)	.24736 (10)	.72632 (3)	.00339 (4)	.00450 (5)	.00143 (3)	.00013 (8)	.00076 (2)	.00005 (6)
F ₁	.25920 (46)	.26118 (137)	.47928 (34)	.01134 (50)	.02030 (97)	.00239 (25)	-.00085 (105)	.00072 (26)	.00264 (73)
F ₂	.47978 (60)	.02247 (62)	.26888 (47)	.01100 (71)	.01062 (76)	.00589 (42)	.00546 (52)	.00089 (38)	.00015 (38)
F ₃	.87392 (62)	.46011 (66)	.28172 (47)	.01352 (73)	.01193 (73)	.00659 (41)	.00802 (60)	.00405 (43)	.00197 (42)
F ₄	.05264 (52)	.46270 (61)	.71208 (42)	.00917 (58)	.01110 (65)	.00554 (38)	.00483 (48)	.00143 (32)	-.00058 (36)
F ₅	.36152 (39)	.24975 (110)	.97216 (28)	.00761 (40)	.01749 (69)	.00189 (24)	-.00315 (86)	.00137 (21)	.00211 (64)
F ₆	.58398 (56)	.04446 (64)	.74250 (50)	.00932 (65)	.01016 (66)	.00711 (43)	.00619 (49)	.00305 (39)	.00122 (42)
F ₇	.93419 (53)	.08751 (57)	.96796 (39)	.01108 (59)	.01011 (65)	.00396 (34)	-.00245 (46)	-.00011 (31)	-.00174 (33)

Les 2746 réflexions indépendantes utilisées ont été obtenues en moyennant les intensités précédentes, sachant que:

$$I_{hkl} = I_{h\bar{k}l} = I_{h\bar{k}\bar{l}}$$

et

$$I_{hkl} = I_{\bar{h}kl}$$

Les corrections d'absorption ont été faites par interpolation de Lagrange de la fonction $A^* = f(\sin \theta)$ (A^* = facteur d'absorption). Les valeurs de A^* sont celles données pour $\mu R = 3.33$ dans "International Tables for X-Ray Crystallography."

Resolution et Affinement de la Structure

Les atomes de samarium et de zirconium à l'intérieur de la maille monoclinique ont été localisés à l'aide de la fonction de Patterson. Les facteurs de diffusion ont été calculés d'après la relation de Vand, Elland et Pepinsky modifiée par Forsyth et Wells (8):

$$f_{c,j} =$$

$$A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C.$$

Les constantes A , B , C , a , b ont été calculées par Moore (9). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées, les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont extraits de "International Tables for X-Ray Crystallography."

Les coordonnées relatives des atomes de fluor ont été ensuite déterminées à l'aide d'une série de Fourier différence tridimensionnelle. Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'un programme SFLS 5. La fonction minimisée est: $\sum \omega (|F_o| - Z_K |F_c|)^2$ où F_o et F_c sont les facteurs de structure observés et calculés, Z_K la constante d'échelle définie par: $\sum |F_o| / \sum |F_c|$ et ω le facteur de pondération.

Dans un premier temps, nous avons affiné les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique isotrope en utilisant le schéma de pondération décrit par Stout et Jensen (10) repris par Grant, Killean et Lawrence (11), soit:

$$1/\omega = \sigma^2(F_o) = K\sigma(I)^2/4LP \cdot I + p^2 I$$

La constante de stabilité $p = 0.02$ a été calculée selon la méthode de Killean et Lawrence (12). K est une constante de mise à l'échelle. Cet affinement conduit à un facteur R :

$$R = \frac{\sum (|F_o| - Z_K |F_c|)}{\sum |F_o|} = 0.07.$$

Dans un deuxième temps, nous avons affiné les coordonnées et les facteurs de température anisotropes en utilisant le même schéma de pondération avec un seuil de rejet tel que $(F_o - F_c)/\sigma < 10$, conservant 2672 intensités. Après correction de l'extinction secondaire, nous obtenons les valeurs $R = 0.028$ et $R_H = 0.041$ avec:

$$R_H = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - Z_K |F_c|)^2}{\sum \omega (|F_o|)^2} \right]^{1/2}.$$

Les coordonnées relatives et les facteurs d'agitation thermique sont indiqués dans le Tableau II. Le Tableau III* donnant les facteurs de structure observés et calculés peut être obtenu en s'adressant aux auteurs.

* Tableau III peut être procuré sur la demande des auteurs.

TABLEAU IV

PRINCIPAUX ANGLES ET DISTANCES INTERATOMIQUES DANS SmZrF₇^a

Distances Zr-F	Angles F-Zr-F
Zr-F ₁ : 2.003 (2)	F ₁ -Zr-F ₂ ': 87°25 (17)
Zr-F ₂ ': 2.018 (3)	F ₁ -Zr-F ₃ ': 91°91 (17)
Zr-F ₃ ': 2.008 (3)	F ₁ -Zr-F ₄ : 87°96 (16)
Zr-F ₄ : 2.014 (3)	F ₁ -Zr-F ₆ : 92°34 (17)
Zr-F ₅ : 1.996 (2)	F ₅ -Zr-F ₂ ': 91°56 (15)
Zr-F ₆ : 2.006 (3)	F ₅ -Zr-F ₃ ': 89°45 (15)
	F ₅ -Zr-F ₄ : 89°27 (14)
	F ₅ -Zr-F ₆ : 90°38 (15)
	F ₆ -Zr-F ₂ ': 86°99 (15)
	F ₆ -Zr-F ₃ ': 89°33 (15)
	F ₃ '-Zr-F ₂ ': 176°19 (15)
	F ₁ -Zr-F ₅ : 176°98 (17)
	F ₆ -Zr-F ₄ : 177°61 (14)
Distances Sm-F	Angles F-Sm-F
Sm-F ₁ : 2.364 (2)	F ₁ -Sm-F ₂ : 72°70 (14)
Sm-F ₂ : 2.355 (3)	F ₁ -Sm-F ₃ : 72°52 (14)
Sm-F ₃ : 2.381 (4)	F ₁ -Sm-F ₄ ': 72°68 (14)
Sm-F ₄ ': 2.348 (3)	F ₁ -Sm-F ₆ ': 73°05 (14)
Sm-F ₅ : 2.411 (2)	F ₅ -Sm-F ₇ : 73°73 (12)
Sm-F ₆ ': 2.314 (3)	F ₅ -Sm-F ₇ ': 71°84 (12)
Sm-F ₇ : 2.221 (2)	F ₇ -Sm-F ₇ ': 82°48 (12)
Sm-F ₇ ': 2.324 (3)	F ₁ -Sm-F ₇ : 145°87 (14)
	F ₁ -Sm-F ₇ ': 121°48 (14)
	F ₁ -Sm-F ₅ : 133°81 (14)

^a L'écart type figure entre parenthèses. Les angles sont exprimés en centièmes de degré.

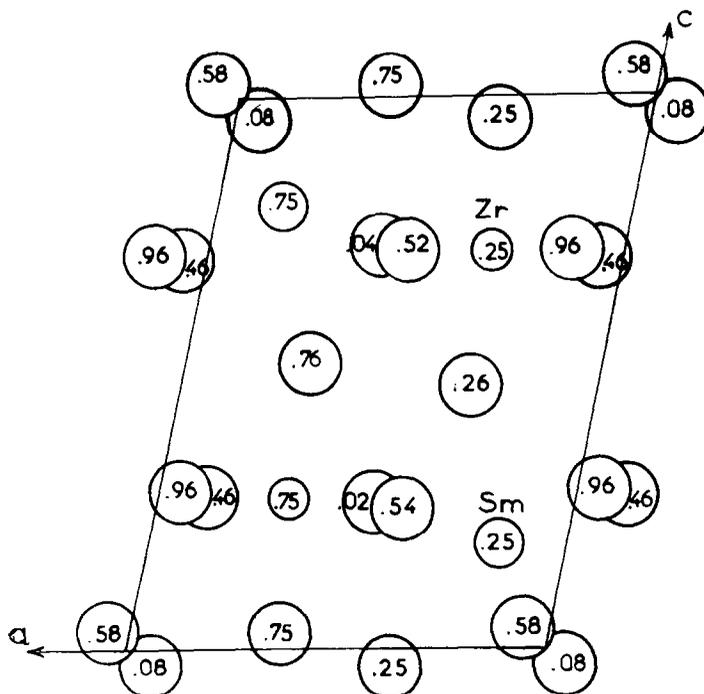


FIG. 1. Projection de la structure de SmZrF_7 sur le plan (a, c). La hauteur des atomes dans la maille est donnée en centièmes du paramètre b.

Description de la Structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (a, c). Le Tableau IV donne les angles et distances interatomiques.

Chaque atome de zirconium est entouré de six fluors qui forment un octaèdre parfait. Les six distances Zr-F sont égales à 2.006 Å avec un écart maximal de 0.6%. La Fig. 2 représente le polyèdre ZrF_6 . Le Tableau V représente les plans moyens et les écarts à ces plans.

Chaque atome de samarium est lié à huit atomes de fluor; le polyèdre SmF_8 est représenté sur la Fig. 3. Les huit distances Sm-F sont représentées sur le Tableau IV: les valeurs limites sont Sm-F₇ = 2.221 Å et Sm-F₅ = 2.411 Å. Cinq atomes de fluor (F₁, F₃, F₆', F₂, F₄') du polyèdre SmF_8 forment une pyramide, les trois autres atomes (F₅, F₇, F₇') forment un triangle situé à l'aplomb de la base. Le Tableau VI donne l'équation du plan moyen F₃F₆'F₂F₄' et les écarts à ce plan des atomes F₁ et Sm et des trois fluors F₇, F₇' et F₅. Ce polyèdre peut être décrit comme un octaèdre MF₆ dont un des sommets F a été remplacé par trois fluors formant un triangle. L'atome de samarium se trouve légèrement en avant du plan carré déterminé par

F₂, F₄', F₃, F₆'. Différents calculs de plans moyens n'ont pas permis de relever des éléments de symétrie dans ce polyèdre.

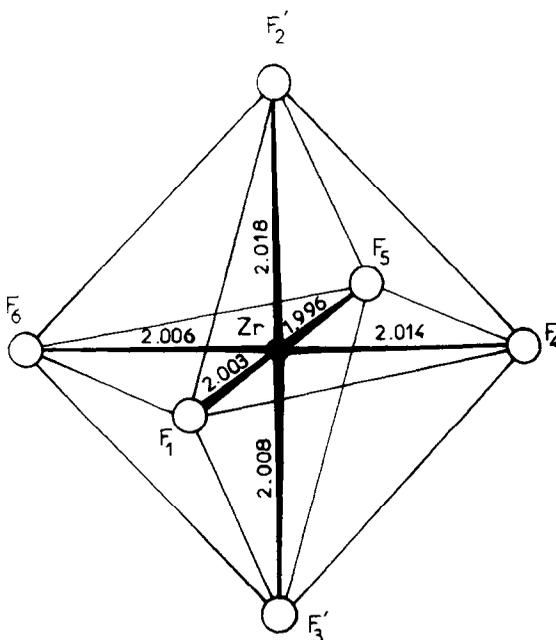


FIG. 2. Le polyèdre ZrF_6 avec les six distances Zr-F.

TABLEAU V

PLANS MOYENS RELEVÉS DANS LE POLYÈDRE ZrF₆ AVEC
LES ÉCARTS À CES PLANS

$$\text{Equation du plan moyen } F_1-F_2'-F_5-F_3'-Zr \\ 08007 x - 0.5971 y + 0.0473 z + 0.0902 = 0$$

Écarts à ce plan Å

F ₁	-0.055
F ₂ '	+0.058
F ₅	-0.054
F ₃ '	+0.057
Zr	-0.006
F ₄	-2.019
F ₆	+1.998

$$\text{Equation du plan moyen } F_1-F_6-F_5-F_4-Zr \\ 0.5947 x + 0.8020 y + 0.0554 z - 0.0184 = 0$$

Écarts à ce plan Å

F ₁	-0.003
F ₆	+0.016
F ₅	-0.003
F ₄	+0.016
Zr	-0.025
F ₂ '	+1.990
F ₃ '	-2.032

$$\text{Equation du plan moyen } F_6-F_2'-F_4-F_3'-Zr \\ 0.0644 x - 0.0157 y - 0.9978 z + 5.8430 = 0$$

Écarts à ce plan Å

F ₆	-0.011
F ₂ '	+0.013
F ₄	-0.011
F ₃ '	+0.013
Zr	-0.004
F ₁	+1.996
F ₅	-1.999

1. Association des Polyèdres

Les polyèdres SmF₈ et ZrF₆ s'associent comme le montre la Fig. 4, par mise en commun d'un sommet. Cette association se fait par la partie, "octaédrique" du polyèdre SmF₈. Il est possible de reconstituer le réseau tridimensionnel à partir de ce bipolyèdre SmZrF₁₃.

Ces bipolyèdres s'associent, en effet, entre eux, par l'intermédiaire des quatre fluors du plan équatorial de l'octaèdre ZrF₆, c'est-à-dire F₂', F₄, F₃', F₆ et des quatre fluors du plan carré du polyèdre SmF₈, F₂, F₄', F₃, F₆'. Ces bipolyèdres s'associent "tête bêche", de telle sorte que chaque fluor faisant la jonction entre eux soit commun à un atome de samarium et un atome de

TABLEAU VI

PLAN MOYEN ET ÉCARTS À CE PLAN MONTRANT QUE LE
POLYÈDRE SmF₈ PEUT ÊTRE CONSIDÉRÉ COMME AYANT
UNE PARTIE OCTAÉDRIQUE F₁F₆F₃F₄F₂, LE SIXIÈME
SOMMET EST REMPLACÉ PAR LE TRIANGLE F₇F₇'F₅

$$\text{Equation du plan moyen } F_6-F_3F_4F_2: \\ 0.0475 x + 0.0297 y + 0.9984 z - 2.281 = 0$$

Écarts à ce plan Å

F ₆ '	-0.010
F ₃	+0.010
F ₄ '	-0.010
F ₂	+0.010
Sm	-0.696
F ₁	+1.667
F ₇	-2.541
F ₇ '	-1.906
F ₅	-2.356

zirconium. La Fig. 5 représente la projection du motif sur un plan parallèle à (a, b).

Cette disposition des bipolyèdres SmZrF₁₃ provoque le développement dans l'espace d'une bicouche dont la représentation idéalisée est donnée sur la Fig. 6. Le schéma correspond à une projection sur le plan (a, c). Dans ce motif, les atomes de Sm et Zr décrivent des cubes légèrement distordus dont le centre est inoccupé,

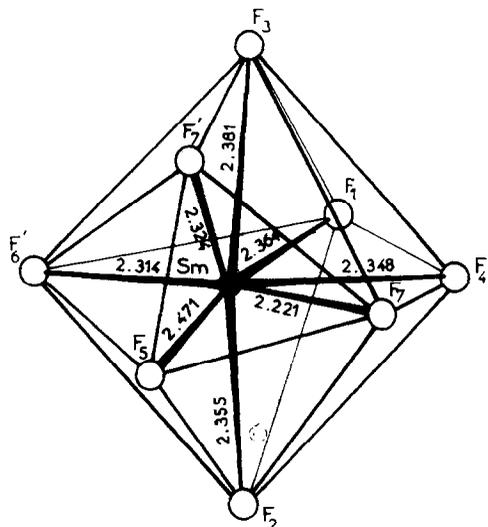
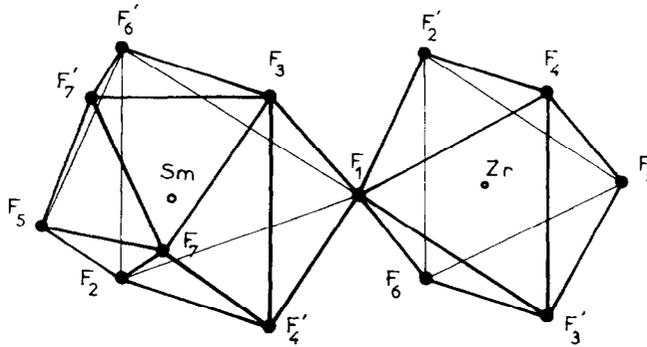


FIG. 3. Le polyèdre SmF₈. L'atome de fluor F₁ est au-dessus du plan et constitue la pointe d'un octaèdre, les atomes F₂, F₄', F₃, F₆' dans le plan du dessin, constituent le plan équatorial de l'octaèdre dont le sixième sommet est remplacé par les trois atomes F₅, F₇, F₇' formant un triangle situé au-dessous du plan.

FIG. 4. Association du polyèdre SmF_8 et ZrF_6 .

comme dans la structure ReO_3 . Les atomes de fluor qui font la liaison entre les atomes métalliques sont en coordinence 2.

2. Association des Bicouches

Le réseau tridimensionnel est obtenu en associant les bicouches, comme le montre la Fig. 7. Le plan de projection est un plan contenant les atomes de Sm et de Zr sensiblement perpendiculaire à la direction (110).

Le plan de jonction P qui résulte de l'association des bicouches est deux fois plus dense en atomes de fluor que le plan Q .

Cette représentation fait apparaître deux caractéristiques de la structure: l'existence de sites inoccupés dans le plan Q , c'est-à-dire à l'intérieur des bicouches; l'existence d'un plan de cisaillement (plan P) provoquant le décalage des blocs d'épaisseur deux octaèdres, type ReO_3 , les uns par rapport aux autres.

Discussion

Les fluorozirconates LnZrF_7 , de formule plus générale $\text{MF}_{3,5}$, se situent sur le plan cristallographique entre les fluorures MF_3 apparentés à

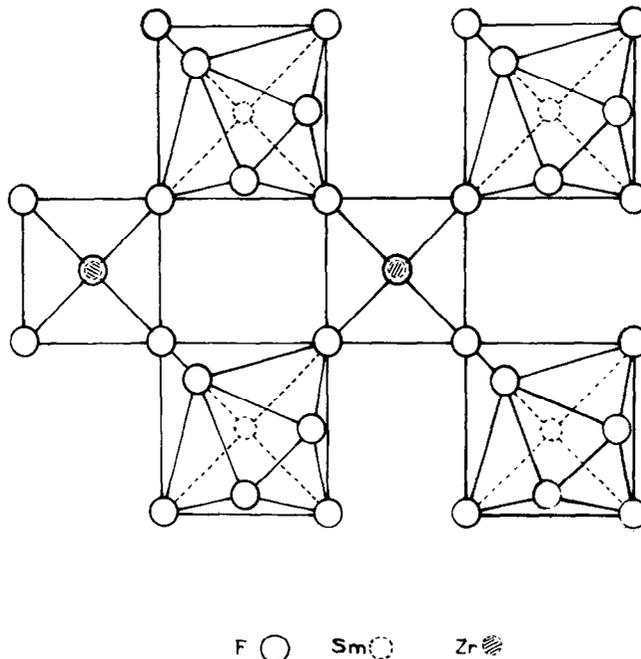


FIG. 5. Association des bipolyèdres SmZrF_{13} . Cette représentation idéalisée est une projection sur un plan parallèle à (a,b).

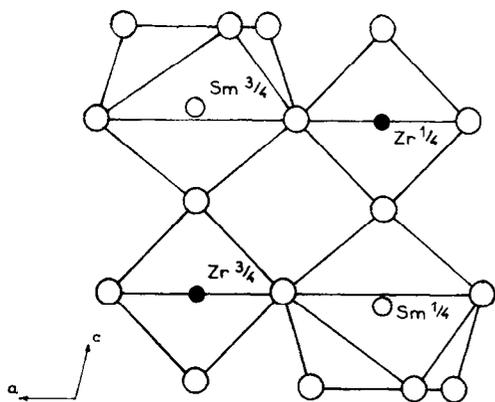


FIG. 6. Association des bipolyèdres SmZrF_{13} . Projection sur le plan (a, c).

ReO_3 et les fluorures MF_4 . Il est difficile d'idéaliser la structure de ZrF_4 , par contre, la structure de SnF_4 peut être directement reliée au type ReO_3 , en supposant un cisaillement de tous les plans d'octaèdres d'une même famille suivant le vecteur de déplacement $\frac{1}{2}(101)$. La figure 8c montre le résultat obtenu par cisaillement de tous les plans 001, 100 ou 010 du réseau ReO_3 idéal représenté figure 8a. Le glissement qui libère les sommets communs aux couches d'octaèdres provoque l'apparition de plans d'octaèdres de formule MF_4 , qui s'empilent de façon purement électrostatique.

Dans les structures classiques, obtenues par cisaillement et dérivées de ReO_3 , le glissement des plans d'octaèdres amène un renforcement de la jonction entre eux, puisque ces octaèdres s'associent après le cisaillement par les arêtes. Ce phénomène conduit à des plans ordonnés MX_{3-x} appelés phases de Magnéli, dont une excellente étude a été récemment publiée par Bursill et Hyde (13).

Dans le cas présent, le désaccouplement de ces plans d'octaèdres augmente le rapport anions/cations, et provoque l'apparition de phases de formule MX_{3+x} ; x varie suivant le nombre de plans d'octaèdres affectés par ce glissement; SnF_4 correspond au cas limite $x = 1$, où tous les plans d'une même famille ont glissé suivant la direction 101.

La structure de SmZrF_7 apparaît comme un cas intermédiaire; en effet, il est possible d'idéaliser la structure de SmZrF_7 , comme le montre la Fig. 8b. Le motif est constitué de bicouches rappelant le motif ReO_3 ; ces bicouches contenant les atomes de samarium et de zirconium régulièrement ordonnés s'empilent de telle sorte que les pointes libres de chaque bicouche viennent augmenter la coordinence de chaque atome de samarium. Le vecteur de déplacement de la bicouche est de l'ordre de $\frac{1}{4}(101)$. Les indices se rapportent à la maille élémentaire, type ReO_3 .

Par rapport au schéma idéalisé, l'atome de fluor qui se trouve au sommet de l'octaèdre de

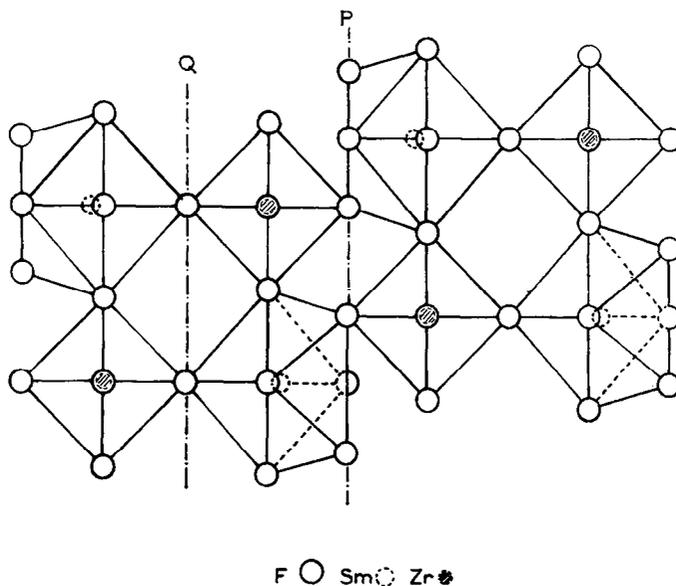


FIG. 7. Projection de la structure suivant la direction (110). Le plan de cisaillement est le plan P.

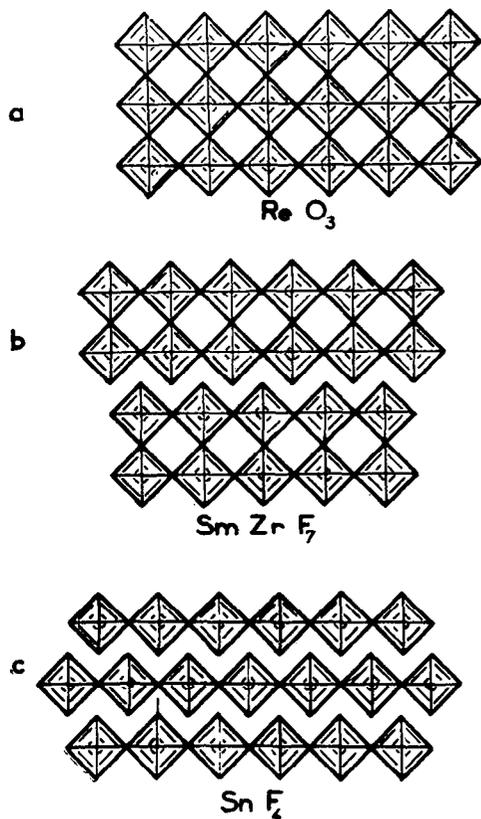


Fig. 8. (a) Le réseau ReO_3 : les plans d'octaédres MO_4 s'associent par les sommets. (b) La structure de SmZrF_7 ; les plans MF_4 forment des bicouches M_2F_7 qui s'interpénètrent par les atomes en pointe. (c) La structure de SnF_4 . Les plans MX_4 s'interpénètrent par l'intermédiaire des F en pointe.

samarium subit un léger déplacement. Comme le montre la Fig. 7, chaque atome de samarium se trouve coordonné par cinq fluors situés à l'intérieur de la bicouche, et trois autres atomes de fluor dans le plan de cisaillement. Deux de ces trois fluors sont communs à deux autres samariums, un est commun à un atome de zirconium de la couche inférieure.

La bicouche, dont l'épaisseur est de deux plans d'octaédres, a pour formule $\text{MX}_{5/2}\text{X} = \text{MX}_{3.5}$, puisque, dans chaque octaèdre, cinq fluors sont communs à deux atomes métalliques, le sixième fluor en pointe étant non partagé.

Il est raisonnable d'imaginer l'existence de composés parfaitement ordonnés, de formule MX_{3+x} , avec $0 < x < 1$, dont la structure puisse être décrite par l'association de couches de type ReO_3 , plus ou moins épaisses, et donnant

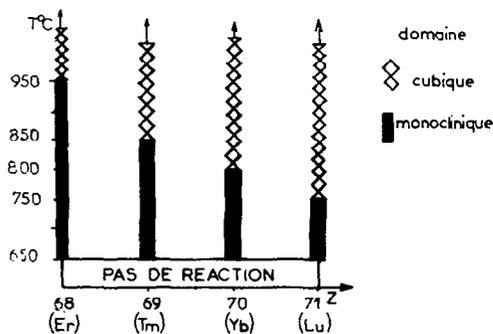


Fig. 9. Domaine d'existence des phases monocliniques et cubiques de LnZrF_7 , quand $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$.

lieu à une systématique analogue à celle proposée par Magneli pour les structures en cisaillement MX_{3-x} .

Cas Particulier des Composés LnZrF_7 avec $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$

Tous ces fluorozirconates ont été obtenus sous la variété monoclinique, groupe d'espace P_{21} , type SmZrF_7 . Toutefois, nous avons également observé, pour les quatre derniers lanthanides, une transformation monoclinique \rightarrow cubique à haute température. La Fig. 9 montre le diagramme d'existence des deux phases en fonction de la température et du numéro atomique. La température de transition varie de 750°C, quand $\text{Ln} = \text{Lu}$, à 950°C, quand $\text{Ln} = \text{Er}$.

Il est relativement aisé de stabiliser ces phases cubiques à température ordinaire, par trempe. Ces phases cubiques présentent, après étude aux rayons X soit sur poudre, soit sur cristal, les caractéristiques d'un réseau $\text{Pm}\bar{3}m$ quand la trempe est effectuée à haute température, les atomes Ln et Zr sont alors totalement désordonnés, ou $\text{Fm}\bar{3}m$ si Ln et Zr s'ordonnent. Nous étudions actuellement, avec plus de précision, cette transformation $\text{Pm}\bar{3}m \rightarrow \text{Fm}\bar{3}m$. Dans les deux cas, cependant, le réseau de ces composés $\text{MX}_{3.5}$ se décrit comme une association d'octaédres MX_3 , type ReO_3 , avec 0.5 F en insertion dans la maille. Une étude sur un monocristal cubique, de type YbZrF_7 ordonné, est actuellement en cours, et les premiers résultats semblent prouver une délocalisation complète du fluor interstitiel sur de nombreuses positions du réseau $\text{Fm}\bar{3}m$, l'anion F^- occupant, à taux d'occupation faible, plusieurs positions générales

du groupe. Les résultats de ce travail seront publiés ultérieurement.

Le mécanisme de la transformation monoclinique → cubique peut être expliqué en examinant les schémas 8c et 8a. Quand la terre rare est petite, son existence en coordinence 6 devient possible, le réseau tridimensionnel très symétrique, type ReO₃ (8a), se reconstitue; le septième fluor se délocalisant du fait de l'agitation thermique à l'intérieur du squelette MX₃.

Remerciements

Nous remercions le Professeur D. Grandjean et le Docteur J. Y. Le Marouille pour l'aide qu'ils nous ont apportée lors de la résolution de la structure. Nous remercions également Monsieur J. Hamelin et Mademoiselle P. Dufour pour leur assistance technique.

Bibliographie

1. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Mat. Res. Bull.* **7**, 319 (1972).
2. M. POULAIN ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 822 (1971).
3. R. HOPPE ET W. DAHNE, *Naturwissens.* **49**, 254 (1962).
4. F. P. GORTSEMA ET R. DIDSCHENKO, *Inorg. Chem.* **4**, 182 (1965).
5. H. SCHAEFER ET H. G. SCHNERING, *Angew. Chem.* **76**, 833 (1964).
6. R. D. BURBANK ET F. N. BENSEY, *U.S. Atomic Energy Commission, Report K. 1280* (1956).
7. J. P. RANNOU, H. L'HELGOUALCH, ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 612 (1972).
8. J. B. FORSYTH ET M. WELLS, *Acta Crystallogr.* **12**, 412 (1959).
9. F. H. MOORE, *Acta Crystallogr.* **16**, 1163 (1963).
10. G. H. STOUT ET L. H. JENSEN, "X-Ray Structure Determination," MacMillan Company, New York (1968).
11. D. F. GRANT, R. C. G. KILLEAN, ET J. L. LAWRENCE, *Acta Crystallogr.* **25**, 374 (1969).
12. R. C. G. KILLEAN ET J. L. LAWRENCE, *Acta Crystallogr.* **23**, 664 (1967).
13. L. A. BURSILL ET B. G. HYDE, *J. Solid State Chem.* **4**, 430 (1972).