

Phases de Structure du Type Fluorine dans le Système KF-ErF₃

M. LABEAU, Y. LE FUR, ET S. ALEONARD

Laboratoire des Rayons X, C.N.R.S., B.P. N° 166-Centre de Tri, 38042
Grenoble Cedex, France

Received August 10, 1973

Les trois composés KErF₄, KEr₂F₇, et KEr₃F₁₀ sont étroitement reliés à la structure fluorine. Nous reproduisons leurs réseaux réciproques et proposons des modèles de structure pour ces trois composés.

1. Introduction

L'établissement du diagramme d'équilibre du système KF-ErF₃ a mis en évidence l'existence des cinq composés: K₃ErF₆, K₂ErF₅, KErF₄, KEr₂F₇, et KEr₃F₁₀ (1). L'obtention de monocristaux nous a permis de montrer que la structure des trois derniers est étroitement reliée à celle de la fluorine et de proposer un modèle de structure pour ces trois composés.

2. Etude du Composé KErF₄

Il est obtenu sous forme de fines aiguilles à partir d'un mélange de ErF₃ et KF en quantité équimoléculaire, porté à 900°C en tube scellé et refroidi lentement jusqu'à 500°C. Les clichés de Weissenberg réalisés en faisant tourner ces aiguilles autour de leur axe, ont montré que ce dernier correspondait à la direction \bar{c} d'une maille hexagonale de constantes:

$$a = 14.08_{\pm 1} \text{ \AA}$$

$$b = 10.12_{\pm 1} \text{ \AA}$$

Son volume de 1745 Å³ semblait compatible avec Z = 18. Les intensités observées $I(hkl) \neq I(h\bar{k}l) \neq I(\bar{h}kl)$ avec les conditions d'existence pour les réflexions $00l:l = 3n$, permettent les groupes spatiaux trigonaux P3₁, P3₁12, P3₁21, et leurs énantiomorphes. La projection du réseau réciproque sur le plan (001) est reproduite sur la Fig. 1. On remarque qu'en

négligeant les raies faibles, on définit une autre maille réciproque hexagonale OABC de constantes: $a'^* = b'^* = a^* \sqrt{3}$, correspondant à la pseudo-maille directe indiquée par Borsenkova (2) pour KYF₄, de constantes:

$$a' = \frac{1}{a^* \sqrt{3} \sin 60^\circ} = \frac{a'}{\sqrt{3}} = 8.13 \text{ \AA}$$

$$c' = c = 10.12 \text{ \AA}$$

L'examen du réseau réciproque ne nous permet pas de relier cette structure à celle de la fluorine. C'est pourtant ce que nous laisse prévoir l'examen du diffractogramme de KErF₄ (1). En effet, la correspondance de la raie (003) avec la raie (111) de la fluorine nous permet de considérer l'axe \bar{c} de la maille

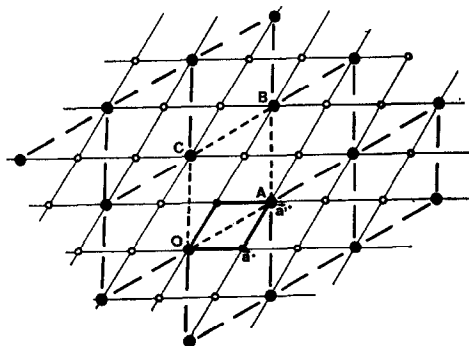


FIG. 1. Projection du réseau réciproque de KErF₄. ● Noeuds de forte intensité. ○, Noeuds de faible intensité.

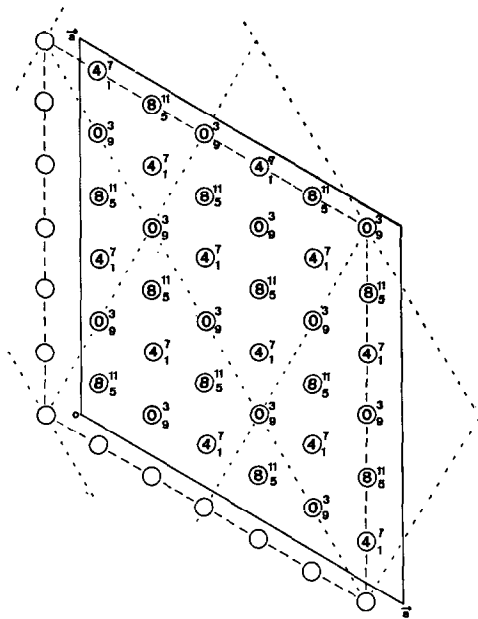


FIG. 2. Modèle de structure pour KErF₄. Cotes indiquées en $\frac{1}{12}$; celles des cations sont inscrites au centre des cercles, les autres correspondent aux anions.

hexagonale comme la rangée [111] d'une maille fluorine de constante:

$$a_0 = \frac{c}{\sqrt{3}} = 5.84 \text{ \AA}.$$

Le fait que a' est peu différent de $a_0\sqrt{2}$ nous a permis de construire la maille indiquée par Borzenkova sur les diagonales des faces de la maille fluorine. De l'examen du réseau réciproque (Fig. 1) nous avons déduit la maille réelle de KErF₄ dont la projection sur le plan (001) est reproduite sur la Fig. 2. Une des diagonales correspond à $3 a'$ et l'autre à la grande diagonale de la maille de Borzenkova (2). La constante a de 14.08 Å est alors reliée à a_0 par la relation $a \approx a_0\sqrt{6}$.

3. Modèle de Structure Proposé pour KErF₄

Sur la Fig. 2, nous avons logé 36 cations et 72 anions à l'emplacement respectif du calcium et du fluor dans la maille fluorine; ce qui correspond bien aux 18 unités formulaires prévues dans la maille. Pour décrire ce modèle dans un des trois groupes spatiaux

indiqués, l'origine du réseau doit être prise sur un des axes hélicoïdaux. Nous l'avons choisie en 0 et avons constaté que des deux groupes les plus symétriques, seul P3₁12 permettait de décrire le modèle proposé. Les emplacements "idéals" des cations et des anions correspondent effectivement à des sites bien déterminés de ce groupe, soit en ce qui concerne les premiers: 6 sites (3a) et 3 sites (6c); et en ce qui concerne les fluors, 12 sites (6c).

Il est à remarquer que cette structure est certainement isotype de celles de NaScF₄ (3) et NaInF₄ (4) que les auteurs ne signalent pas comme reliées à la structure fluorine. L'étude structurale complète du composé KErF₄, actuellement en cours, nous permettra de préciser la position des différents ions et de définir leur environnement.

4. Etude du Composé KEr₂F₇

Il est obtenu sous forme de belles plaquettes rectangulaires à partir d'un mélange contenant deux moles de ErF₃ pour une mole de KF, porté à 950°C en tube scellé et refroidi lentement jusqu'à 500°C. Mais les clichés de Weissenberg réalisés en faisant tourner une plaquette autour d'un axe parallèle à sa plus grande dimension, axe qui s'est révélé correspondre à l'axe binaire d'une maille monoclinique, montrent que les cristaux ainsi obtenus sont mûclés. Sur la Fig. 3, nous reproduisons le cliché relatif à la strate 0. La maille monoclinique retenue:

$$a = 14.27_{\pm 2} \text{ \AA}$$

$$b = 7.99_{\pm 1} \text{ \AA}$$

$$c = 11.92_{\pm 2} \text{ \AA}$$

$$\beta = 125^{\circ}9'$$

$$\text{Volume de la maille: } 1112 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 8$$

$$\text{Groupe spatial: } C2, Cm, \text{ ou } C2/m$$

est définie à partir des rangées $[h00]_1^*$ et $[00l]_1^*$ indiquées sur la figure. Tous les noeuds du réseau réciproque se placent sur des rangées parallèles à $[h00]_1^*$. Par contre, un grand nombre d'entre eux, signalés par des cercles, se trouvent en dehors des rangées parallèles à $[00l]_1^*$ mais sur des rangées

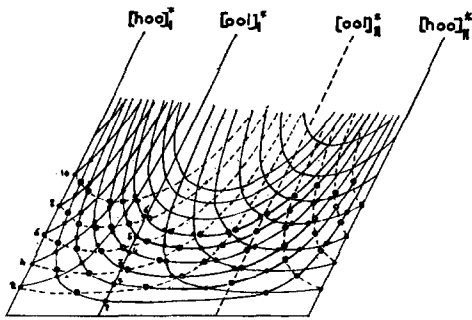


FIG. 3. Cliché de Weissenberg de la strate O de KEr_2F_7 maclé. Traits pleins: maille I; traits pointillés: maille II; ●: noeuds de la maille I; ○: noeuds de la maille II.

parallèles à un axe $[00l]_{II}^*$ faisant l'angle β avec $[h00]_{I}^*$. Nous avons vérifié qu'ils correspondaient effectivement aux noeuds du réseau réciproque d'une maille II disposée par rapport à la maille I comme indiqué sur la Fig. 4. Les mailles I et II sont donc accolées le long du plan (hoo) et symétriques par rapport à ce plan. Comme le laissait déjà prévoir l'examen d'un diffractogramme (1), la structure de KEr_2F_7 est certainement étroitement liée à celle de la fluorine. Un cliché d'oscillation montre que les strates impaires diffusent nettement moins que les strates paires: ce qui permet déjà de relier la maille étudiée à une maille plus petite de constante: $b_1 = b/2 = 3.99 \text{ \AA}$. D'autre part, sur les clichés de Weissenberg des strates 0 et 2 (ce qui entraîne $h = 2n$), les raies (hkl) les plus intenses correspondent à $l = 3n$. Si bien que nous pouvons

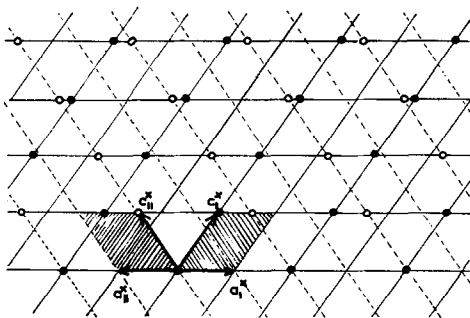


FIG. 4. Projection du réseau réciproque de KEr_2F_7 maclé. ● Noeuds de la maille I ■; ○ noeuds de la maille II □.

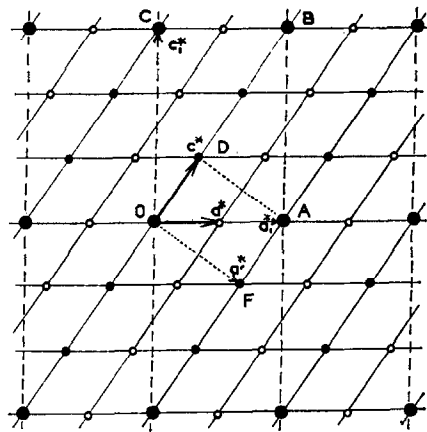


FIG. 5. Projection du réseau réciproque de KEr_2F_7 . Noeuds de la strate 0: ● taches fortes; ○ taches faibles. Noeuds de la strate 1: ○. Noeuds de la strate 2 confondus avec ceux de la strate 0.

définir une maille réciproque OABC (Fig. 5) de constantes:

$$a_1^* = 2a^*$$

$$c_1^* = \sqrt{(2a^*)^2 + (3c^*)^2 - 12a^*c^* \cos \beta^*}$$

$$\beta_1^* = 88^\circ 23' \left[\frac{3c^*}{\sin \beta^{**}} = \frac{c'^*}{\sin \beta^*} \right].$$

La maille directe qui lui correspond, avec:

$$a_1 = \frac{1}{a'^* \sin \beta'^*} = 5.85 \text{ \AA}$$

$$b_1 = 3.99 \text{ \AA}$$

$$c_1 = \frac{1}{c'^* \sin \beta'^*} = 3.96 \text{ \AA}$$

$$\beta_1 = 91^\circ 37'$$

se révèle alors caractéristique de celle de la forme quadratique légèrement déformée d'une fluorine de constante: $a_0 \approx 5.85 \text{ \AA}$. La Fig. 6 reproduisant la projection de la maille monoclinique de KEr_2F_7 sur le plan (010) met en évidence la relation entre les deux structures. Les constantes a , b , et c de KEr_2F_7 sont reliées à la constante a_0 par les relations:

$$a \approx a_0 \sqrt{6}$$

$$b \approx a_0 \sqrt{2}$$

$$c \approx 3a_0 / \sqrt{2}.$$

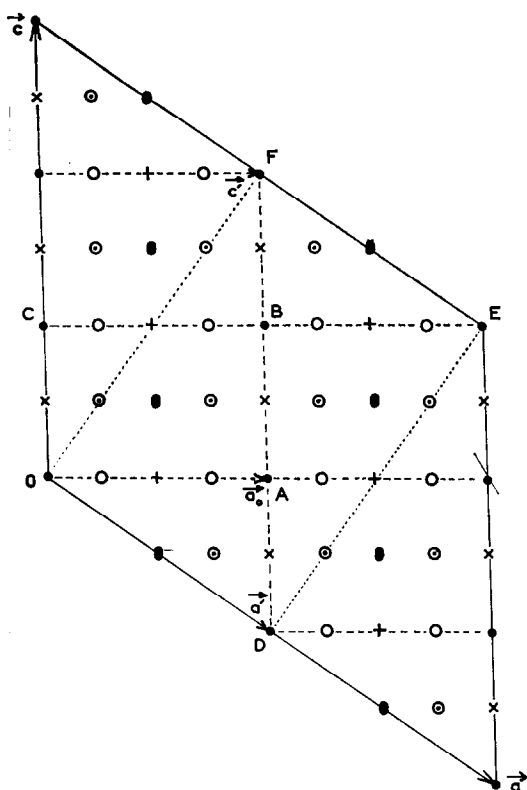


FIG. 6. Modèle de structure pour KEr₂F₇. ● K ou Er aux cotes 0 et ½. ○ F aux cotes 0 et ½. × F dits "interstitiels" aux cotes ¼ et ¾. + F dits "interstitiels" aux cotes 0 et ½. OABC: maille quadratique de CaF₂. ODEF: maille trouvée par Borzenkova.

Remarque

L'examen de la projection du réseau réciproque sur le plan (010)* (Fig. 5) montre qu'en négligeant les raies faibles des strates impaires ($k = 2n + 1$), nous aurions pu définir une maille réciproque ODAF de constantes:

$$a'^* \simeq 2a^* \cos 37^\circ$$

$$c'^* \simeq c^*$$

$$\beta' \simeq 90^\circ$$

correspondant à la maille directe:

$$a' \simeq \frac{1}{2a^* \cos 37^\circ} \simeq 7.2 \text{ \AA}$$

$$b' = b/2 = 3.99 \text{ \AA}$$

$$c' \simeq \frac{1}{c^*} \# 9.7 \text{ \AA}$$

$$\beta' \simeq 90^\circ.$$

C'est la maille indiquée par Borzenkova pour KY₂F₇(2), elle-même reliée à la maille fluorine de constante a_0 par les relations:

$$a' \simeq a_0 \sqrt{3}/\sqrt{2}$$

$$b' \simeq a_0/\sqrt{2}$$

$$c' \simeq a_0 \sqrt{3}.$$

5. Modèle de Structure Proposé pour KEr₂F₇

Des relations entre les constantes de maille de KEr₂F₇ et celles d'une fluorine quadratique, nous avons déduit l'emplacement "idéal" des cations et des fluors indiqué sur la Fig. 6. On place ainsi 24 cations et 48 fluors (ce qui correspond bien aux 8 unités formulaires prévues dans la maille) et nous avons vérifié que leurs paramètres de position correspondaient à des sites bien déterminés du groupe spatial le plus symétrique C_{2/m}, soit en ce qui concerne les cations: les sites (2a), (2b), (4e), (8j), et 2 fois (4i); et en ce qui concerne les 48 fluors: 6 fois les sites (4i) et 3 fois les sites (8j).

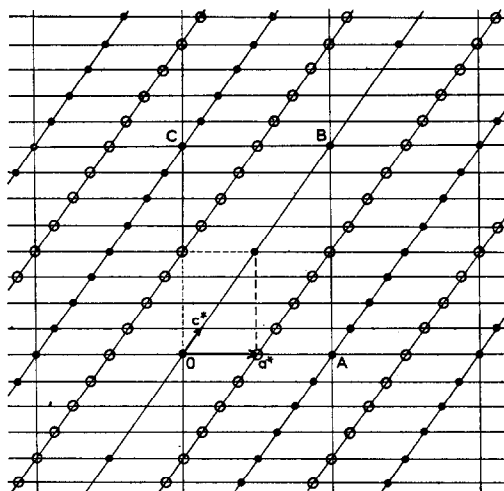


FIG. 7. Projection du réseau réciproque de KEr₃F₁₀. ● Noeuds de la strate 0. ○ Noeuds de la strate 1. Noeuds de la strate 2 confondus avec ceux de la strate 0. □ maille trouvée par Borzenkova.

Restent à placer 8 fluorures qui sont susceptibles de se loger sur un ou deux des sites (4*h*), (8*j*), et 3 fois (4*i*) correspondant aux sites dits "interstitiels" de la fluorine.

Nous avons vérifié qu'avec un tel modèle, la contribution des cations est maximale pour les raies (*hkl*) avec $k = 2n$ et $l = 3n$, raies observées effectivement les plus intenses sur les clichés de Weissenberg, et qu'elle est nulle pour $k = 2n + 1$. D'autre part, la comparaison des intensités observées sur un diffractogramme avec celles calculées pour les cinq répartitions possibles des cations, nous a permis de retenir le modèle :

$$\begin{aligned} &8 K \text{ en } (2a), (2b), \text{ et } (4i) \\ &16 Er \text{ en } (4i), (4e), \text{ et } (8j) \end{aligned}$$

correspondant, au départ, au plus faible facteur de véracité de 17%.

L'étude structurale complète de ce composé, actuellement en cours, nous permettra de préciser la position des différents ions et de définir leur environnement.

6. Etude du Composé $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$

Ce composé est obtenu sous forme de belles plaquettes minces à partir d'un mélange de trois moles de ErF_3 pour une mole de KF , porté à 850°C en tube scellé et refroidi lentement jusqu'à 500°C.

Les clichés de Weissenberg réalisés en faisant tourner une plaquette autour d'une direction parallèle à sa plus grande dimension montrent qu'elle correspond à l'axe binaire d'une maille monoclinique de constantes :

$$\begin{aligned} a &= 14.08_{8 \pm 2} \text{ \AA} \\ b &= 8.137_{8 \pm 8} \text{ \AA} \\ c &= 32.52_{7 \pm 6} \text{ \AA} \\ \beta &= 125^\circ 9' \end{aligned}$$

$$\text{Volume de la maille: } 3052 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 16$$

Groupe spatial: $C2$, Cm , ou $C2/m$.

Comme dans le cas de KEr_2F_7 , l'examen du réseau réciproque de $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ dont la projection est reproduite sur la Fig. 7, nous a permis de relier la structure de ce composé à celle de

la fluorine. Déjà sur un cliché d'oscillation, les strates impaires diffusent nettement moins que les strates paires, ce qui permet de relier la maille étudiée à une maille plus petite de constante: $b_1 = b/2 = 4.07 \text{ \AA}$.

D'autre part, sur les clichés de Weissenberg des strates 0 et 2 (ce qui entraîne $h = 2n$), les raies (*hkl*) les plus intenses correspondent à $l = 8n$. La maille réciproque de $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ peut donc être considérée comme une "sous-maille" de la maille plus grande OABC (Fig. 7) de constantes :

$$\begin{aligned} a_1^* &= 2a^* \\ c_1^* &= 2\sqrt{16c^{*2} - a^{*2}} \\ \beta_1^* &\simeq 90^\circ \end{aligned}$$

correspondant à la maille directe :

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{2a^*} = 5.75 \text{ \AA} \\ b_1 &= 4.07 \text{ \AA} \\ c_1 &= \frac{1}{c'^*} = 4.08 \text{ \AA} \\ \beta_1 &\simeq 90^\circ. \end{aligned}$$

Les constantes ainsi trouvées sont caractéristiques de la forme quadratique d'une fluorine de constante $a_0 \simeq 5.75 \text{ \AA}$.

La Fig. 8 reproduisant la projection de la maille monoclinique de $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ sur le plan (010) met en évidence la relation entre les deux structures. Les constantes a , b , et c de $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ sont reliées à a_0 par les relations :

$$\begin{aligned} a &= a_0 \sqrt{6} \\ b &= a_0 \sqrt{2} \\ c &= 4a_0 \sqrt{2}. \end{aligned}$$

La maille quadratique indiquée par Borzenkova pour KY_3F_{10} , de constantes $a' = 8.16 \text{ \AA}$, $c' = 11.54 \text{ \AA}$ (2), correspondant vraisemblablement à une structure désordonnée, est indiquée sur la Fig. 7 et la Fig. 8.

7. Modèle de Structure Proposé pour $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$

Là encore, nous avons logé 64 cations et 128 fluorures à l'emplacement respectif du calcium et des fluorures dans la maille fluorine, ce qui

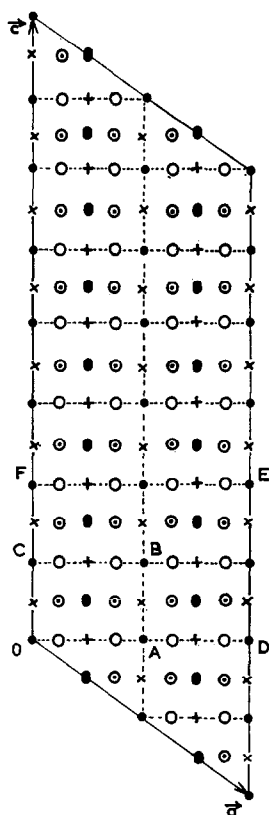


FIG. 8. Modèle de structure pour $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$. ● K ou Er aux cotes $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$; ● K ou Er aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$; ○ F_I aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$; ○ F aux cotes $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$; × F dits "interstitiels" aux cotes $\frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$; + F dits "interstitiels" aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$. ODEF: maille trouvée par Borzenkova. OABC: maille quadratique de CaF_2 .

correspond aux 16 unités formulaires prévues dans la maille. Ces emplacements "idéals" correspondent à des sites bien déterminés du

groupe spatial le plus symétrique $C2/m$, soit en ce qui concerne les cations: Les sites (2a), (2b), (2c), (2d), (4e), (4f), 6 fois (4i), et 3 fois (8j); et en ce qui concerne les 128 fluors: 16 fois les sites (4i) et 8 fois les sites (8j).

Les 32 fluors supplémentaires sont susceptibles de se loger entre 8 sites (4i) et 4 sites (8j) correspondant aux sites dits "interstitiels" de la fluorine. Nous avons vérifié qu'avec un tel modèle, la contribution des cations est maximale pour les raies (hkl) avec $h = 4n$ et $l = 8n$, raies observées effectivement les plus intenses sur les clichés de Weissenberg des strates 0 et 2 et qu'elle est nulle lorsque $k = 2n + 1$. Toutefois, étant donné le grand nombre de répartitions possibles du potassium et de l'erbium sur les quinze sites indiqués, aucune de ces répartitions ne peut être retenue a priori: seule une étude structurale sur monocristal nous permettra de résoudre cette structure.*

Références

1. S. ALÉONARD, M. LABEAU, Y. LE FUR, ET M. F. GORIUS, *Materials Res. Bull.* (sous presse).
2. M. P. BORZENKOVA, G. N. KUZNETSOVA, ET A. V. NOVOSELOVA, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mat.* 7, 242 (1971).
3. R. E. THOMA ET R. H. KARRAKER, *Inorg. Chem.* 5, 1933 (1966).
4. J. GRANNEC, J. C. CHAMPARNAUD, ET J. PORTIER, *Bull. Soc. Chim. France* 11, 3862 (1970).

* Nous remercions la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée pour ce travail.