

Les Fluoronitrures de Terres Rares

MICHEL PEZAT, BERNARD TANGUY, MARCUS VLASSE,
JOSIK PORTIER ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours
de la Libération, 33405, Talence, France*

Received March 15, 1976

The reaction of rare-earth nitrides with fluorides or the pyrolysis of these fluorides in gaseous ammonia atmosphere leads, in the case of lanthanum, cerium, and gadolinium, to nitride fluorides of general formula LnN_xF_{3-3x} . They crystallize with a fluorite-type structure which can be described in a consistent manner in terms of a Willis model. The magnetic properties of Gd_3NF_6 have been studied.

Les fluoronitrures à caractère ionique préparés et étudiés à ce jour sont peu nombreux. Ce fait peut paraître surprenant dans la mesure où l'on considère cette famille comme dérivant des oxydes correspondant par remplacement de deux ions O^{2-} par le couple $N^{3-} + F^-$ (1). En fait ce mécanisme ne tient pas compte des différences profondes qui existent entre la liaison $M-N$, covalente ou métallique, et la liaison $M-F$ à caractère ionique. Celles-ci, ainsi que la difficulté de préparation et de manipulation des produits réactionnels, fluorures et nitrures, peuvent expliquer le petit nombre de résultats publiés dans ce domaine.

Lorsque nous nous sommes intéressés à ce type de composés, seuls étaient connus les fluoronitrures de thorium et de zirconium préparés par Juza, Sievers et Jung (2, 3), celui d'uranium obtenu par Yoshihara, Kanno et Mukaïbo (4), ainsi que les fluoronitrures de magnésium préparés par Andersson (5).

Depuis lors les fluoronitrures de calcium, de strontium et de baryum ont été mis en évidence simultanément par Ehrlich, Linz et Steifert (6) d'une part, Galy, Jaccou et Andersson (7) d'autre part. Marchand et Lang ont par ailleurs préparé les fluoronitrures de zinc (8). Enfin dans deux articles récents Jung et Juza complètent l'étude

structurale des fluoronitrures de zirconium et d'uranium (9, 10).

Lors de publications antérieures nous avons décrit la préparation et quelques propriétés des fluoronitrures de lanthane et de gadolinium (11, 12). Il nous a paru tentant de compléter cette étude et de l'étendre au cérium, à l'euprotium et au thulium. Le choix de l'euprotium se justifiait d'une part pour ses propriétés optiques (intensité des transitions électroniques), d'autre part par l'existence de deux degrés d'oxydation +II et +III; enfin il était tentant de comparer sur le plan cristallographique les résultats obtenus dans le cas du lanthane à ceux correspondant à une terre rare de petite taille telle que le thulium.

Méthodes Expérimentales

La synthèse des fluoronitrures implique l'obtention préalable des fluorures et des nitrures correspondants. Les fluorures CeF_4 et LnF_3 ($Ln = La, Eu, Gd$ et Tm) sont préparés par fluoration des oxydes à $500^\circ C$. CeF_3 et EuF_2 sont obtenus par réduction de CeF_4 et EuF_3 par l'hydrogène sec respectivement à $400^\circ C$ et $1000^\circ C$. Pour la préparation des nitrures nous utilisons la méthode mise au point par Anselin: action à basse

température de l'azote sous pression sur le métal partiellement hydruré (13).

Les fluoronitrides s'obtiennent selon deux méthodes:

—Interaction nitrure-fluorure. Les deux composés sont alors mélangés sous azote sec et désoxygéné dans une boîte à gants. Placés dans un creuset de molybdène, les mélanges sont introduits dans une bombe en alumine et chauffés sous une pression d'azote de quelques bar.

—La thermoammonolyse des fluorures. Ceux-ci sont placés dans une nacelle en nickel et introduits à contre-courant d'azote dans un réacteur étanche en acier inoxydable. Après dégazage ils sont chauffés sous une pression d'ammoniac de quelques bar.

Les échantillons subissent un traitement thermique final:

—soit une trempe de l'ordre de 1000°C/h.

—soit des recuits de 200 à 300 h à des températures comprises entre 1000 et 400°C suivis d'un refroidissement rapide.

Résultats Obtenus

Les systèmes $LnN-LnF_3$ ($Ln = La, Ce, Eu, Gd, Tm$)

Cas où $Ln = La, Ce, Gd$. L'analyse radio-cristallographique après traitement thermique des divers échantillons étudiés montre pour chacun de ces éléments la formation d'une phase nouvelle de symétrie cubique. Elle correspond à un fluoronitride que nous conviendrons de représenter par la formule générale: LnN_xF_{3-3x} .

Pour le lanthane et le cérium la réaction débute à 600°C. A 900°C elle est complète au bout de quinze heures. Pour le gadolinium des températures plus élevées sont nécessaires: à 1100°C la réaction est encore très lente, il faut atteindre 1300°C pour qu'elle soit totale au bout d'une quinzaine d'heures.

Les fluoronitrides de lanthane et de cérium comportent de larges domaines d'existence. Après trempe ce domaine correspond à $0.33 \leq x \leq 0.50$. Après recuit de 300 h à diverses températures comprises entre 700°C et 400°C, il diminue légèrement et correspond alors à $0.33 \leq x \leq 0.47$ (Fig. 1).

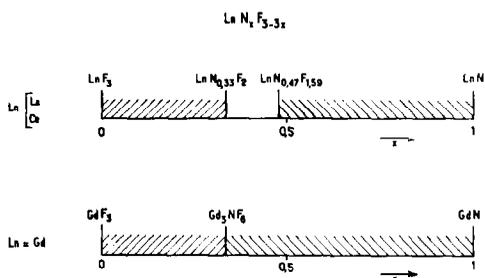


FIG. 1. Domaines d'existence des fluoronitrides de lanthane, de cérium et de gadolinium dans le cas d'échantillons recuits.

Dans le cas du gadolinium, quel que soit le traitement thermique, nous n'avons pu mettre en évidence de domaine d'existence.

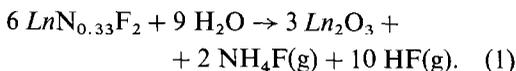
La phase observée correspond à $x = 0.33$, donc à la formule Gd_3NF_6 (Fig. 1). Du fait de la très grande réactivité de GdN vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau nous n'avons pu étudier le système $GdN-GdF_3$ à la chambre de diffraction X à haute température pour mettre en évidence un éventuel domaine d'existence.

L'analyse chimique confirme la composition des phases obtenues. Le tableau I rassemble les résultats obtenus pour les fluoronitrides de lanthane, de cérium et de gadolinium correspondant à $x = 0.33$.

Des mesures de susceptibilité magnétique effectuées entre 4.2 et 300 K ont permis de confirmer que le cérium était au degré d'oxydation +III dans le fluoronitride. La constante de Curie expérimentale $C = 0.794$ est en bon accord avec la valeur théorique $C = 0.819$ et exclut donc la présence de quantités notables de cérium +IV.

Les fluoronitrides de lanthane et de gadolinium se présentent sous forme de poudres gris clair. Très stables thermiquement ils ne subissent aucune dissociation lorsqu'ils sont portés à 1000°C sous un vide de 10^{-6} torr.

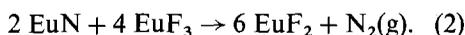
La thermohydrolyse du fluoronitride de lanthane ou de gadolinium à 900°C conduit à la formation de l'oxyde correspondant. Pour $x = 0.33$ le schéma réactionnel est le suivant:



Le fluoronitride de cérium est obtenu sous forme d'une poudre de couleur vert clair. Contrairement aux fluoronitrides de lanthane ou de gadolinium il réagit instantanément avec l'oxygène de l'air. Il donne alors une poudre de couleur marron foncé. La très mauvaise définition des pics de diffraction X ne nous a pas permis d'identifier les phases en présence, qui sont évidemment mal cristallisées.

Cas de l'euporium. L'étude du système $\text{EuN}-\text{EuF}_3$ n'a pas permis de mettre en évidence la formation d'un fluoronitride.

Jusqu'à 400°C nitrure et fluorure ne réagissent pas. Au-dessus de cette température et sous pression d'azote d'un bar, la réduction de Eu^{3+} intervient suivant le schéma réactionnel:



Pour une pression de 15 bar nous n'avons pas observé de variation sensible du seuil de température de la réaction (2). Faute de pouvoir disposer d'azote sous plus forte pression dans l'état de pureté que nous imposait la réactivité de EuN vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène, nous n'avons pu opérer à des pressions suffisamment élevées pour entraver la dissociation du nitrure EuN .

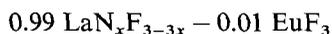
Pour des échantillons correspondant à un rapport molaire initial $\text{EuF}_3/\text{EuN} > 2$ on observe la formation des phases EuF_{2+x} mises en évidence par Tanguy lors de l'étude du système $\text{EuF}_2-\text{EuF}_3$ (14).

Pour un rapport $\text{EuF}_3/\text{EuN} < 2$ le fluorure EuF_2 produit par la réaction (2) coexiste au refroidissement avec le nitrure EuN en excès sans qu'il y ait réaction, même à 1377°C, température de fusion de EuF_2 .

Faute de pouvoir isoler un fluoronitride d'euporium nous avons cherché à doper le fluoronitride de lanthane par Eu^{3+} . L'étude des propriétés optiques de l'euporium dans cette matrice était en effet susceptible de nous apporter des informations sur la structure de $\text{LaN}_x\text{F}_{3-3x}$. En fait l'expérience nous a montré que lors des traitements thermiques de mélanges:



ou:



tels que $2,06 \leq (\text{nombre d'anions})/(\text{nombre de cations}) \leq 2,33$, la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} intervenait également, conduisant à un mélange de fluoronitride de lanthane et de EuF_2 .

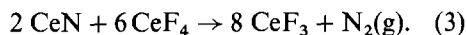
Cas du thulium. Quel que soit le traitement thermique effectué, pour des températures allant jusqu'à la fusion du fluorure, à 1158°C, nous n'avons pu observer la formation d'une phase ternaire entre TmN et TmF_3 .

Le système $\text{CeN}-\text{CeF}_4-\text{N}_2$

Bien que nous nous soyons proposés initialement d'étudier les fluoronitrides correspondant au degré d'oxydation +III du cation, il était tentant d'essayer de préparer CeNF dont l'existence pouvait être envisagée par analogie avec le composé correspondant du thorium et de l'uranium (2-4, 9, 10).

Dans ce but nous avons étudié le système $\text{CeN}-\text{CeF}_4$ sous pression d'azote de 15 bar, limite imposée par l'appareillage utilisé.

En fait l'expérience nous a montré que dans ces conditions, seule intervenait dès 400°C la réaction:



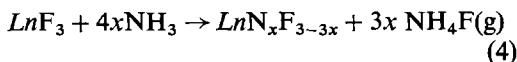
Pour des échantillons de rapport molaire CeF_4/CeN inférieur à 3 le nitrure en excès réagit avec CeF_3 formé lors de la réaction (3) pour donner le fluoronitride trivalent.

Thermoammonolyse des fluorures de terres rares

Cas de LaF_3 , CeF_3 , GdF_3 . L'expérience a montré que l'ammoniac sous pression d'un bar réagissait sur LaF_3 et CeF_3 dès 900°C et sur GdF_3 à partir de 1050°C. Cette réaction se manifeste par un départ de fluorure d'ammonium qui se condense dans les parties froides de l'appareil. L'analyse radiocristallographique montre dans chaque cas la formation d'une phase cubique identique à celle mise en évidence lors de l'étude des systèmes $\text{LnN}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Gd}$). L'analyse chimique confirme l'identité de ces phases.

Dans le cas du lanthane et du cérium on observe après trempe le même domaine d'existence pour les fluoronitrides correspondants ($0,33 \leq x \leq 0,50$); de même pour

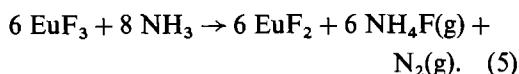
le gadolinium, seule la phase correspondant à la composition Gd_3NF_6 a pu être isolée. La réaction s'écrit:



avec

$$\begin{cases} Ln = La, Ce & 0.33 \leq x \leq 0.50 \\ Ln = Gd & x = 0.33 \end{cases}$$

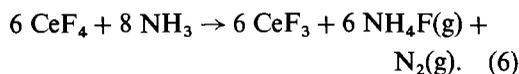
Cas de EuF_3 . L'action de l'ammoniac sur EuF_3 ne conduit pas à un fluoronitruure. Dès $600^\circ C$ sous pression de 1 bar la réduction de EuF_3 en EuF_2 intervient:



Jusqu'à $1100^\circ C$ (limite supérieure de température de notre appareillage) l'ammoniac est sans action sur EuF_2 .

Cas de TmF_3 . Nous n'avons observé aucune réaction entre TmF_3 et NH_3 sous pression d'un bar dans l'intervalle de température envisagé ($400-1100^\circ C$).

Cas de CeF_4 . Ce fluorure est réduit par l'ammoniac dès $400^\circ C$ suivant le schéma réactionnel:



Pour des températures supérieures à $900^\circ C$ la réaction (4) intervient, conduisant à la formation du fluoronitruure de cérium trivalent CeN_xF_{3-3x} .

Etude Structurale

Les fluoronitruures de lanthane, de cérium et de gadolinium cristallisent dans le système cubique de type fluorine. Quel que soit le traitement thermique, nous n'avons jamais observé de déformation de la maille fluorine ni de raies de surstructure témoignant d'un ordre anionique. Le paramètre de Gd_3NF_6 est $a = 5.617 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

La Fig. 2 montre pour LaN_xF_{3-3x} et CeN_xF_{3-3x} la variation du paramètre en fonction de la composition. Elle correspond à des échantillons "trempez" et confirme pour

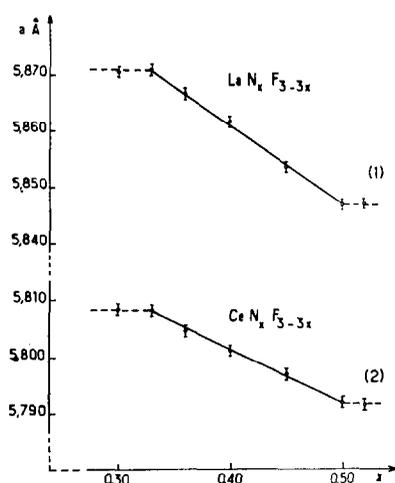


FIG. 2. Variation du paramètre avec x des fluoronitruures de lanthane (1) et de cérium (2).

ce traitement les limites de composition proposées: le rapport (nombre d'anions)/(nombre de cations) est compris entre 2 et 2.33. On note que le paramètre diminue quand le taux en azote augmente, autrement dit quand le nombre d'anions décroît, la composition se rapproche alors de celle d'une maille fluorine.

Les solutions solides observées pouvaient correspondre théoriquement soit à une insertion d'anions dans les sites vacants d'une maille fluorine stoechiométrique, le nombre de cations par maille élémentaire restant constant et égal à 4, soit éventuellement au maintien du réseau anionique, le nombre de cations diminuant (Fig. 3).

Dans le premier cas les solutions solides correspondraient à la formule structurale: LnX_{2+y} où $0 < y < 0.33$, avec $y = 1 - 2x$ ($X = N, F$).

Dans le second cas à: $Ln_{2/2+y}X_2$.

La Fig. 4 représente pour le lanthane la variation des densités calculées (avec 4 motifs par maille) dans chacune de ces deux hypothèses structurales, ainsi que les valeurs expérimentales observées pour le fluoronitruure de lanthane. Elle montre que l'évolution de la composition correspond sans ambiguïté à une insertion dans le réseau fluorine.

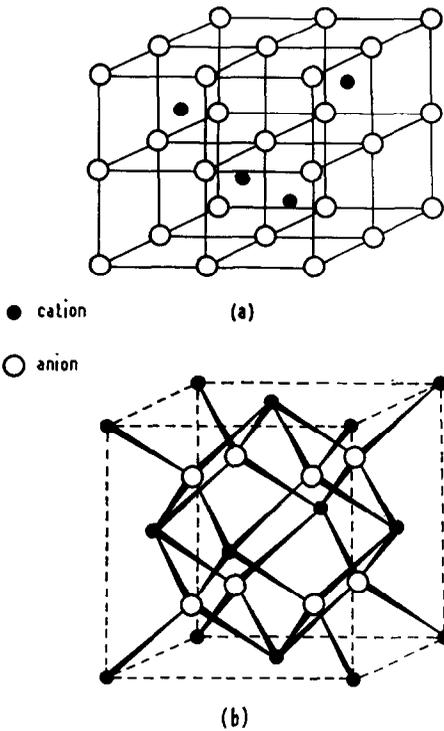


FIG. 3. Structure de la fluorine. (a) anion en (0, 0, 0); (b) cation en (0, 0, 0).

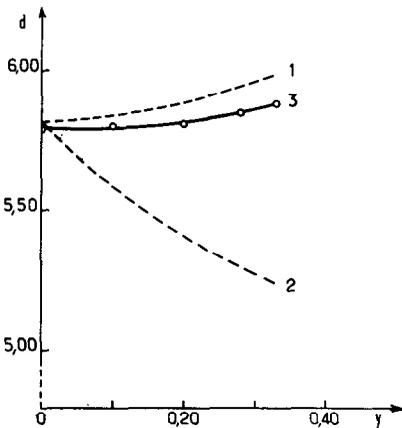


FIG. 4. Variation de la densité en fonction de la composition du fluoronitride de lanthane 1, s.s. à anions interstitiels; 2, s.s. déficitaire en cation; 3, valeurs expérimentales.

Deux modèles étaient susceptibles de rendre compte de cette non-stoechiométrie:

—le premier a été proposé par Bevan lors de l'étude du système $YOF-YF_3$, où ap-

paraissent des phases dérivées de la fluorine correspondant à un rapport (nombre d'anions)/(nombre de cations) > 2 (15). Elles correspondent à l'empilement de blocs fluorine entre lesquels s'insèrent les anions supplémentaires. Mais elles sont caractérisées par l'apparition de raies de surstructure que nous n'avons jamais observées sur les clichés de Guinier même pour des temps de pose de 10 heures. Ce modèle ne semble donc pas valable ici.

—le deuxième modèle a été proposé par Willis lors de l'étude par diffraction neutronique de monocristaux de composition UO_{2+x} ($0 < x < 0.25$) (16, 17). Aucune déformation de la maille fluorine n'est observée. Les mesures de densité montrent que, quand x croît, la variation de composition est due à une insertion d'oxygène dans la structure fluorine et non à la création de lacunes dans le réseau cationique. Dans le modèle proposé la maille fluorine contient en fait trois types d'oxygène: O, O' et O'' (Fig. 5).

—les atomes O occupent les sites normaux de la fluorine de coordinence tétraédrique, mais une partie de ces sites deviennent vacants dans la solution solide.

—les atomes O' et O'' occupent des positions interstitielles de coordinence octaédrique normalement vacantes dans la maille fluorine (Fig. 3). Mais ces positions ne correspondent pas au centre des octaèdres, elles sont déplacées

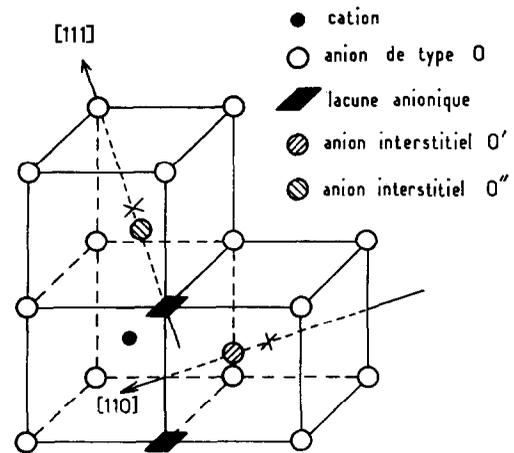


FIG. 5. Positions des anions interstitiels dans le modèle de Willis.

le long des axes $[110]$ pour O' et $[111]$ pour O'' (Fig. 5). Par ailleurs chaque oxygène de type O' est associé à deux lacunes du réseau anionique normal O , de sorte qu'il ne possède plus que 6 proches voisins. Les atomes O'' par contre sont associés chacun à une seule lacune, de manière que le nombre de proches voisins O devient égal à 7.

Les oxygènes interstitiels O' et O'' apparaissent en nombre variable et s'associent en différentes combinaisons conduisant à la formation de "clusters" en fonction de la composition de la solution solide. La Fig. 6 représente un tel "cluster" constitué par l'association de deux lacunes dans les sites O à deux atomes interstitiels O' et O'' (nous l'appellerons le "cluster" 2:2:2).

Récemment Cheetham, Fender et Cooper ont utilisé avec succès le modèle de Willis pour rendre compte des données expérimentales fournies par la diffraction de neutrons lors de l'étude du système $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ (18). Le fait que ce modèle s'applique à deux solutions solides relativement différentes comme UO_{2+x} et $(\text{Ca}, \text{Y})\text{F}_{2+x}$ conduit ces auteurs à penser qu'il comporte un caractère

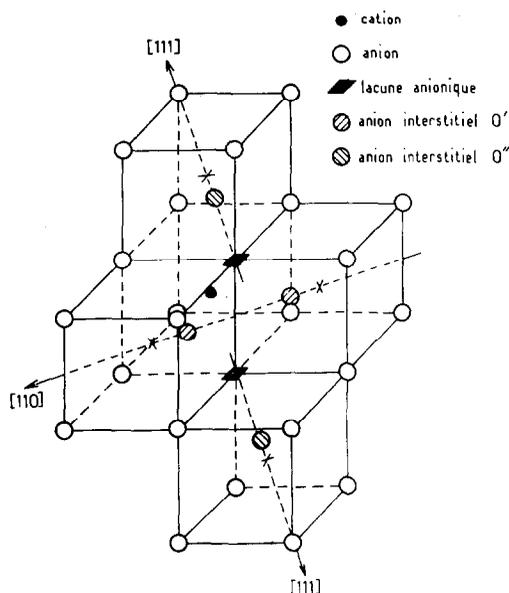


FIG. 6. Cluster 2:2:2. (Les trois chiffres indiquant respectivement le nombre de lacunes O , d'interstitiels O' et O'' .)

général, toutes les fois qu'apparaît une non-stoechiométrie par insertion d'anions dans la structure fluorine (19).

Le modèle de Willis était donc vraisemblablement celui auquel correspondaient les fluoronitrures de lanthanides. Pour vérifier ce point on est conduit à réaliser un calcul d'intensités de diffraction par les plans réticulaires de la structure en affinant les différents paramètres liés à O , O' et O'' , de façon à obtenir le meilleur accord avec les intensités mesurées.

Dans le cas de nos fluoronitrures pour lesquels la diffraction X ne donne que peu de précisions sur la position d'atomes légers comme l'azote et le fluor en présence d'atomes lourds comme ceux des terres rares, la diffraction neutronique est la technique structurale de choix. C'est la méthode que nous envisageons d'utiliser ultérieurement.

Nous avons pensé toutefois qu'un calcul d'intensités de diffraction X , réalisé pour des compositions différentes d'une même solution solide, pouvait conduire à des résultats en eux-mêmes très imprécis, mais dont l'évolution pouvait cependant être significative.

Nous avons retenu pour cette étude le fluoronitrure de lanthane qui présente une large domaine d'existence. De plus il est stable à l'air, ce qui facilite les mesures. Les intensités des réflexions ont été déterminées sur poudres par une méthode de comptage statistique. Nous avons retenu les trois compositions $\text{LaN}_{0.45}\text{F}_{1.65}$; $\text{LaN}_{0.40}\text{F}_{1.80}$ et $\text{LaN}_{0.33}\text{F}_{2.00}$. Nous avons affecté à l'azote et au fluor le même facteur de diffusion et nous avons placé les atomes dans les positions proposées par Willis:

La:	0	0	0
$O(\text{N ou F})$:	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$O'(\text{N ou F})$:	$\frac{1}{2}$	u	u
$O''(\text{N ou F})$:	v	v	v

La somme des taux d'occupation des sites anioniques M_O , $M_{O'}$ et $M_{O''}$ était fixée pour chaque échantillon par la composition du fluoronitrure. Chacun de ces taux était obtenu en minimisant le facteur de fiabilité.

Les résultats pour 14 raies sont rassemblés au Tableau II. Les facteurs de fiabilité:

TABLEAU I

RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE DES FLUORONITRURES DE LANTHANE, DE CÉRIUM ET DE GADOLINIUM CORRESPONDANT À $x = 0.33$

	LaN _{0.33} F ₂		CeN _{0.33} F ₂		GdN _{0.33} F ₂	
	% théor.	% exp.	% théor.	% exp.	% théor.	% exp.
Ln = La, Ce, Gd	76.50	75.8 ± 0.8	76.66	76.0 ± 0.8	78.65	78.1 ± 0.8
N	2.57	2.55 ± 0.03	2.55	2.51 ± 0.03	2.33	2.28 ± 0.03
F	20.93	20.7 ± 0.2	20.79	20.7 ± 0.2	19.0	19.1 ± 0.2

TABLEAU II

VALEURS DES INTENSITÉS MESURÉES ET CALCULÉES DE 14 RAIES POUR CHACUNE DES COMPOSITIONS ÉTUDIÉES

h k l	LaN _{0.45} F _{1.65}		LaN _{0.40} F _{1.80}		LaN _{0.33} F ₂	
	I _o	I _c	I _o	I _c	I _o	I _c
1 1 1	1000	940	1000	922	1000	951
2 0 0	288	287	379	261	338	270
2 2 0	407	539	437	457	357	519
3 1 1	417	437	472	547	372	370
2 2 2	66	79	110	82	101	73
4 0 0	86	75	55	78	49	73
3 3 1	129	162	189	157	220	140
4 2 0	79	100	86	92	108	84
4 2 2	120	144	132	146	146	134
5 1 1/3 3 3	121	118	98	123	94	105
4 4 0	36	46	54	54	26	43
5 3 1	170	137	113	131	79	123
6 0 0/4 4 2	96	66	46	58	48	58
6 2 0	135	83	136	85	93	74

$R_I = \sum I_o - I_c / \sum I_o$, voisins de 10% sont satisfaisants pour un calcul effectué à partir des données d'un spectre de poudre et montrent que le modèle de Willis peut effectivement être retenu pour les fluoronitrures de lanthanides.

Le manque de précision dû à la faible contribution des atomes légers à l'intensité des pics de diffraction par rapport à celle du lanthane entache d'une erreur importante les paramètres positionnels, ainsi que les taux d'occupation des sites anioniques. Ces dernières valeurs étaient d'ailleurs plus incertaines dans le cas de $M_{O'}$ et $M_{O''}$ que

pour M_O . La valeur absolue de ces paramètres ne peut donc être retenue. Cependant l'évolution des taux d'occupation en fonction de la composition peut paraître significative. Les valeurs sont rassemblées au Tableau III.

On note que M_O reste sensiblement constant, alors que $M_{O'}$ et la teneur en azote diminuent simultanément, $M_{O''}$ augmentant avec la quantité de fluor.

Dans le cas des phases (Ca, Y)F_{2+x} Cheetham *et al.* observent une augmentation simultanée de $M_{O'}$ et $M_{O''}$ avec x (18). On est donc tenté de penser que dans les fluoronitrures l'azote va préférentiellement dans les sites O' et le fluor dans ceux de type O'', les sites tétraédriques O étant occupés essentiellement par des atomes de fluor.

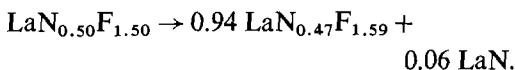
La détermination du potentiel de chacun des sites O, O' et O'' permettrait peut-être de mettre en évidence la tendance de l'azote à occuper préférentiellement l'un des sites. Mais l'imprécision sur la détermination des paramètres positionnels de O' et de O'' et le caractère covalent de la liaison La-N rendait un tel calcul très aléatoire.

TABLEAU III

VALEURS DES TAUX D'OCCUPATION M_O , $M_{O'}$ ET $M_{O''}$ POUR CHACUNE DES COMPOSITIONS ÉTUDIÉES

	LaN _{0.45} F _{1.65}	LaN _{0.40} F _{1.80}	LaN _{0.33} F ₂
M_O	1.6	1.7	1.7
$M_{O'}$	0.5	0.3	0.2
$M_{O''}$	0	0.3	0.4

Les données cristallographiques dont nous disposons confirment l'instabilité de l'azote dans les sites tétraédriques O de la structure fluorine. En effet la phase stoechiométrique qui doit correspondre au maximum d'azote dans ces sites $\text{LaN}_{0.50}\text{F}_{1.50}$ est instable et ne peut être isolée que par trempe. Après recuit on observe effectivement une démixtion :



Cette instabilité semble encore accentuée dans le cas du gadolinium de taille plus faible et qui donne donc naissance à une maille plus petite, pour lequel seule la phase $\text{GdN}_{0.33}\text{F}_2$ a pu être isolée. Les atomes d'azote, trop gros pour occuper un site O migrent obligatoirement en O', de coordinence 6, où ils disposent de davantage de place.

On pouvait se demander à première vue pourquoi parmi les deux sites interstitiels O' et O' susceptibles d'être occupés par l'azote, O' l'était plutôt que O". Dans le cas de O', comme le montrent les figures 5 et 6, le nombre et la répartition des charges anioniques voisines sont énergétiquement plus favorables, l'azote se déplaçant le long de l'axe [110] vers les lacunes anioniques.

Propriétés Magnétiques de Gd_3NF_6

La Fig. 7 montre la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité massique de Gd_3NF_6 entre 30 et 300 K. Dans le domaine de température étudié elle suit une loi de Curie-Weiss ($\theta_p = -18$ K). Le moment magnétique

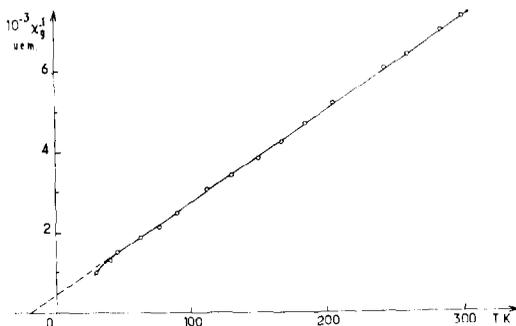


FIG. 7. Variation thermique de la susceptibilité réciproque de Gd_3NF_6 .

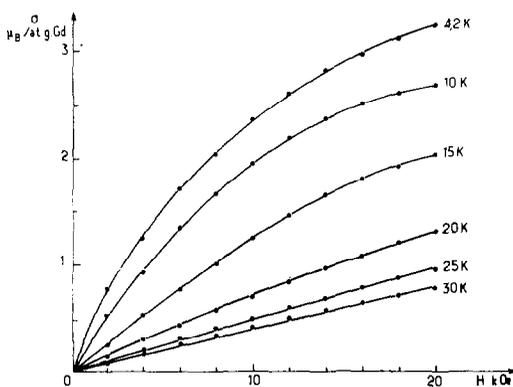


FIG. 8. Variation de l'aimantation en fonction du champ pour Gd_3NF_6 .

effectif mesuré ($8.08 \mu_B$) est en bon accord avec la valeur calculée ($7.94 \mu_B$) pour un ion dans l'état fondamental $^8S_{7/2}$.

En-dessous de 30 K la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué n'est plus linéaire comme le montre la Fig. 8. De plus le calcul de l'aimantation spontanée selon la méthode d'extrapolation de Belov (20) et Kouvel (21) donne une valeur de l'ordre de $0.6 \mu_B$ à 4.2 K. Ces résultats ne semblent pas attribuables à la présence de traces d'impuretés, que l'analyse chimique et radio-cristallographique ne permettent pas de déceler. Vu la méthode de préparation, celles-ci ne pourraient être que le gadolinium métallique ou son nitrure, tous deux ferromagnétiques, mais dont les températures de Curie sont respectivement de 289 K (22) et de 69 K (23). Il semble donc que l'aimantation spontanée observée soit une propriété du fluoronitride lui-même.

La valeur approximative de celle-ci ($0.6 \mu_B$) représente 8% environ de celle qui correspondrait à l'alignement de tous les spins ($7 \mu_B$). Elle est trop importante pour pouvoir correspondre à un phénomène de "spin canting"; dans ce cas en effet les valeurs déterminées pour l'aimantation spontanée sont de 100 à 1000 fois plus faibles (24).

Dans le réseau du fluoronitride l'ion Gd^{3+} est entouré de 12 proches voisins et de 6 seconds voisins gadolinium caractérisés par les intégrales d'échange J_1 et J_2 . L'étude radiocristallographique a montré que l'azote

se place essentiellement en coordinence 6. De plus la distance entre le gadolinium et ses seconds voisins (de l'ordre de 5.62 Å) est telle que l'on peut exclure des interactions cation-cation. Il est donc tentant de penser à un couplage par superéchange pour un angle voisin de 180° par l'intermédiaire de l'azote situé en O' qui rendrait compte de la valeur négative de θ_p . Le fluor en sites interstitiels conduirait en effet aux mêmes interactions, mais très affaiblies.

On peut donc se demander quel type d'interaction peut être responsable de la composante ferromagnétique. Par référence aux chalcogénures d'euporium on pouvait envisager une interaction cation-cation (25). Cependant le mécanisme proposé pour ces chalcogénures fait intervenir les orbitales 5d de l'euporium. Il semble difficile dans le cas du gadolinium d'envisager un tel mécanisme, on sait en effet que pour ce cation les orbitales 4f et 5d sont séparées par une énergie qui est le double environ de celle observée pour Eu^{2+} . Des interactions de type *RKKY* sont également exclues en raison du caractère isolant de Gd_3NF_6 .

Une interprétation du ferromagnétisme relativement important observé pour le fluoronitride ne pourra être proposée qu'après étude plus précise de la structure cristallographique et détermination de la structure magnétique par diffraction de neutrons.

Discussion et Conclusions

Ce travail met en évidence l'existence pour le lanthane, le cérium et le gadolinium de nouveaux composés à structure fluorine, les fluoronitrides $\text{LnN}_x\text{F}_{3-3x}$.

Dans le cas du lanthane et du cérium ces phases présentent un large domaine d'existence:

$0.33 \leq x \leq 0.50$ pour des échantillons trempés

$0.33 \leq x \leq 0.47$ pour des échantillons recuits

L'étude radiocristallographique qui fait appel à un modèle de "cluster" proposé par Willis semble montrer que l'azote occupe

préférentiellement les sites octaédriques au sein du réseau fluorine.

Pour le gadolinium de rayon ionique inférieur aux précédents, seule une phase de composition Gd_3NF_6 a pu être observée, quel que soit le mode de préparation utilisé. Dans le cas du thulium de taille plus petite encore, nous n'avons pu mettre en évidence de fluoronitride.

Les résultats obtenus tendent à montrer que la teneur possible en azote des fluoronitrides formés diminue avec la taille de la terre rare. L'azote apparaît comme un élément d'autant plus déstabilisant que celle-ci est plus petite.

Pour chacune des phases observées la limite inférieure de la teneur en azote correspond à $x = 0.33$, soit à la formulation $\text{LnN}_{0.33}\text{F}_2$. Pour une telle formule la majorité du fluor semble comporter une coordinence tétraédrique, la totalité de l'azote une coordinence octaédrique, distribution pour laquelle la stabilité semble donc maximale.

L'absence d'un fluoronitride de thulium de structure dérivée de la fluorine pourrait s'expliquer par:

—la déstabilisation accrue de l'azote en site interstitiel, résultat de la diminution du paramètre de la maille fluorine, dont la valeur obtenue par extrapolation correspondrait à $a = 5.48$ Å pour une phase de composition Tm_3NF_6 .

—le fait que pour des coordinences 8 ou plus élevées les sites correspondants occupés par le thulium sont de basse symétrie, propriété dont s'accomode mal la structure fluorine. Une étude comparative de la coordinence généralement adoptée par les ions terre rare montre en fait que celle-ci diminue du lanthane au lutétium et qu'à coordinence égale la symétrie du site diminue très fortement avec la taille du cation (26-28).

Bibliographie

1. S. ANDERSSON, *Arkiv. Kemi* **26**, 521 (1967).
2. R. JUZA, R. SIEVERS, ET W. JUNG, *Naturwissenschaften* **53**, 551 (1966).
3. R. JUZA ET R. SIEVERS, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **363**, 258 (1968).

4. K. YOSHIHARA, M. KANNO, ET T. MUKAÏBO, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **31**, 985 (1969).
5. S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.* **1**, 306 (1970).
6. P. EHRLICH, W. LINZ, ET H. J. STEIFERT, *Naturwissenschaften* **58**, 219 (1971).
7. J. GALY, M. JACCOU, ET S. ANDERSSON, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 1657 (1971).
8. R. MARCHAND ET J. LANG, *Mat. Res. Bull.* **6**, 845 (1971).
9. W. JUNG ET R. JUZA, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **399**, 129 (1973).
10. W. JUNG ET R. JUZA, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **399**, 148 (1973).
11. B. TANGUY, M. PEZAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **6**, 57 (1971).
12. B. TANGUY, M. PEZAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 1344 (1972).
13. F. ANSELIN, *C.R. Acad. Sci.* **256**, 2616 (1963).
14. B. TANGUY, thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I (1972).
15. D. J. M. BEVAN, R. S. CAMERON, A. W. MANN, G. BRAVER, ET V. ROETHER, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **4**, 241 (1968).
16. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, (1964a).
17. B. T. M. WILLIS, *J. Physique* **25**, 431 (1964).
18. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. C, Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
19. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Comm.* **8**, 171 (1970).
20. K. P. BELOV ET A. N. GORYAGA, *Fiz. Met. Metall.* **2**, 3 (1956).
21. J. S. KOUVEL, Gen. El. Res. Lab. Report. n°57, RL, 1799 (1957).
22. F. TROMBE, *Ann. Phys.* **7**, 385 (1937).
23. J. P. REBOUILLAT ET J. J. WEYSSIE, *C.R. Acad. Sci.* **259**, 4239 (1964).
24. T. MORIYA, in "Magnetism" (G. T. Rado et M. Suhl, Eds.), Vol. 1, p. 87, Academic Press, New York (1966).
25. T. R. MACGUIRE ET M. W. SHAFER, *J. Appl. Phys.* **35**, 984 (1964).
26. J. C. MASSIES, thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Bordeaux I (1973).
27. A. DAOUDI, thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I (1974).
28. M. MAREZIO, J. P. REMEIKI, ET P. D. DERNIER, *Acta Crystallogr.* **B26**, 2008 (1970).