

Etude Cristallographique et par Effet Mössbauer du Fluorure Ferrimagnétique $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$

M. VLASSE, F. MENIL, C. MORILIERE, J. M. DANCE,
A. TRESSAUD, ET J. PORTIER

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

Received August 2, 1975; in revised form November 1, 1975

The structure of ferrimagnetic γ - $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction. The cell is tetragonal with space group $P4_22_12$ and parameters $a = 7.345 \pm 0.007 \text{ \AA}$ and $c = 10.400 \pm 0.007 \text{ \AA}$. The iron atoms occupy a twofold and a fourfold position in the lattice and are octahedrally surrounded by fluorines. These octahedra share corners and form two-dimensional layers of formula $(\text{Fe}_3\text{F}_{14})_n^{5n-}$. The Mössbauer spectra were measured from 4.2 to 293°K and the results are discussed in terms of the position and environment of iron atoms in the lattice.

Knox et Geller ont isolé en 1958 le fluorure ferrimagnétique $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ (1); deux ans plus tard ils prédisaient l'existence d'autres composés homologues $\text{Na}_5M_3\text{F}_{14}$, M étant un élément de transition (2). Les auteurs signalaient la proximité de la structure de ces phases avec celle de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (3).

En 1963, Spencer et al. ont effectué des mesures d'absorption optique et de rotation Faraday sur $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$, révélant ainsi l'intérêt de ce composé du point de vue magnéto-optique (4). Par ailleurs, une interprétation des propriétés magnétiques des composés $\text{Na}_5M_3\text{F}_{14}$ ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) en relation avec la structure de type chiolite a été proposée au laboratoire (5, 6).

Etant donné l'intérêt présenté par le composé $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$, il importait d'en effectuer une détermination structurale précise sur monocristal. La structure, bien qu'apparentée à celle du type chiolite, possède une symétrie différente. D'autre part une étude par effet Mössbauer paraissait susceptible d'apporter un utile complément d'informations.

I. Préparation et Techniques Expérimentales

(1) Préparation

Une étude par A.T.D. de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ montre que ce composé comporte deux transformations allotropiques réversibles, respectivement à 622 ± 5 et $640 \pm 5^\circ\text{C}$, et laisse donc prévoir l'existence de trois variétés allotropiques que nous avons appelées α , β et γ . Le pic à 622°C correspond au passage de la variété α (B.T.) à la variété β , et celui à 640°C à la transformation de la variété β en la variété γ (H.T.) (Fig. 1).

$\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ sous forme pulvérulente est obtenu à partir du mélange stoechiométrique $5\text{NaF} + 3\text{FeF}_3$ porté à 650°C sous argon en tube scellé d'or.

Afin d'obtenir des cristaux de la variété γ , un long recuit a été effectué à 700°C en tube de platine préalablement dégazé sous vide dynamique à 150°C , puis scellé sous argon. Après un refroidissement lent de $2^\circ\text{C}/\text{h}$, jusqu'à 650°C , une trempe brutale a été effectuée.

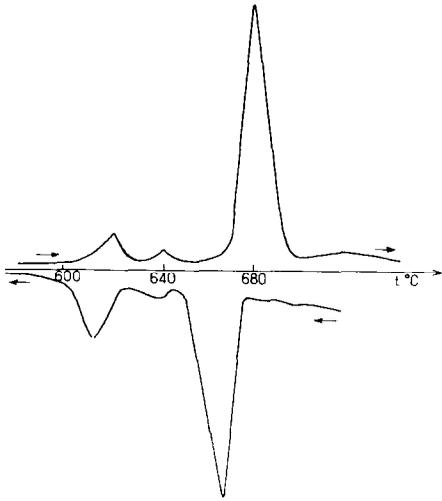


FIG. 1. Analyse thermique différentielle de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$.

Les cristaux se présentent sous forme de petits blocs de couleur marron clair.

(2) Spectrométrie Mössbauer

Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen d'un spectromètre "Elsint" fonctionnant selon le mode multi-échelle. Le spectre du fer élémentaire à 293°K a permis de calibrer l'échelle des vitesses.

Un cryostat à température variable "Air-Liquide et Philips" a permis d'obtenir des températures comprises entre 4.2 et 293°K . Le refroidissement de l'échantillon s'effec-

tuant par conduction, nous avons été amenés à fixer sur une feuille d'aluminium l'échantillon sous forme de poudre mélangée à un vernis "General Electric". La conduction thermique est ainsi parfaitement assurée, ce qui permet d'obtenir une température homogène dans l'ensemble de l'échantillon.

Les paramètres Mössbauer ont été déterminés à l'aide d'un affinement sur ordinateur par la méthode des moindres carrés. Le programme d'affinement nous a été fourni par G. Le Caër du Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole des Mines de Nancy.

II. Détermination et Affinement de la Structure de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$

(1) Données Cristallographiques

La phase $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$ haute température cristallise dans le système quadratique avec le groupe de Laüe $4/mmm$.

Les conditions d'existence des réflexions relevées à partir des diagrammes de Weissenberg et de précession sont:

$$h00: h = 2n$$

$$00l: l = 2n$$

Ces conditions sont compatibles avec le seul groupe spatial $P4_22_12$. Les paramètres ont été mesurés sur les clichés réalisés à la chambre de Weissenberg. Nous avons également pris en

TABEAU I

DONNÉES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX DIVERSES VARIÉTÉS DE $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$

	Paramètres	Groupes d'espace	Nombre de motifs par maille	Masse volumique
Phase quadratique γ (haute température)	$a = 7.345 \text{ \AA}$ $c = 10.400 \text{ \AA}$	$P4_22_12$	2	$\rho_{\text{calc}} = 3.247 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\rho_{\text{exp}} = 3.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Phase monoclinique β (pseudo-quadratique)	$a = 7.48 \text{ \AA}$ $b = 7.45 \text{ \AA}$ $c = 10.47 \text{ \AA}$ $\beta \simeq 90^\circ$	$P2/m, Pm, P2$	2	$\rho_{\text{calc}} = 3.122 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (aucune mesure de ρ_{exp} n'a pu être effectuée)
Phase monoclinique α (basse température)	$a = 12.81 \text{ \AA}$ $b = 7.37 \text{ \AA}$ $c = 73.06 \text{ \AA}$ $\beta \simeq 90^\circ$	$C2/m, Cm, C2$	24	$\rho_{\text{calc}} = 3.169 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\rho_{\text{exp}} = 3.15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

considération les valeurs mesurées au diffractomètre automatique :

$$a = 7.345 \pm 0.007 \text{ \AA}$$

$$c = 10.400 \pm 0.007 \text{ \AA}$$

La masse volumique mesurée ($\rho_{\text{exp}} = 3.26 \pm 0.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) est en bon accord avec la masse volumique calculée ($\rho_{\text{calc}} = 3.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) pour un nombre de motifs par maille $Z = 2$.

D'autre part, nous avons déterminé les données cristallographiques des phases $\text{Na}_5\text{-Fe}_3\text{F}_{14}$ α et β ; toutes ces données sont rassemblées au Tableau I. Ces mesures étaient effectuées sur monocristal.

(2) Détermination et Affinement de la Structure

La mesure des intensités diffractées a été réalisée au moyen d'un diffractomètre automatique à trois cercles. La radiation employée est la radiation monochromatique $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) jusqu'à $\theta_{\text{max}} = 30^\circ$.

Le cristal choisi pour les mesures d'intensité était un parallélépipède de petites dimensions: $0.07 \times 0.06 \times 0.15 \text{ mm}^3$, valeur qui correspond à une absorption $\mu r_{\text{max}} \simeq 0.4$. Celle-ci est suffisamment faible pour ne pas nécessiter des corrections d'absorption. Après avoir orienté le cristal suivant l'axe b , nous avons relevé les intensités de 350 réflexions auxquelles nous avons fait subir les corrections de Lorentz-polarisation.

Les facteurs de diffusion des ions Fe^{3+} , Na^+ , F^- sont tirés des tables publiées par McMaster, Kerr Del Grande, Mollett et Hubell, ceux du fer étant corrigés de l'effet de dispersion anormale grâce aux paramètres donnés par Dauben et Templeton (7, 8). Les calculs ont été réalisés à l'aide de divers programmes mis au point au laboratoire.

Une étude approfondie de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis de bâtir une hypothèse structurale. Selon cette hypothèse les atomes de fer sont placés dans les positions suivantes :

$\text{Fe}(1): 4(d) \quad (0, \frac{1}{2}, z) \quad \text{avec } z \simeq 0.5$
 $\text{Fe}(2): 2(a) \quad (0, 0, 0); \quad (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Les dix atomes de sodium se trouvent dans les positions, $8(g): (x, y, z)$ avec $x \simeq 0.25$, $y \simeq 0.75$, $z \simeq 0.25$ et $2(b): (0, 0, \frac{1}{2}) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

TABLEAU II

COORDONNÉES RÉDUITES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE POUR $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ (LES ÉCARTS-TYPES PORTANT SUR LA DERNIÈRE DÉCIMALE SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES)

Atome	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Fe(1)	4(d)	0	$\frac{1}{2}$	0.4984(4)	0.0025(3)	0.0027(3)	0.0035(2)	-0.0019(4)	0	0
Fe(2)	2(a)	0	0	0	0.0026(2)	0.0026	0.0036(2)	-0.0001(4)	0	0
Na(1)	8(g)	0.2632(9)	0.7312(12)	0.2597(4)	-0.0008(7)	0.0436(20)	0.0047(4)	0.1758(8)	-0.0010(6)	0.0174(9)
Na(2)	2(b)	0	0	$\frac{1}{2}$	0.0303(33)	0.0303	0.0360(37)	-0.0278(39)	0	0
F(1)	8(g)	0.9976(24)	0.2914(10)	0.3719(9)	0.0315(22)	0.0007(12)	0.0131(12)	0.0052(19)	-0.0063(20)	-0.0046(10)
F(2)	8(g)	0.3425(10)	0.9713(28)	0.3758(8)	0.0011(12)	0.0622(54)	0.0096(10)	0.0024(24)	-0.0070(10)	-0.0170(20)
F(3)	8(g)	0.2500(11)	0.5400(13)	0.4552(11)	0.0054(12)	0.0144(17)	0.0304(26)	0.0019(11)	0.0047(14)	0.0112(15)
F(4)	4(c)	0	0	0.1775(12)	0.1090(112)	0.0325(46)	0.0081(12)	-0.0509(59)	0	0

Un calcul de synthèse de Fourier tridimensionnel est venu confirmer la localisation des atomes de fer et de sodium et nous a fourni une indication sur la position des atomes de fluor :

F(1):	8(<i>g</i>)
F(2):	8(<i>g</i>)
F(3):	8(<i>g</i>)
F(4):	4(<i>c</i>)

Les premiers affinements avec agitation thermique isotrope par la méthode des moindres carrés en blocs diagonaux ont conduit à une valeur du coefficient de véracité :

$$R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o| = 0.15$$

L'affinement final, avec agitation thermique anisotrope et correction de la dispersion anormale, a été effectué avec un programme de moindres carrés à matrice complète. La valeur du coefficient de véracité est alors abaissée à $R = 0.091$.

Nous avons minimisé l'expression $\sum \omega(|F_o| - |F_c|)^2$ en prenant une pondération ω égale à 1 pour toutes les réflexions. Un facteur d'échelle général a été utilisé pendant l'affinement. Les valeurs finales des paramètres positionnels et thermiques sont résumées au Tableau II.¹

On peut observer que la qualité assez moyenne et la petitesse des cristaux ne permettaient pas d'espérer obtenir une valeur beaucoup plus faible du coefficient de véracité.

III. Description et Discussion de la Structure

Une projection cotée de la structure selon l'axe \bar{c} est représentée à la Fig. 2. Les distances interatomiques et les angles sont donnés au Tableau III.

Les atomes de fer occupent les positions particulières 2(*a*) et 4(*d*) (Figs. 3 et 4), et les atomes de fluor viennent se placer autour de l'axe selon un arrangement octaédrique, de manière à former des couches de formulation $(\text{Fe}_3\text{F}_{14})_n^{5n-}$.

La structure peut être décrite comme une superposition de couches d'octaédres fluorés de cotes $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$.

¹ Les auteurs tiennent les facteurs de structure observés et calculés à la disposition des demandeurs.

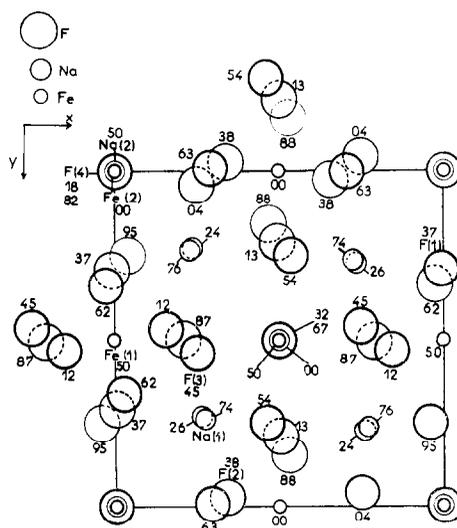


Fig. 2. Projection de la structure de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ sur le plan (001).

Ces couches sont formées elles-mêmes de chaînes d'octaédres à sommets communs entre lesquelles d'autres octaédres tiennent lieu de ponts. On peut différencier deux types d'octaédres : ceux qui mettent deux sommets en commun, et ceux qui en mettent quatre (Fig. 5).

Les atomes de sodium viennent s'insérer pour les quatre cinquièmes entre ces feuillets d'octaédres avec la coordinence sept, le dernier cinquième occupant les lacunes dans les feuillets avec la coordinence huit (Fig. 6).

L'analogie entre la structure de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ déterminée par Brosset (3) nous oblige à en faire une comparaison détaillée. Dans les deux réseaux nous retrouvons bien la même ossature donnée par les atomes de fer, les deux types d'octaédres fluorés mettant en commun soit deux, soit quatre sommets. Néanmoins, si dans le cas de la chiolite $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ les octaédres sont réguliers, ils apparaissent dans $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}$ assez déformés. En effet, quel que soit l'environnement octaédrique considéré du fer, nous ne pouvons plus parler véritablement de plan médian de l'octaèdre, car les quatre atomes de fluor le constituant sont placés deux par deux, soit légèrement au-dessus, soit légèrement en-dessous de ce plan. Les angles entre un atome de fer et deux atomes de fluor opposés sont de

TABLEAU III

DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES DANS Na₃Fe₃F₁₄ EN Å (± 0.006 Å) ET EN DEGRÉS ($\pm 0.05^\circ$)^a

Environnement fluoré de Fe(1)		Environnement fluoré de Fe(2)	
Fe(1)-F(1)	2.020	Fe(2)-F(3)	1.917
Fe(1)-F(2)	1.759	Fe(2)-F(4)	1.846
Fe(1)-F(3)	1.913		
Environnement fluoré de Na(1)		Environnement fluoré de Na(2)	
Na(1)-F(1) ₃	2.264	Na(1)-F(3) ₁	2.472
Na(1)-F(1) ₂	2.257	Na(1)-F(4) ₄	2.507
Na(1)-F(2) ₁	2.217	Na(1)-F(4) _{1'}	2.902
Na(1)-F(2) ₃	2.501		
Distance fluor-fluor dans les octaèdres			
F(1) ₆ -F(3) ₅	2.365	F(3) ₅ -F(1) _{5'}	2.744
F(1) ₆ -F(2) ₂	2.658	F(3) ₅ -F(3) ₂	2.372
F(1) ₆ -F(1) _{5'}	3.064	F(3) ₅ -F(3) ₁	3.153
F(2) ₂ -F(3) ₅	2.545	F(3) ₅ -F(4) ₄	2.967
F(2) ₂ -F(2) _{1'}	2.351	F(3) ₂ -F(4) ₄	2.316
F(3) ₅ -F(2) _{1'}	3.063		
Angles dans les octaèdres			
F(3) ₅ -Fe(2) ₂ -F(3) ₂	76.44	F(1) ₆ -Fe(1) ₄ -F(1) _{5'}	98.76
F(3) ₅ -Fe(2) ₂ -F(3) ₁	110.65	F(3) ₅ -Fe(1) ₄ -F(2) ₂	87.65
F(3) ₅ -Fe(2) ₂ -F(4) ₄	104.06	F(3) ₅ -Fe(1) ₄ -F(1) ₆	73.83
F(3) ₂ -Fe(2) ₂ -F(4) ₄	75.93	F(3) ₅ -Fe(1) ₄ -F(2) _{1'}	112.97
F(3) ₂ -Fe(2) ₂ -F(3) ₁	151.87	F(3) ₅ -Fe(1) ₄ -F(1) _{5'}	88.44
F(2) ₂ -Fe(1) ₄ -F(1) ₆	89.08	F(3) ₅ -Fe(1) ₄ -F(3) _{6'}	152.83
F(2) ₂ -Fe(1) ₄ -F(2) _{1'}	83.89	F(1) ₆ -Fe(1) ₄ -F(2) _{1'}	169.91

^a Les coordonnées des atomes avec un deuxième indice se déduisent de celles du Tableau II par les transformations suivantes: 1 x, y, z ; 1' $x, y-1, z$; 1'' $x, 1+y, z$; 2 $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$; 3 $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; 4 $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; 5 y, x, \bar{z} ; 6 $\bar{y} \bar{x} \bar{z}$.

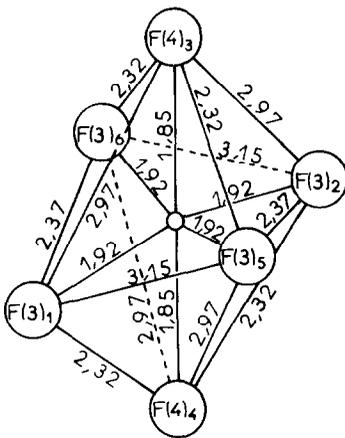


FIG. 3. Polyèdre de coordination de Fe(2) (distances en Å).

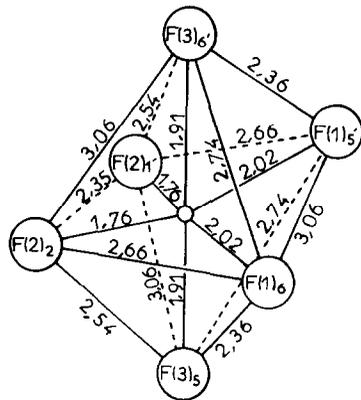
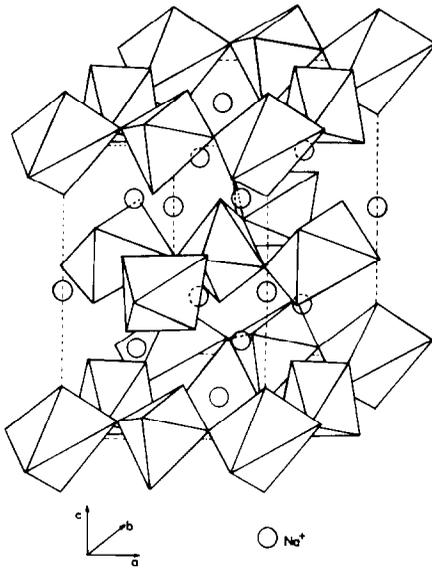


FIG. 4. Polyèdre de coordination de Fe(1) (distances en Å).

FIG. 5. Structure de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$.

152° ou de 170° au lieu de 180° dans la chiolite. De plus, dans l'octaèdre du fer en position 2(a) (Fig. 3) les distances médianes F–F sont égales deux à deux (3.153 et 2.372 \AA), formant ainsi un parallélogramme vrillé, alors que dans le cas du fer en position 4(d) (Fig. 4) les quatre atomes de fluor sont disposés selon une sorte de trapèze régulier, entraînant deux distances F–F égales à 2.658 \AA et deux autres de 3.064 et de 2.351 \AA .

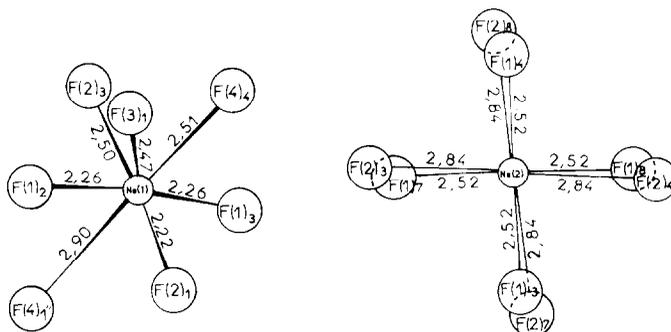
Toutes les distances Fe–F ou F–F sont en bon accord avec celles signalées dans la littérature pour les liaisons de type ionique. Les distances Na–F correspondent bien en

moyenne à une liaison ionique bien que trois d'entre elles apparaissent relativement courtes (2.257 , 2.264 , 2.217 \AA). Le même phénomène a été noté pour certaines distances Sr–F dans le cas de SrFeF_5 (9).

IV. Analyse des Données Obtenues par Spectroscopie Mössbauer

La Fig. 7 représente le spectre Mössbauer de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$ à 293°K . Les paramètres donnés au Tableau IV caractérisent l'ion ferrique à spin fort dans un environnement octaédrique déformé. Bien que les deux sites cristallographiques occupés par le fer possèdent une symétrie locale différente (Figs. 3 et 4), la valeur de l'éclatement quadrupolaire est très voisine pour les deux sites, puisque les raies du spectre à 293°K ne présentent aucun épaulement apparent ni élargissement notable.

Ce type de spectre est observé jusqu'à 77°K , température en-dessous de laquelle les interactions magnétiques hyperfines se combinent aux interactions quadrupolaires pour donner un spectre plus complexe. Il est intéressant de noter la différence entre cette température d'ordre magnétique et la température de Curie obtenue par mesures d'aimantation sur poudre qui est un peu plus forte (90°K) (1, 5, 6). Cette différence pourrait provenir du caractère bidimensionnel de la structure de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$. En effet, dans les fluorures à caractère bidimensionnel marqué, tels que RbFeF_4 et CsFeF_4 (10, 11) la température d'ordre mise en évidence par effet Mössbauer correspond à la température

FIG. 6. Polyèdres de coordination de Na(1) et Na(2) (distances en Å).

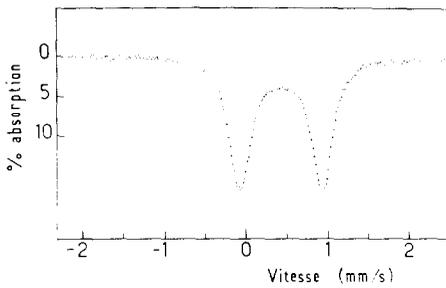


FIG. 7. Spectre Mössbauer de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$ à 293°K .

TABLEAU IV

PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$ À 293°K

δ (mm/s) ^a ± 0.005	Δ (mm/s) ^b ± 0.005	Γ (mm/s) ^c ± 0.01
0.424	0.987	0.32

^a δ : déplacement chimique relatif au milieu du spectre du fer élémentaire à 293°K .

^b Δ : interaction quadrupolaire.

^c Γ : largeur des raies à mi-hauteur.

d'ordre tridimensionnel, elle peut être inférieure de plusieurs dizaines de degrés à la température d'ordre bidimensionnel. On peut envisager une situation analogue pour $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$, l'ordre bidimensionnel s'établissant vers 90°K et l'ordre tridimensionnel à 77°K .

Le spectre à 4.2°K représenté à la Fig. 8 est constitué de deux structures Zeeman relatives aux deux sites cristallographiques $2(a)$ et $4(d)$ occupés par les atomes de fer dans le réseau. Les intensités des raies correspondantes de

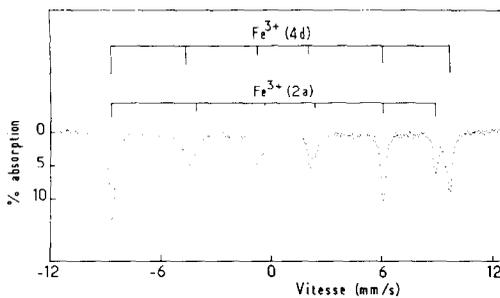


FIG. 8. Spectre Mössbauer de $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$ à 4.2°K .

TABLEAU V

PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $\text{Na}_5\text{Fe}_3\text{F}_{14}\gamma$ À 4.2°K

Site	δ (mm/s) ^a ± 0.02	H (kOe) ^b ± 5	Γ (mm/s) ^c ± 0.02
$4(d)$	0.57	565	0.33
$2(a)$	0.54	537	0.30

^a δ : déplacement chimique relatif au milieu du spectre du fer élémentaire à 293°K .

^b H : champ hyperfin calculé à partir de l'éclatement du niveau fondamental du noyau.

^c Γ : largeur à mi-hauteur de la raie située la plus à droite du sextuplet.

chaque spectre sont aux erreurs statistiques près dans le rapport 2, ce qui est en bon accord avec la structure cristallographique et permet d'attribuer le sextuplet le plus intense au fer situé en $4(d)$ et l'autre au fer qui se trouve en $2(a)$. Les paramètres correspondants sont donnés au Tableau V.

Le fait que le spectre à 4.2°K permette de distinguer les deux sites du fer, contrairement à ce qui est observé dans l'état paramagnétique, est lié d'une part aux valeurs différentes du champ hyperfin pour les deux sites et d'autre part à une orientation différente de l'axe principal \tilde{z} du gradient de champ électrique au niveau des deux sites par rapport à la direction du champ hyperfin parallèle à l'axe magnétique. La diffraction neutronique (12) a montré que l'axe magnétique coïncidait avec l'axe cristallographique \tilde{c} .

La superposition de certaines raies des deux sextuplets exclut une détermination précise de l'orientation des axes du gradient de champ électrique par rapport à l'axe magnétique. Cependant il est possible de reconstruire le sextuplet correspondant au site $2(a)$ avec une bonne précision en supposant l'axe principal \tilde{z} du gradient de champ électrique orienté parallèlement au champ hyperfin et par conséquent à l'axe cristallographique \tilde{c} . Cette remarque est en accord avec la distorsion de l'octaèdre fluoré qui entoure le site $2(a)$ (Fig. 3). Cet octaèdre est aplati suivant l'axe \tilde{c} (direction $\text{F}(4)_4\text{-F}(4)_3$ sur la Fig. 3), ce qui explique bien que la composante maximale du gradient de champ électrique soit orientée

suivant cet axe. Il ne nous a pas été possible de déterminer le paramètre d'asymétrie du gradient de champ électrique avec une précision significative. En ce qui concerne le site 4(*d*), nous avons pu seulement déduire de nos données spectroscopiques que la composante maximale du gradient de champ électrique n'était pas parallèle à l'axe \hat{c} .

Bibliographie

1. K. KNOX ET S. GELLER, *Phys. Rev.* **110**, 771 (1958).
2. K. KNOX, Brevet U.S. no. 2, **945**, 744 (1960).
3. C. BROSSET, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **238**, 201 (1938).
4. E. G. SPENCER, S. B. BERGER, R. C. LINARES, ET P. V. LENZO, *Phys. Rev. Letters* **10**, 236 (1963).
5. J. M. DANCE, Thèse de Doctorat es Sciences, Université de Bordeaux I (1974).
6. H. MCKINZIE, J. M. DANCE, A. TRESSAUD, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **7**, 673 (1972).
7. W. H. MCMASTER, N. KERR DEL GRANDE, J. H. MALLET, ET J. H. HUBBEL, N.B.S. Compilation of X-ray Cross Sections UCRL-50174, Sec. II, Rev. I (1969).
8. C. H. DAUBEN ET D. H. TEMPLETON, "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. III, p. 214. Kynoch Press, Birmingham (1962).
9. R. VON DER MÜHLL, F. DAUT, ET J. RAVEZ, *J. Solid State Chem.* **8**, 206 (1973).
10. M. EIBSCHÜTZ, H. J. GUGGENHEIM, ET L. HOLMES, *J. Appl. Phys.* **42**, 1485 (1971).
11. M. EIBSCHÜTZ, H. J. GUGGENHEIM, L. HOLMES, ET J. L. BERNSTEIN, *Solid State Commun.* **11**, 457 (1972).
12. M. WINTENBERGER, J. M. DANCE, ET A. TRESSAUD, *Solid State Commun.* **17**, 1355 (1975).