

Structure Cristalline de la Phase β - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$

S. ALÉONARD, J. C. GUITEL, ET M. T. ROUX

Laboratoire de Cristallographie, 166 X - 38042 Grenoble Cedex, France

Received September 6, 1977

Potassium erbium fluoride β - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ crystallizes in the monoclinic system, space group Cm , with the unit cell dimensions $a = 14.0888 \text{ \AA}$, $b = 8.1378 \text{ \AA}$, $c = 28.280 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 27'$ ($Z = 16$). Single-crystal diffraction data collected on an automatic four-circle diffractometer have been refined by full-matrix least-squares calculations to a weighted R' value of 0.083 (unweighted $R = 0.090$) for 2800 independent observed reflections. Just as KY_3F_{10} and β - $\text{KYb}_3\text{F}_{10}$, the structure of β - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ is characterized by the presence of $(\text{Ln}_6\text{F}_{32})^{14-}$ blocks. These groups correspond to the whole "vacant anionic cube surrounded by six filled anionic cubes," characteristic of the fluorite structure, with a rotation of 45° in their plane of the external faces of the filled cubes. Just as the two other compounds, these blocks are two dimensionally linked to form layers. Their complex sequence is compared to that observed in α - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$.

Introduction

Le composé $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ cristallise sous deux formes:

—une forme α , obtenue soit au-dessous de 920°C , soit au-dessus de 980°C et retenue par trempe à la température ordinaire. Elle est isotype de KY_3F_{10} étudié par Pierce et Hong (1) [maille cubique, de constante $a = 11.517(2) \text{ \AA}$, groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $Z = 8$],

—une forme β , obtenue entre 950 et 980°C , et également retenue par trempe à la température ordinaire.

Des monocristaux de cette phase ont pu être isolés après fusion du composé à environ 1100°C , suivie d'un refroidissement lent.

Précédemment (2), à β - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$, nous avons attribué une maille monoclinique, de constantes $a' = 14.088(2) \text{ \AA}$, $b' = 8.1378(8) \text{ \AA}$, $c' = 32.527(6) \text{ \AA}$, $\beta' = 125^\circ 9'$, renfermant seize unités formulaires, de groupe spatial $C2$, Cm ou $C2/m$. En fait, un examen approfondi des clichés de Weissenberg a montré qu'on pouvait aussi lui attribuer une maille monoclinique équivalente, de constantes $a = a'$, $b = b'$, $c = 28.280 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 27'$, de même volume

(3050 \AA^3) et de même groupe spatial $C2$, Cm , ou $C2/m$.

L'examen du réseau réciproque laissait prévoir pour β - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ une structure étroitement reliée à celle d'une fluorine cubique de constante $a_0 \cong 5.75 \text{ \AA}$, avec $a \cong a_0 \cdot 6^{1/2}$, $b \cong a_0 \cdot 2^{1/2}$, $c' \cong 4a_0 \cdot 2^{1/2}$, et $c \cong 2a_0 \cdot 6^{1/2}$.

Sur la fig. 1 reproduisant les projections sur le plan (010) des deux mailles monocliniques de β - $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$, sont indiquées les positions occupées par le calcium dans CaF_2 et attribuées aux cations Er et K (3). Or nous avons déjà indiqué (4) que le réseau cubique à faces centrées de KY_3F_{10} pouvait être décrit avec une maille hexagonale de constantes $a_{\text{hex}} = a_0 \cdot 2^{1/2} = 8.16 \text{ \AA}$ et $c_{\text{hex}} = 2a_0 \cdot 3^{1/2} \cong 20 \text{ \AA}$, et que sa structure correspondait à l'empilement, perpendiculairement à la direction c , de six plans cationiques de type fluorine, selon la séquence (abcabc). La direction c correspond à la rangée [111] de la fluorine.

Cet empilement, projeté sur le plan (010) de la maille orthohexagonale de KY_3F_{10} , de constantes $a_{\text{orth}} = a_{\text{hex}} \cdot 3^{1/2} = 14.13 \text{ \AA}$, $b_{\text{orth}} = b_{\text{hex}} = 8.16 \text{ \AA}$, $c_{\text{orth}} = c_{\text{hex}}$, est représenté sur la fig. 2.

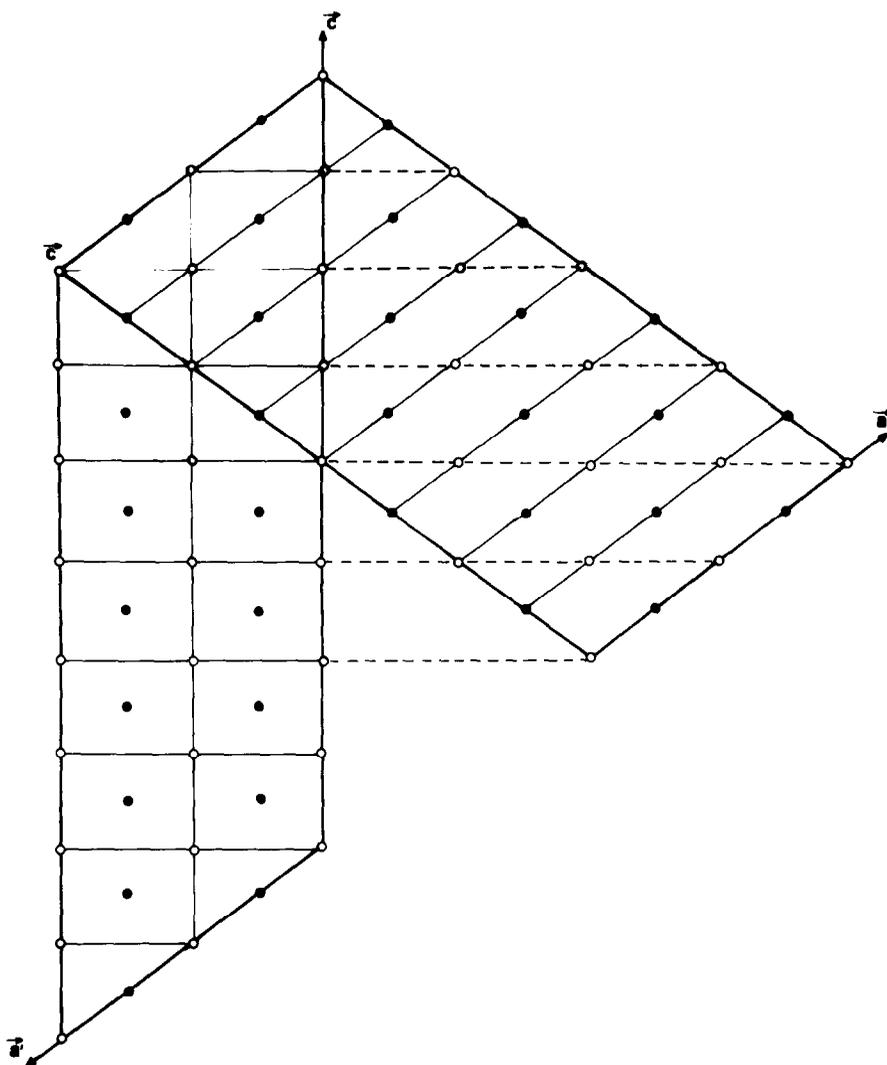


FIG. 1. Mailles monocliniques pouvant être attribuées à $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$: O, cations aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$; ●, cations aux cotes $\pm\frac{1}{4}$.

On s'aperçoit alors que les rangées $[101]$ et $[\frac{1}{2}01]$, de fortes densités cationiques, font respectivement avec l'axe a , les angles de 125° et 109° caractérisant les mailles monocliniques de $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$.

On peut donc prévoir que la structure de ce composé correspond à l'empilement, parallèlement à (001) , de huit plans cationiques de type fluorine dont il faut déterminer la séquence (cf. fig. 2).

Il y avait également tout lieu de penser que ces plans devaient se grouper deux à deux pour former des couches analogues à celles observées dans KY_3F_{10} et $\beta\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$. C'est ce que nous a confirmé l'étude structurale de $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$ faisant l'objet de cet article.

Conditions Expérimentales

Le cristal choisi se présentait sous forme

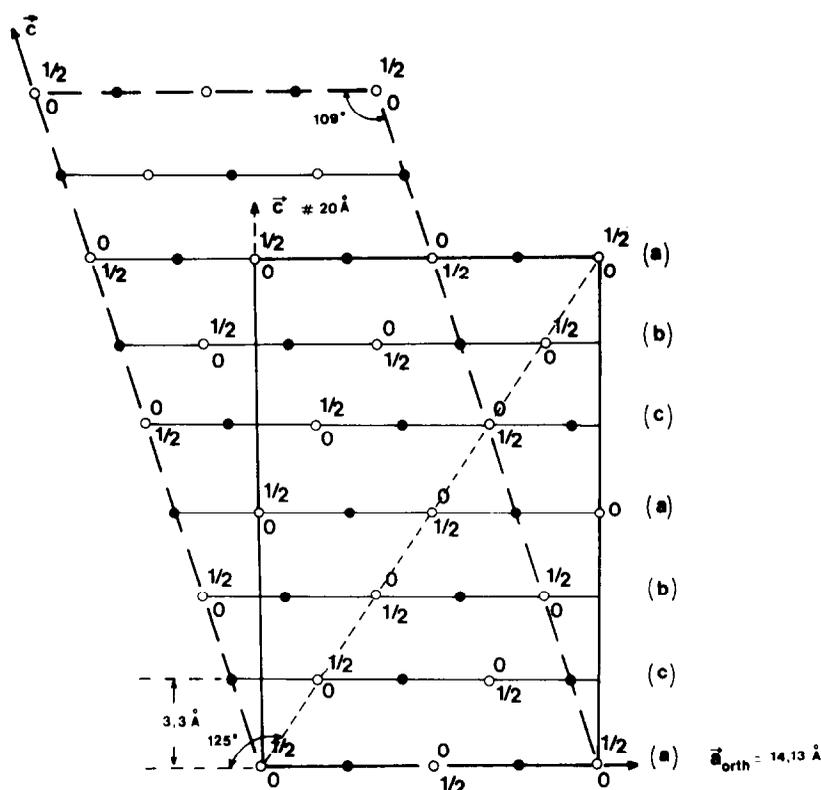


FIG. 2. Relation entre les mailles "orthohexagonale" de KY_3F_{10} et monoclinique de $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$: O, Er et K aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$; ●, Er aux cotes $\pm\frac{1}{4}$.

d'un petit prisme de $0.111 \times 0.111 \times 0.079$ mm de côtés.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent, avec monochromateur de graphite. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à 30° (θ). Toutes les raies hkl de la sphère d'Ewald ont été mesurées en balayage ω , à la vitesse de $0.02^\circ \text{ sec}^{-1}$, dans un domaine d'intégration de 1° . Le temps de mesure du fond continu, de part et d'autre de ce domaine, a été adapté à la force de la réflexion et n'ont été retenues que les intensités telles que $I_{\text{pic}} - 2 \cdot I_{\text{pic}}^{1/2} > I_{\text{fond continu}}$.

Bien que certainement non mâclé, le cristal ne s'est pas révélé d'excellente qualité: on notait parfois de fortes variations du fond

continu de part et d'autre de certaines réflexions et des variations d'intensité assez importantes ont été observées pour certaines réflexions équivalentes.

Après correction du fond continu et du facteur de Lorentz-Polarisation, et après élimination des raies nulles, sur les 8548 réflexions mesurées restaient 2904 réflexions indépendantes: à chacune d'elles a été attribuée la moyenne des intensités des réflexions équivalentes.

La valeur du coefficient d'absorption linéaire de $\text{KEr}_3\text{F}_{10}$ est $\mu = 164 \text{ cm}^{-1}$ à la longueur d'onde λ ($\text{AgK}\alpha$). En assimilant le cristal étudié à une sphère de même volume, donc de 0.060 mm de rayon, le facteur de transmission correspondant à $\mu R = 0.984$ ne varie que de 9.3% de sa valeur entre 0 et 30°

(θ): les intensités des raies de diffraction ont été cependant corrigées des effets d'absorption pour un cristal sphérique.

Résolution et Affinement de la Structure

La structure cristalline de β -K Er_3F_{10} a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion tabulés par Cromer et Waber (5) en ce qui concerne les ions F^- , K^+ , et Er^{3+} . Les effets de la dispersion anormale ont été corrigés pour les trois atomes de F, K, et Yb avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par Cromer et Liberman (6).

Sur les sections de Patterson réalisées perpendiculairement à l'axe \mathbf{b} , les pics forts sont tous observés aux cotes $w = 0, \pm \frac{1}{8}, \pm \frac{1}{4},$ et $\pm \frac{3}{8}$. Ceci confirmait la présence des atomes lourds dans huit plans (001), distants de $c \cos(\beta - 90^\circ)/8 = 3.33 \text{ \AA}$, comme dans les structures de type fluorine. De plus, les pics les plus intenses sont à la cote $w = 0$ et correspondent aux vecteurs Er-Er et Er-K caractérisant la position de ces ions dans les plans cationiques de type fluorine. Les coordonnées des autres pics forts des sections de Patterson observés aux cotes $w \neq 0$ font de plus entrevoir que la structure de β -K Er_3F_{10} , comme celles de KY_3F_{10} et β -K Yb_3F_{10} correspond à l'empilement de plans $a, b,$ et c : mais la superposition de nombreux vecteurs Er-Er, Er-K, et K-K ne permettait pas d'attribuer ces pics à des cations bien déterminés et, par suite, de définir, à priori, la séquence de ces plans dans la structure du composé.

Dès le départ, nous avons choisi le groupe non-centrosymétrique Cm . La position des six atomes d'erbium et des atomes de potassium dans les plans $a, b,$ ou c correspond respectivement:

— pour les atomes d'erbium, à un site 2(a): $[x0z; x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z]$ et à un site 4(b): $[xyz; xyz; x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z; x + \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z]$;

— pour les atomes de potassium, à un site 2(a).

Des trois groupes spatiaux possibles ($C2, Cm,$ et $C2/m$), Cm est le seul à rendre les différentes couches indépendantes entre elles.

Etant donné le fort pouvoir diffusant de l'erbium par rapport à celui du fluor, un positionnement correct des cations devait déjà conduire à un facteur de véracité faible.

Au départ, le plan cationique de cote $z = 0$ a été considéré comme un plan (a), c'est-à-dire qu'aux cations qu'il contient ont été attribuées les positions suivantes:

Er(1): site 2(a) avec $x = 0$ et $z = 0$;

Er(2): site 4(b) avec $x = y = \frac{1}{2}$ et $z = 0$;

K(1): site 2(a) avec $x = \frac{1}{2}, z = 0$;

et nous avons envisagé deux possibilités pour les plans de cotes $z = 0, \frac{1}{8},$ et $\frac{1}{4}$ à savoir qu'ils pouvaient s'empiler selon les séquences acb ou aca . Puis, en attribuant un coefficient de température isotrope $B = 1$ à tous les cations, nous avons suivi l'évolution du facteur de véracité en fonction des différentes superpositions possibles: les plans cationiques étaient introduits un à un, et chaque fois, la position des cations affinée par moindres carrés. De deux possibilités, n'était retenue que celle conduisant au facteur de véracité le plus faible. Ce dernier [$R = \sum |F_o - |F_c|| / \sum |F_o|$], de l'ordre de 0.45 au départ, a évolué rapidement vers 0.185 pour les deux séquences ($acbcabca$) et ($acabcaba$), d'ailleurs équivalentes.

Nous avons adopté la dernière. Des synthèses de Fourier-Différence ont alors permis de déterminer sans ambiguïté les coordonnées des 160 atomes de fluor de la structure, répartis sur 24 sites 2(a) et 28 sites 4(b).

Après rejet d'une centaine de raies pour lesquelles $F_o - F_c / \sigma > 5$ et en attribuant aux différents ions les facteurs de température isotropes moyens trouvés dans β -K Yb_3F_{10} , soit $B_{\text{Er}} = 0.5, B_{\text{K}} = 2,$ et $B_{\text{F}} = 0.8$, une première série d'affinements a conduit aux valeurs $R = 0.093$ et $R_w = 0.086$ [en utilisant, pour minimiser l'expression $\sum w |F_o - |F_c||^2$, la pondération déterminée selon Corfield *et al.*

TABLEAU I
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURE ISOTROPES

	Positions	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Er(1)	2(<i>a</i>)	0.0039	0	-0.0019	0.59(9)
Er(2)	4(<i>b</i>)	0.2451(7)	0.2405(7)	-0.0020(5)	0.36(5)
K(1)	2(<i>a</i>)	0.484(3)	0	-0.008(1)	3.4(7)
Er(3)	2(<i>a</i>)	0.3961(8)	0	0.1180(5)	0.37(9)
Er(4)	4(<i>b</i>)	0.1584(7)	0.2373(9)	0.1188(4)	0.62(7)
K(2)	2(<i>a</i>)	0.916(3)	0	0.126(1)	1.1(4)
Er(5)	2(<i>a</i>)	0.1602(7)	0	0.2491(4)	0.87(10)
Er(6)	4(<i>b</i>)	0.4095(7)	0.2603(7)	0.2488(4)	0.42(5)
K(3)	2(<i>a</i>)	0.655(3)	0	0.244(1)	3.4(9)
Er(7)	2(<i>a</i>)	0.9084(8)	0	0.3689(4)	0.54(8)
Er(8)	4(<i>b</i>)	0.1518(8)	0.2413(7)	0.3668(4)	0.60(7)
K(4)	2(<i>a</i>)	0.409(4)	0	0.370(1)	0.5(4)
Er(9)	2(<i>a</i>)	0.6498(7)	0	0.4984(4)	0.32(8)
Er(10)	4(<i>b</i>)	0.4112(8)	0.2375(8)	0.4968(4)	0.37(7)
K(5)	2(<i>a</i>)	0.155(3)	0	0.493(1)	3.1(8)
Er(11)	2(<i>a</i>)	0.4179(7)	0	0.6191(5)	0.16(8)
Er(12)	4(<i>b</i>)	0.1500(8)	0.2581(7)	0.6188(4)	0.40(5)
K(6)	2(<i>a</i>)	0.903(3)	0	0.613(1)	1.1(4)
Er(13)	2(<i>a</i>)	0.1634(8)	0	0.7483(5)	0.42(9)
Er(14)	4(<i>b</i>)	0.4051(7)	0.2406(8)	0.7486(4)	0.40(6)
K(7)	2(<i>a</i>)	0.662(3)	0	0.749(1)	3.1(9)
Er(15)	2(<i>a</i>)	0.5713(4)	0	0.8680(2)	0.27(8)
Er(16)	4(<i>b</i>)	0.3319(7)	0.2396(7)	0.8682(4)	0.47(5)
K(8)	2(<i>a</i>)	0.072(3)	0	0.869(1)	0.8(3)
F(1)	4(<i>b</i>)	0.109(3)	0.154(6)	0.182(2)	0.8(6)
F(2)	4(<i>b</i>)	0.275(4)	0.340(7)	0.185(2)	1.0(6)
F(3)	4(<i>b</i>)	0.438(3)	0.166(7)	0.183(2)	0.8(6)
F(4)	4(<i>b</i>)	0.126(4)	0.338(7)	0.432(2)	0.1(5)
F(5)	4(<i>b</i>)	0.286(7)	0.168(5)	0.431(3)	0.7(5)
F(6)	4(<i>b</i>)	0.460(4)	0.322(7)	0.434(2)	0.7(6)
F(7)	4(<i>b</i>)	0.100(3)	0.161(6)	0.681(2)	0.9(6)
F(8)	4(<i>b</i>)	0.272(4)	0.330(7)	0.684(2)	1.0(7)
F(9)	4(<i>b</i>)	0.437(4)	0.167(7)	0.681(2)	1.1(7)
F(10)	4(<i>b</i>)	0.129(4)	0.333(7)	0.935(2)	0.6(6)
F(11)	4(<i>b</i>)	0.297(4)	0.176(5)	0.936(3)	0.7(5)
F(12)	4(<i>b</i>)	0.462(4)	0.324(7)	0.934(2)	0.2(5)
F(13)	2(<i>a</i>)	0.695(5)	0	0.586(3)	0.2(6)
F(14)	4(<i>b</i>)	0.471(4)	0.229(6)	0.585(2)	0.5(8)
F(15)	2(<i>a</i>)	0.252(4)	0	0.837(2)	0.6(6)
F(16)	4(<i>b</i>)	0.456(4)	0.222(8)	0.833(2)	0.5(5)
F(17)	2(<i>a</i>)	0.373(4)	0	0.538(2)	0.9(7)
F(18)	4(<i>b</i>)	0.087(4)	0.279(7)	0.534(2)	0.3(4)
F(19)	2(<i>a</i>)	0.496(5)	0	0.778(2)	0.2(7)
F(20)	4(<i>b</i>)	0.275(4)	0.218(7)	0.779(2)	1.2(7)
F(21)	2(<i>a</i>)	0.347(4)	0	0.034(2)	1.4(8)
F(22)	4(<i>b</i>)	0.101(4)	0.227(8)	0.028(2)	1.1(7)
F(23)	2(<i>a</i>)	0.063(5)	0	0.081(2)	1.2(9)
F(24)	4(<i>b</i>)	0.299(4)	0.230(7)	0.087(2)	0.5(6)
F(25)	2(<i>a</i>)	0.854(5)	0	0.281(3)	0.3(6)
F(26)	4(<i>b</i>)	0.086(4)	0.213(6)	0.278(2)	1.4(7)

TABLEAU I—suite

	Positions	x	y	z	B(Å ²)
F(27)	2(a)	0.721(4)	0	0.021(2)	0.2(5)
F(28)	4(b)	0.394(3)	0.341(5)	0.019(1)	0.2(4)
F(29)	2(a)	0.666(5)	0	0.102(3)	0.8(8)
F(30)	4(b)	0.008(3)	0.331(5)	0.098(1)	0.1(3)
F(31)	2(a)	0.261(5)	0	0.144(3)	0.4(4)
F(32)	2(a)	-0.034(4)	0	0.219(2)	0.8(7)
F(33)	2(a)	0.468(4)	0	0.267(2)	0.9(7)
F(34)	4(b)	0.267(3)	0.166(5)	0.259(2)	1.8(7)
F(35)	2(a)	0.630(4)	0	0.359(2)	0.8(7)
F(36)	4(b)	0.291(3)	0.312(5)	0.355(2)	0.6(4)
F(37)	2(a)	0.469(5)	0	0.480(2)	0.7(7)
F(38)	2(a)	0.125(4)	0	0.596(2)	0.3(6)
F(39)	4(b)	0.273(3)	0.169(5)	0.597(2)	0.2(3)
F(40)	2(a)	0.957(4)	0	0.525(2)	1.0(7)
F(41)	4(b)	0.289(3)	0.350(5)	0.518(2)	0.6(4)
F(42)	2(a)	0.815(4)	0	0.848(2)	0.9(7)
F(43)	4(b)	0.167(3)	0.329(5)	0.863(1)	1.4(5)
F(44)	2(a)	0.421(6)	0	0.895(3)	0.1(7)
F(45)	2(a)	0.890(5)	0	0.768(3)	0.7(9)
F(46)	4(b)	0.066(3)	0.162(5)	0.756(1)	1.2(5)
F(47)	2(a)	0.568(4)	0	0.639(2)	0.6(7)
F(48)	2(a)	0.206(4)	0	0.344(2)	0.7(7)
F(49)	4(b)	0.478(4)	0.275(7)	0.342(2)	1.0(6)
F(50)	2(a)	0.094(5)	0	0.402(2)	1.2(8)
F(51)	2(a)	0.133(6)	0	0.976(4)	1.1(8)
F(52)	2(a)	0.312(5)	0	0.726(3)	1.5(9)

(7)]. Le déblocage des facteurs de température isotropes n'a qu'assez peu amélioré ces valeurs [$R = 0.090$ et $R_w = 0.083$].

Le nombre de réflexions mesurées était insuffisant pour pouvoir attribuer des facteurs de température anisotropes à tous les ions. Une dernière série d'affinements en n'attribuant ces facteurs qu'aux ions Er n'a toutefois pu être retenue: elle ne permettait pas de définir d'ellipsoïdes de vibration, ce qui doit vraisemblablement être attribué à la mauvaise qualité du cristal. Des cartes de Fourier-Différence effectuées en fin d'affinement laissent effectivement apparaître de légers pics dans les plans cationiques au voisinage des atomes de terres rares. Ceci doit certainement correspondre à l'existence de défauts d'empilement, se manifestant d'ailleurs par des traînées sur les diagrammes de Weissenberg.

Les paramètres des positions atomiques et

les facteurs de température isotropes sont consignés dans le Tableau I. Dans le Tableau II, sont indiqués les distances et les angles des principales liaisons dans la "couche 2" formée par la superposition des plans *a* et *b*.¹

Description de la Structure

L'affinement a confirmé que la structure de $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$ était caractérisée, comme celles de

¹ See NAPS document No. 03180 for 36 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017. Remit in advance for each NAPS Accession number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering, however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°) DANS LA "COUCHE 2" DE β -K Er_3F_{10}

Environnement des atomes d'erbium	
Er(5)-F(1): 2.18(5) ($\times 2$)	Er(6)-F(2): 2.24(5)
Er(5)-F(34): 2.08(4) ($\times 2$)	Er(6)-F(3): 2.18(6)
	Er(6)-F(33): 2.27(2)
	Er(6)-F(34): 2.26(5)
Er(5)-F(26): 2.32(6) ($\times 2$)	Er(6)-F(25): 2.39(5)
Er(5)-F(48): 2.54(6)	Er(6)-F(26): 2.37(6)
Er(5)-F(32): 2.58(6)	Er(6)-F(32): 2.37(4)
	Er(6)-F(49): 2.49(5)
F(1)-F(1): 2.51(10)	F(2)-F(3): 2.72(8)
F(1)-F(34): 2.54(5) ($\times 2$)	F(2)-F(34): 2.56(7)
F(34)-F(34): 2.71(8)	F(3)-F(33): 2.65(8)
	F(33)-F(34): 3.09(7)
	F(25)-F(32): 2.73(11)
F(26)-F(32): 2.61(6) ($\times 2$)	F(25)-F(49): 2.72(7)
F(26)-F(48): 2.69(6) ($\times 2$)	F(26)-F(32): 2.61(6)
	F(26)-F(49): 2.73(9)
	F(25)-F(34): 2.96(5)
F(34)-F(48): 3.13(8) ($\times 2$)	F(3)-F(26): 2.98(7)
F(1)-F(26): 2.88(9) ($\times 2$)	F(34)-F(49): 3.25(6)
F(1)-F(32): 2.84(9) ($\times 2$)	F(33)-F(49): 3.06(7)
F(26)-F(34): 2.81(8) ($\times 2$)	F(2)-F(25): 2.88(8)
	F(2)-F(32): 2.86(7)
	F(3)-F(32): 2.88(6)
	F(26)-F(33): 2.82(6)
	F(2)-F(3)-F(33): 97(2)
F(1)-F(34)-F(34): 88(2)	F(2)-F(34)-F(33): 91(2)
F(1)-F(1)-F(34): 92(2)	F(3)-F(2)-F(34): 90(2)
	F(3)-F(33)-F(34): 81(2)
	F(25)-F(49)-F(26): 87(2)
F(26)-F(48)-F(26): 81(2)	F(25)-F(32)-F(26): 89(2)
F(32)-F(26)-F(48): 98(2)	F(32)-F(26)-F(49): 94(2)
	F(32)-F(25)-F(49): 91(2)
	F(49)-F(34)-F(25): 52(2)
F(26)-F(1)-F(32): 54(2) ($\times 2$)	F(49)-F(33)-F(26): 55(2)
F(26)-F(34)-F(48): 54(2) ($\times 2$)	F(32)-F(3)-F(26): 53(2)
	F(25)-F(2)-F(32): 57(2)
F(1)-F(32)-F(1): 52(1)	F(2)-F(32)-F(3): 57(2)
F(34)-F(26)-F(1): 53(2) ($\times 2$)	F(3)-F(26)-F(33): 54(2)
F(34)-F(48)-F(34): 51(1)	F(33)-F(49)-F(34): 58(1)
	F(34)-F(25)-F(2): 52(2)

TABLEAU I—*suite*

Er(7)–F(36): 2.18(5) (×2)	Er(8)–F(4): 2.16(6)
Er(7)–F(6): 2.27(5) (×2)	Er(8)–F(5): 2.23(7)
	Er(8)–F(35): 2.13(10)
	Er(8)–F(36): 2.19(5)
Er(7)–F(25): 2.35(8)	Er(8)–F(26): 2.37(6)
Er(7)–F(49): 2.32(6) (×2)	Er(8)–F(48): 2.28(4)
Er(7)–F(50): 2.47(6)	Er(8)–F(49): 2.32(5)
	Er(8)–F(50): 2.46(4)
F(36)–F(36): 3.05(9)	F(4)–F(5): 2.66(10)
F(6)–F(6): 2.90(11)	F(4)–F(35): 2.47(8)
F(6)–F(36): 2.68(6) (×2)	F(5)–F(36): 2.49(9)
	F(35)–F(36): 2.78(7)
F(25)–F(49): 2.72(7) (×2)	F(26)–F(48): 2.69(6)
F(49)–F(50): 2.65(6) (×2)	F(26)–F(49): 2.73(9)
	F(48)–F(50): 2.63(10)
	F(49)–F(50): 2.65(6)
F(6)–F(49): 2.72(8) (×2)	F(4)–F(50): 2.87(6)
F(6)–F(50): 2.76(9) (×2)	F(4)–F(49): 2.86(6)
F(25)–F(36): 2.95(9) (×2)	F(5)–F(48): 2.72(8)
F(36)–F(49): 2.78(8) (×2)	F(5)–F(50): 2.91(10)
	F(26)–F(35): 3.18(7)
	F(26)–F(36): 3.08(6)
	F(35)–F(49): 3.03(7)
	F(36)–F(48): 2.79(5)
F(6)–F(6)–F(36): 92(2)	F(4)–F(5)–F(36): 92(3)
F(6)–F(36)–F(36): 88(2)	F(4)–F(35)–F(36): 90(2)
	F(5)–F(4)–F(35): 90(2)
	F(5)–F(36)–F(35): 87(2)
F(25)–F(49)–F(50): 94(2)	F(49)–F(50)–F(48): 89(2)
F(49)–F(50)–F(49): 87(2)	F(50)–F(48)–F(26): 93(2)
	F(48)–F(26)–F(49): 86(2)
	F(26)–F(49)–F(50): 92(2)
F(36)–F(25)–F(36): 62(2)	F(35)–F(26)–F(36): 53(1)
F(36)–F(49)–F(6): 58(2) (×2)	F(5)–F(48)–F(36): 54(2)
F(6)–F(50)–F(6): 63(2)	F(4)–F(50)–F(5): 55(2)
	F(35)–F(49)–F(4): 50(2)
F(49)–F(6)–F(50): 58(2) (×2)	F(49)–F(35)–F(26): 52(2)
F(49)–F(36)–F(25): 56(2) (×2)	F(26)–F(36)–F(48): 54(2)
	F(50)–F(5)–F(48): 56(2)
	F(49)–F(4)–F(50): 55(2)

TABLEAU I—suite

Environnement des atomes de potassium			
K(3)—F(25): 2.65(7)	} moyenne 2.77	K(4)—F(48): 2.71(8)	} moyenne 2.67
K(3)—F(26): 2.83(6) (×2)		K(4)—F(49): 2.66(6) (×2)	
K(3)—F(33): 2.95(8)	} moyenne 3.21	K(4)—F(33): 3.28(9)	} moyenne 3.19
K(3)—F(34): 3.10(4) (×2)		K(4)—F(34): 3.40(5) (×2)	
K(3)—F(35): 3.41(7)		K(4)—F(35): 3.24(9)	
K(3)—F(36): 3.45(5) (×2)		K(4)—F(36): 2.99(5) (×2)	
K(3)—F(1): 3.25(5) (×2)		K(4)—F(4): 3.26(7) (×2)	
K(3)—F(2): 3.03(7) (×2)		K(4)—F(5): 3.14(11) (×2)	
K(3)—F(3): 3.26(5) (×2)		K(4)—F(6): 3.13(6) (×2)	

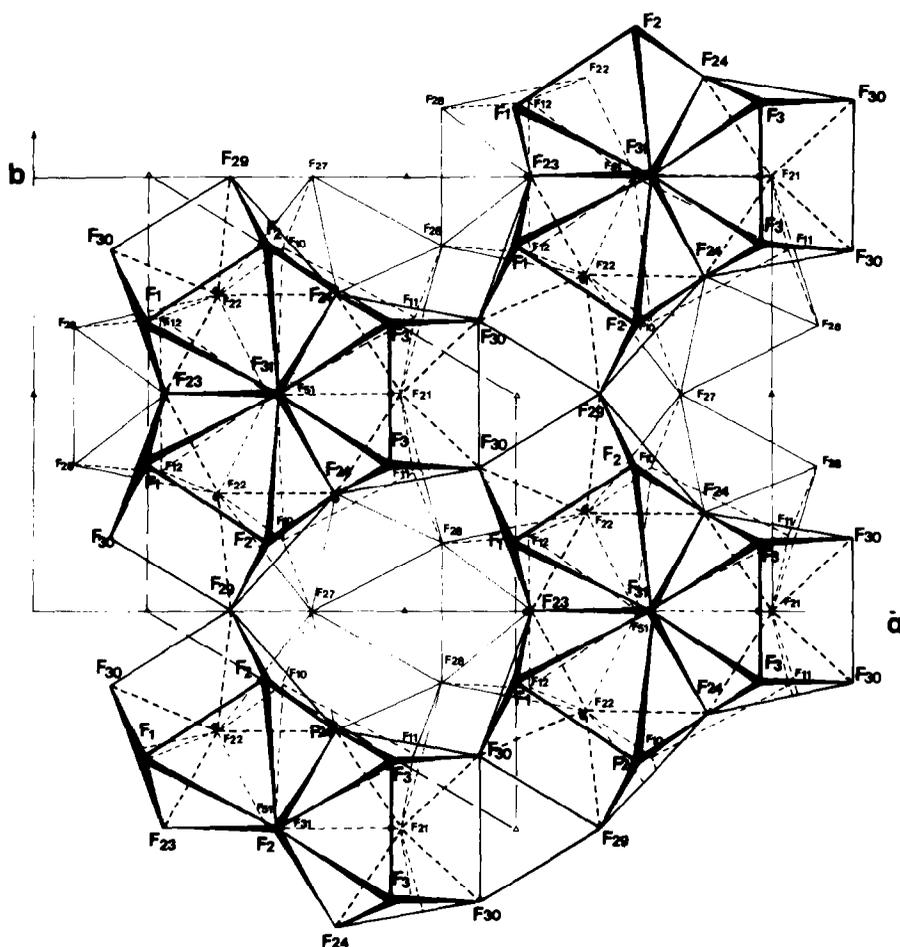


FIG. 3. Projection (001) de la couche 1 de β -K₂Er₃F₁₀ correspondant au couplage des plans *a* et *c*: Δ , O, K et Er dans le plan *a*; \blacktriangle , \bullet , K et Er dans le plan *c*; —, maille hexagonale.

KY_3F_{10} et $\beta-KYb_3F_{10}$, par un empilement de plans cationiques a , b , et c de type fluorine qui se groupent deux à deux pour former quatre couches d'épaisseur $\cong 6.6 \text{ \AA}$.

Les projections, selon la direction perpendiculaire au plan (001), des couches 1 et 2, sont représentées sur les figs. 3 et 4.²

La terre rare, qu'elle soit dans un site 2(a) ou dans un site 4(b), possède le même environnement d'antiprisme quadratique

² Les projections des deux autres couches ont été déposées et peuvent être communiquées sur demande.

d'Archimède que celui observé dans KY_3F_{10} et $\beta-KYb_3F_{10}$. Là encore, les huit atomes de fluor entourant la terre rare se répartissent sur deux plans sensiblement parallèles. Mais les "carrés" formés par quatre atomes de fluor sont assez déformés: les angles varient entre 87 et 92° et les côtés diffèrent parfois de plus de 0.10 \AA , tout en restant inférieurs aux huit autres distances F-F. Les valeurs des angles formés en joignant le sommet d'un carré aux deux sommets correspondants de l'autre, comprises en moyenne entre 49 et 58° , sont

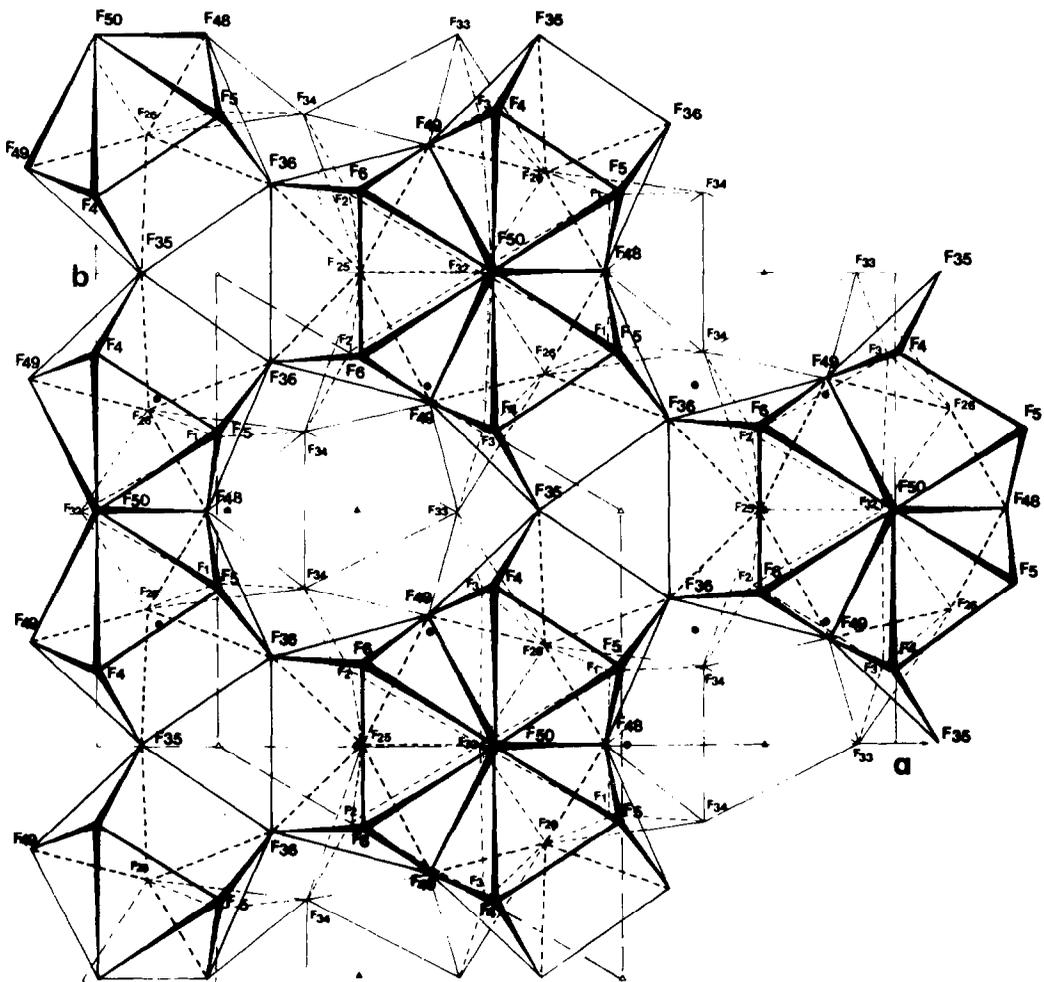


FIG. 4. Projection (001) de la couche 2 de $\beta-KEr_3F_{10}$, correspondant au couplage des plans a et b : Δ , \circ , K et Er dans le plan a ; \blacktriangle , \bullet , K et Er dans le plan b ; —, maille hexagonale.

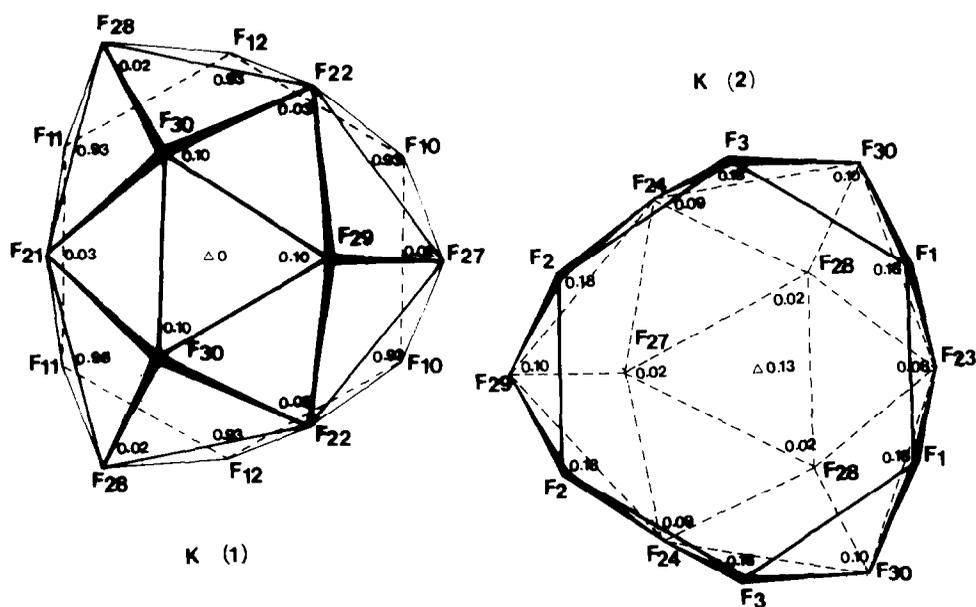


FIG. 5. Polyèdres entourant les atomes de potassium.

bien caractéristiques d'une rotation d'environ 45° d'un des "carrés" par rapport à l'autre.

Les distances Er-F sont comprises en moyenne entre 2.13 et 2.44 Å.

Comme dans les structures précédentes, chaque antiprisme partage deux côtés avec ceux de deux voisins situés dans le même plan cationique pour former des groupements $(\text{Er}_3\text{F}_{19})^{10-}$. Le couplage de deux de ces groupements appartenant à deux plans cationi-

ques différents, par la mise en commun de six de leurs côtés, conduit à l'obtention de groupements $(\text{Er}_6\text{F}_{32})^{14-}$.

Comme nous l'avons déjà indiqué (4), ces groupements correspondent au motif "cube anionique vide entouré de six cubes anioniques pleins" caractérisant la structure fluorine, les faces extérieures des cubes pleins ayant tourné de 45° dans leur plan.

Les couches sont formées par la mise en commun de douze sommets libres de ces

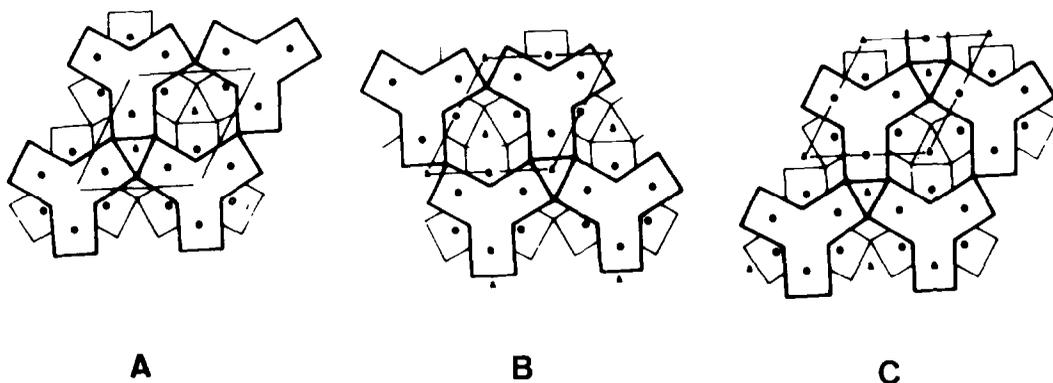


FIG. 6. Composé KY_3F_{10} . Succession des "couches" dont l'empilement parallèlement à (001), décrit la maille hexagonale: Δ , atomes de K; \circ , atomes de Er.

groupements avec ceux de six groupements voisins. Cet enchaînement délimite des cavités dans lesquelles se logent les ions K. Ceux-ci sont au centre de polyèdres complexes formés par trois fluors à une distance moyenne de 2.75 Å et douze autres à une distance moyenne de 3.20 Å. Deux de ces environnements sont représentés sur la fig. 5.

Les couches sont reliées entre elles:

—d'une part, par les groupements $(Er_6F_{32})^{14-}$ qui mettent en commun six de leurs sommets avec ceux de trois groupements appartenant à la couche supérieure et six autres avec ceux de trois groupements appartenant à la couche inférieure.

—d'autre part, par les polyèdres de potassium. Ceux-ci sont de deux sortes:

- les uns [ceux environnant K(1), K(3),

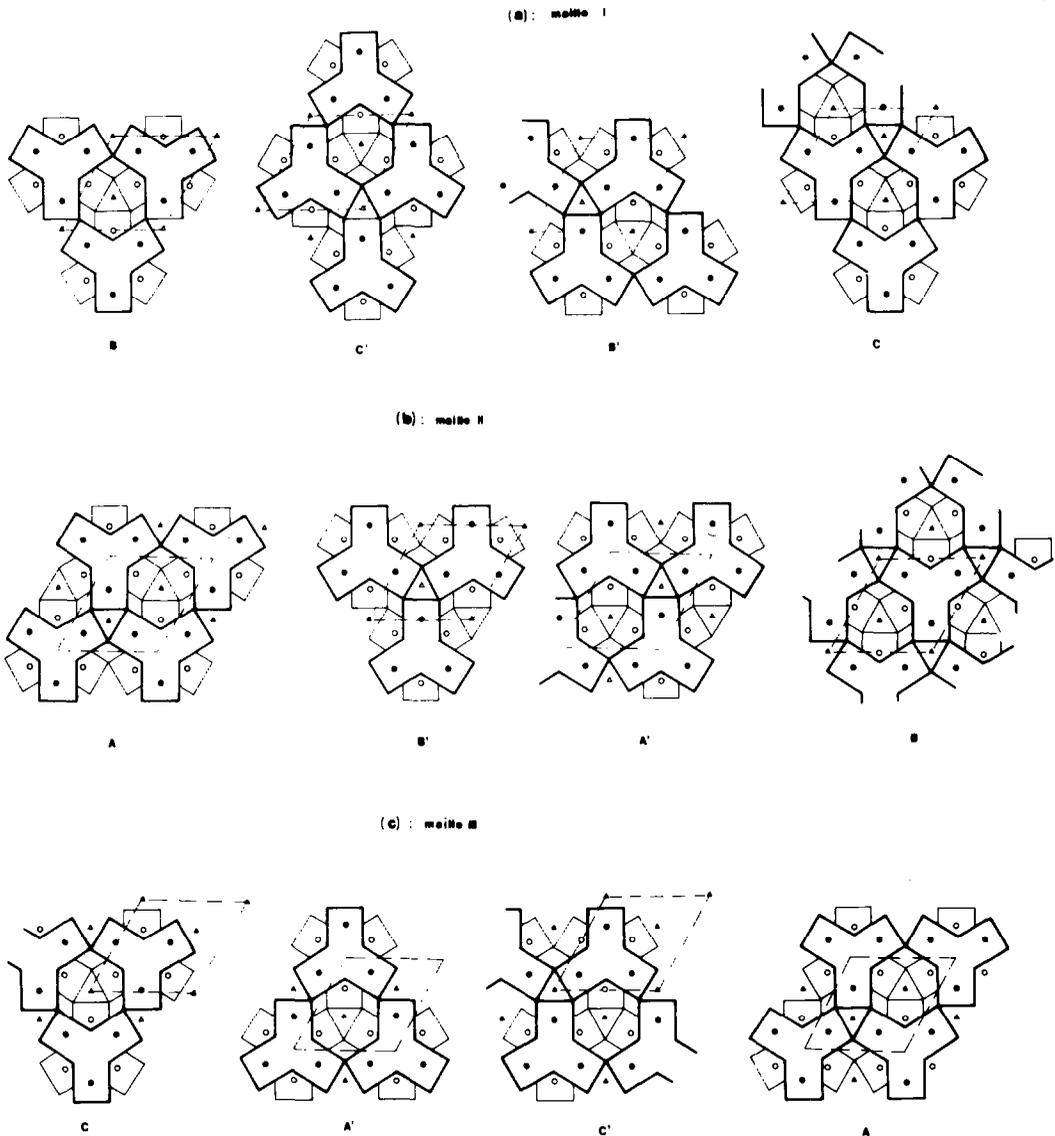


FIG. 7. Composé $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$. Succession des "couches" dont l'empilement, parallèlement à (001), décrit la structure: (a) dans la maille I, correspondant à la séquence (acabcaba); (b) dans la maille II, correspondant à la séquence (cbcabca); (c) dans la maille III, correspondant à la séquence (babcbcb).

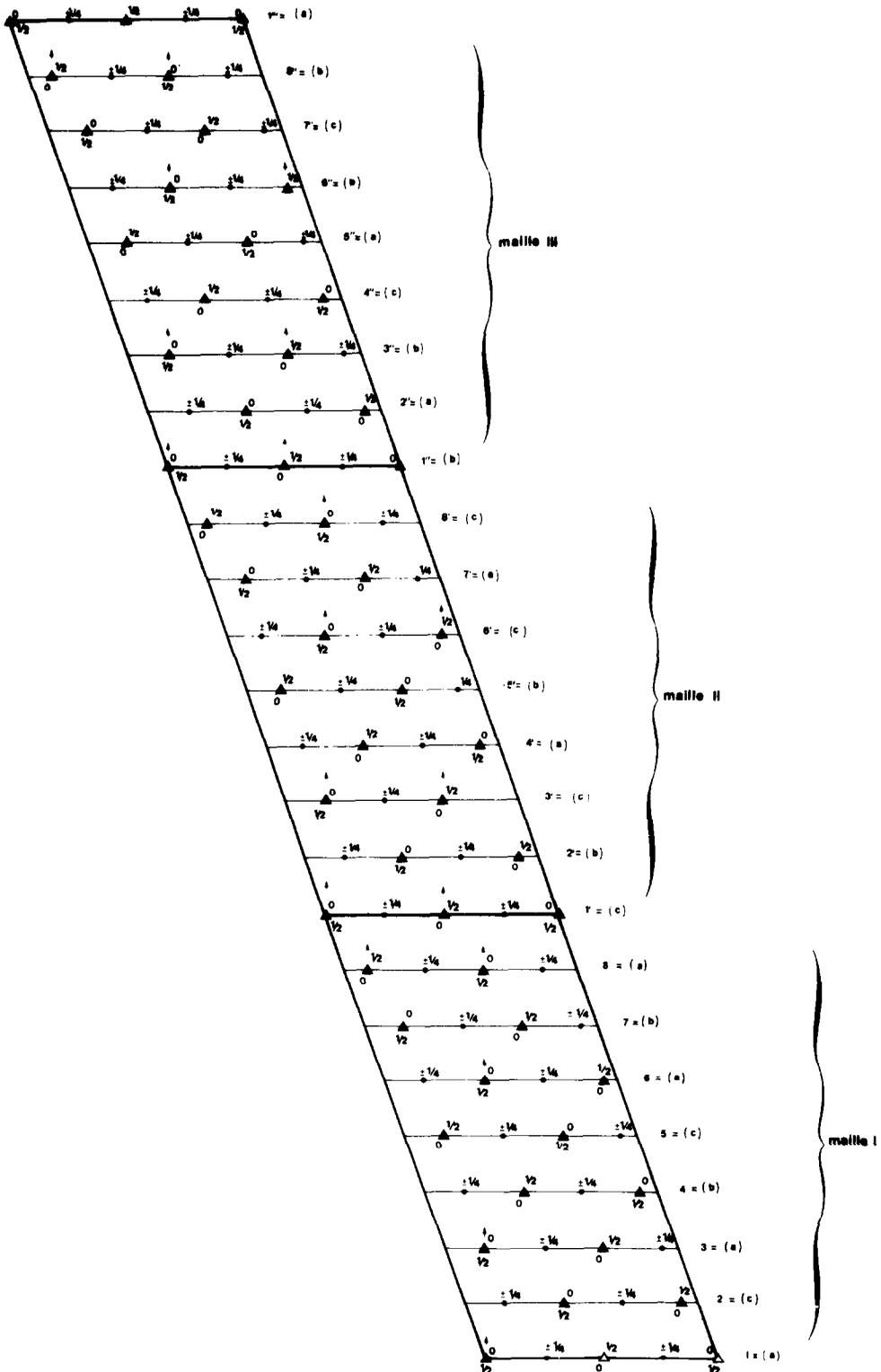


FIG. 8. Empilement des 24 plans cationiques décrivant la structure de $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$: $\triangle^0_{1/2}$, Er à la cote 0, K à la cote $\frac{1}{2}$; $\triangle^{1/2}_0$, Er à la cote $\frac{1}{2}$, K à la cote 0; \bullet , atomes de Er aux cotes $\pm\frac{1}{2}$; \uparrow , "canaux de potassium."

K(6), et K(8)] partagent trois de leurs faces triangulaires avec celles de trois groupements Er_6F_{32} appartenant à la même couche et six sommets avec ceux de trois autres groupements appartenant à la couche inférieure,

• les autres [ceux environnant K(2), K(4), K(5), et K(7)] partagent également trois de leurs faces triangulaires avec celles de trois groupements Er_6F_{32} appartenant à la même couche, mais six côtés avec ceux d'un groupement Er_6F_{32} situé dans la couche supérieure.

Une telle structure comporte des "canaux" perpendiculaires au plan (001), à raison de deux par maille, dans lesquels se logent les quatre premiers atomes de potassium. Par contre, dans la même direction, les polyèdres entourant les deux atomes K(2) et K(5) d'une part, K(4) et K(7) d'autre part, sont séparés par un groupement $(\text{Er}_6\text{F}_{32})^{14-}$.

L'examen des figs. 3 et 4 montre que chacune des couches possède une symétrie hexagonale et pourrait se décrire avec une maille plane de même constante $a = 8.13 \text{ \AA}$ que celles de $\beta\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$ et KY_3F_{10} . Pour la séquence (acabcaba), les "mailles hexagonales" des quatre couches sont reproduites sur la fig. 7a, où les groupements $(\text{Er}_6\text{F}_{32})^{14-}$ ont été schématisés par leur contour extérieur. Une comparaison avec les couches A, B, et C constituant la structure de KY_3F_{10} et rappelées sur la fig. 6, montre que $\beta\text{-KER}_3\text{F}_{10}$ est décrit par l'empilement des quatre couches $BC'B'C$, C' et B' correspondant à l'image de C et B dans un miroir parallèle aux couches.

La fig. 8 révèle que la structure de $\beta\text{-KER}_3\text{F}_{10}$ est décrite en fait par l'empilement de

24 plans cationiques selon la séquence



correspondant à la superposition perpendiculairement à ces plans, de trois mailles élémentaires. Ces dernières, monocliniques, n'en contiennent que huit car l'angle β de 109° fait exactement correspondre aux plans abc de la première maille, les plans cab de la deuxième et bca de la troisième.

Les couches formées par le couplage deux à deux de ces plans cationiques se succèdent alors selon la séquence $AB'A'B$ dans la maille II (fig. 7b) et la séquence $CA'C'A$ dans la maille III (fig. 7c).

Dans cet empilement, les "canaux de potassium" sont rompus à la jonction de chaque maille.

Il est à noter qu'une telle structure est bien susceptible de présenter des défauts d'empilement, comme déjà inféré dans le texte.

References

1. J. W. PIERCE ET Y. P. HONG, in "Proc. Tenth Rare-Earth Res. Conf.," p. 527 (1973).
2. S. ALÉONARD, M. LABEAU, Y. LE FUR, ET M. F. GORIUS, *Mater. Res. Bull.* **8**, 605 (1973).
3. M. LABEAU, Y. LE FUR, ET S. ALÉONARD, *J. Solid State Chem.* **10** (2), 282 (1974).
4. S. ALÉONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR, ET M. T. ROUX, *Acta Crystallogr. B* **32**, 3227 (1976).
5. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
6. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53** (5), 1891 (1970).
7. W. R. CORFIELD, R. J. DOEDENS, ET J. A. IBERS, *Inorg. Chem.* **6**, 197 (1967).