

## Sur quelques oxyfluorures mixtes inédits de zirconium et d'uranium tétravalents

RENEE PAPIERNIK, BERNARD GAUDREAU, ET BERNARD FRIT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, U.E.R. des Sciences, Université de Limoges, 123, rue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France*

Received October 11, 1977; in revised form, December 19, 1977

L'action de  $UF_4$  sur  $ZrO_2$  a permis de mettre en évidence, outre une phase zircone baddeleyite "dopée" par des traces de  $UF_4$ , une phase  $MX_{3,3}$  et une série de microphases  $MX_{3-y}$  de symétrie orthorhombique. La phase  $MX_{3,3}$  semble avoir une structure de type  $SmZrF_7$ . L'étude par diffraction  $X$  et microscopie électronique, de la série de microphases  $MX_{3-y}$ , révèle l'existence systématique d'un sous-réseau  $UO_3$   $\alpha$  déficitaire en anions. Un modèle structural s'appuyant sur le principe de "maillage chimique" est proposé. Il conduit à une série  $M_{3n-4}X_{8n-10}$  ( $n$  pair  $\geq 4$ ) dont les seuls termes simples isolés sont ( $n \rightarrow \infty$ ) et ( $n = 10$ ). Toutes les autres phases mises en évidence résultent vraisemblablement de l'intercroissance ordonnée, monodimensionnelle des termes simples successifs  $n = 6, 8, 10, 12, \dots$

By action of  $UF_4$  over  $ZrO_2$ , the authors have been able to synthesize the  $MX_{3,3}$  phase, a series of  $MX_{3-y}$  microphases and a baddeleyite-type zirconia doped with traces of  $UF_4$ . The  $MX_{3,3}$  phase seems to have a  $SmZrF_7$ -type structure. X-Ray and electron diffraction patterns are systematically characteristic of an anion-deficient,  $\alpha$   $UO_3$ -type subcell. A structural model, based on the chemical twinning principle is proposed. It leads to a series of closely related phases with general formula  $M_{3n-4}X_{8n-10}$  ( $n$  even and  $\geq 4$ ). Only ( $n \rightarrow \infty$ ) and ( $n = 10$ ) simple terms have been isolated. All the other phases can be accounted for on the basis of one-dimensional ordered intergrowth of successive basic numbers  $n = 6, 8, 10, 12, \dots$

Il n'a jamais, à notre connaissance, été obtenu d'oxyfluorures d'uranium tétravalent par action directe de l'oxyde  $UO_2$  sur le fluorure  $UF_4$ . Par contre, un certain nombre d'oxyfluorures mixtes d'uranium et d'un autre élément tétravalent ont été mis en évidence (1-3). Par ailleurs, les travaux effectués sur le système  $ZrO_2$ - $ZrF_4$ (4-6) montrent l'existence de plusieurs phases dont les structures s'apparentent soit au type  $ReO_3$ , soit au type  $U_3O_8$   $\alpha$ . L'isotypie des tétrafluorures d'uranium et de zirconium permettait d'envisager l'existence de phases analogues et même de phases nouvelles dans le système  $ZrO_2$ - $UF_4$  encore inédit.

### I. Techniques expérimentales

Le fluorure d'uranium  $UF_4$  est préparé par déshydratation à  $800^\circ C$  durant 6 h sous courant de  $HF$  anhydre, du fluorohydrate  $UF_4 \cdot xH_2O$ . La zircone  $ZrO_2$  est obtenue par thermolyse sous courant d'oxygène à  $1000^\circ C$  durant 15 h de l'oxychlorure  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  pur pour analyse Merck, recristallisé dans un mélange eau-acide chlorhydrique-acétone (7).

Les préparations se font par réaction directe à l'état solide du fluorure et de l'oxyde en tube de platine, scellé au chalumeau. Les mélanges sont maintenus à la température choisie, entre  $700$  et  $1000^\circ C$ , puis soumis à une trempe à l'eau. De nombreux recuits entrecoupés de

broyages d'homogénéisation sont nécessaires pour obtenir une réaction complète.

L'identification des composés obtenus est réalisée par diffraction des RX sur chambre Guinier-De Wolff (radiation  $K\alpha$  du cuivre).

Le fluor est dosé au moyen d'une électrode spécifique Orion après pyrohydrolyse des échantillons, le zirconium et l'uranium par absorption atomique après minéralisation au pyrosulfate de potassium.

L'étude sur monocristal est effectuée soit par diffraction  $X$  (radiation  $K\alpha$  du cuivre) fournissant les diagrammes de Buerger et de Weissenberg, soit par diffraction électronique sur microscope JEOL JEM 100C (tension d'accélération 100 kV).

La visualisation des plans réticulaires directs est obtenue en faisant interférer avec le faisceau d'électrons incident un ou plusieurs faisceaux diffractés par le cristal, pour un grandissement de 250 000. Le pouvoir de résolution du microscope est limité à 5 Å à cause de la platine goniométrique et de l'équipement en balayage adjoints au microscope.

## II. Phases solides identifiées

Le système a été étudié entre 700 et 1000°C. Selon la température et la composition, trois sortes de phases sont mises en évidence:

pour les compositions les plus riches en fluorure  $UF_4$ , une phase de formule globale voisine de  $MX_{3,5}$ , de symétrie monoclinique, stable uniquement entre 900 et 1000°C;

ensuite une série de microphases de type  $MX_{3-}$ , de symétrie orthorhombique, stable de 20 à 1000°C, et dont le domaine d'existence se rétrécit lorsque la température croît ( $MX_{2,667}-MX_{2,714}$  à 850°C,  $MX_{2,692}-MX_{2,700}$  à 950°C);

enfin pour les compositions extrêmement riches en oxyde  $ZrO_2$ , une phase de symétrie monoclinique dont le spectre  $X$  est quasiment identique à celui de la zircon baddeleyite, et qui semble n'être que de la zircon "dopée"

par de légères traces de fluorure  $UF_4$  comme en atteste sa coloration légèrement verdâtre.

## III. Phase $MX_{3,5}$

Elle se présente sous forme d'une masse verte transparente, apparemment fondue.

Portée à température supérieure à 1000°C, elle devient amorphe aux RX; à température inférieure à 900°C, elle se décompose en  $UF_4$  et une phase de type  $U_3O_8 \alpha$ . Elle se manifeste apparemment pure dans un domaine variant approximativement de  $MX_{3,45}$  à  $MX_{3,55}$  mais le spectre  $X$  semble totalement insensible à la

TABLEAU I

$hkl$	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	$I_{obs.}$
010	6.43	6.46	<i>tf</i>
110	4.06	4.07	<i>F</i>
002	4.07		
11 $\bar{1}$	3.97	3.97	<i>m</i>
10 $\bar{2}$	3.71	3.71	<i>f</i>
111	3.375	3.375	<i>m</i>
020	3.215	3.215	<i>f</i>
11 $\bar{2}$	3.215		
021	2.990	2.990	<i>m</i>
112	2.624	2.621	<i>m</i>
200	2.621		
21 $\bar{2}$	2.346	2.358	<i>tf</i>
104	2.088	2.089	<i>f</i>
023	2.073	2.073	<i>m</i>
031	2.073		
21 $\bar{3}$	2.072		
113	2.072		
221	2.071		
004	2.034	2.031	<i>tf</i>
220	2.031		
11 $\bar{4}$	1.985	1.983	<i>tf</i>
130	1.984		
22 $\bar{2}$	1.983		
202	1.982		
13 $\bar{1}$	1.972	1.973	<i>tf</i>
014	1.940	1.948	<i>tf</i>
131	1.885	1.886	<i>m</i>
221	1.884		
21 $\bar{4}$	1.784	1.783	<i>m</i>
30 $\bar{2}$	1.781		
12 $\bar{4}$	1.751	1.749	<i>f</i>
104	1.750		
300	1.747		

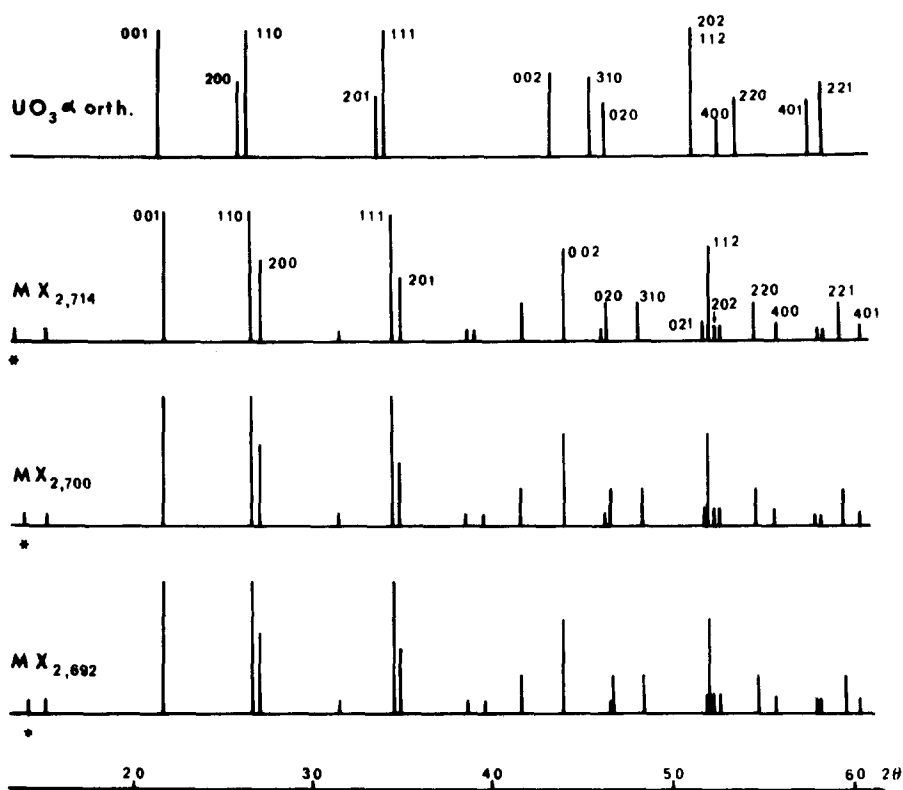


FIG. 1. Comparaison des spectres X de  $\text{UO}_3$   $\alpha$  orthorhombique et des phases  $\text{MX}_{3-y}$  (les indexations sont données par rapport au sous-réseau  $\text{UO}_3$   $\alpha$ ).

variation de composition; il semble donc difficile de lui attribuer un domaine d'existence centré sur la composition  $\text{MX}_{3,5}$ .

Le spectre X de poudre de  $\text{U}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{OF}_6$ , dont le dépouillement est donné Tableau I, ne comporte pas de raies caractéristiques des phases cubiques dérivant d'un réseau  $\text{ReO}_3$  comme c'est le cas pour un certain nombre de composés de même formule  $\text{MX}_{3+y}$  (4, 6, 8-10). Par contre il présente une certaine analogie avec ceux des phases monocliniques du type  $\text{SmZrF}_7$  (3, 11-13) également rencontrées pour ces compositions. Le spectre X a pu être indexé en totalité par isotypie avec de tels composés et avec les paramètres:

$$\begin{aligned} a &= 5.427 \pm 0.002 \text{ \AA}, & b &= 6.431 \pm 0.003 \text{ \AA}, \\ c &= 8.426 \pm 0.005 \text{ \AA}, & \beta &= 105 \pm 0.1^\circ. \end{aligned}$$

La densité observée ( $d_{\text{exp.}} = 6.1 \pm 0.2$ ) implique deux motifs  $\text{U}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}\text{OF}_6$  par maille élémentaire ( $d_{\text{calc.}} = 6.23$ ).

En l'absence d'étude sur monocristal et compte-tenu de la ressemblance des spectres X, on est tenté de faire un rapprochement entre la structure du composé étudié et celle des phases du type  $\text{SmZrF}_7$ . Il y a certainement analogie mais non identité. En effet, le rapport du nombre d'atomes de zirconium (de coordination 6) sur le nombre d'atomes d'uranium (coordination supérieure à 6) égal à un tiers, n'est pas compatible avec le nombre de sites octaédriques disponibles dans les structures de type  $\text{SmZrF}_7$  constituées d'enchaînement de polyèdres anioniques alternés  $[\text{SmF}_8]$  et  $[\text{ZrF}_6]$ . Seule une étude sur monocristal permettrait de déterminer la structure de

$U_{1.5}Zr_{0.5}OF_6$ ; celle-ci sera entreprise dès que des monocristaux de qualité suffisante pourront être obtenus.

#### IV. Phases $MX_{3-y}$ de type $U_3O_8 \alpha$

Elles sont obtenues entre 850 et 950°C pour des mélanges de compositions comprises entre  $MX_{2.667}$  et  $M_{2.714}$ . Les traitements thermiques pouvant atteindre plusieurs semaines sont suivis de trempes à l'eau et de broyages d'homogénéisation. Ces phases sont stables de la température d'obtention jusqu'à 20°C, mais se décomposent au-delà de 1000°C. Elles se présentent sous forme de cristaux prismatiques à base hexagonale quasi régulière, de coloration pourpre. Les spectres  $X$  de poudre, dont certains sont représentés Fig. 1, sont peu sensibles aux traitements thermiques (trempé ou recuit). Ils présentent tous des raies intenses, quasi immuables, caractéristiques d'un sous-réseau orthorhombique de type  $UO_3 \alpha$ , et des raies de surstructure dont certaines varient très nettement avec la composition. L'une d'elles marquée \* est particulièrement sensible à la variation de composition. Elle évolue de 6.64 à 6.26 Å quand la composition varie de  $MX_{2.714}$  à  $MX_{2.692}$ . Un tel comportement semble bien plus caractéristique d'une série de microphases que d'une solution solide continue.

##### (1) Etude sur monocristaux

Effectivement les clichés de diffraction  $X$  et électronique devaient révéler pour chaque monocristal étudié l'existence d'une surstructure de multiplicité variable mais n'affectant qu'un des paramètres (Fig. 2). Tous les clichés ont pu être indexés sur la base d'une maille orthorhombique de paramètres  $a \simeq 6.58$ ,  $b \simeq m \times 3.89$ ,  $c \simeq 4.10$  Å.

La variation de la composition des monocristaux étudiés n'entraîne généralement que la modification de la distance entre taches équi-

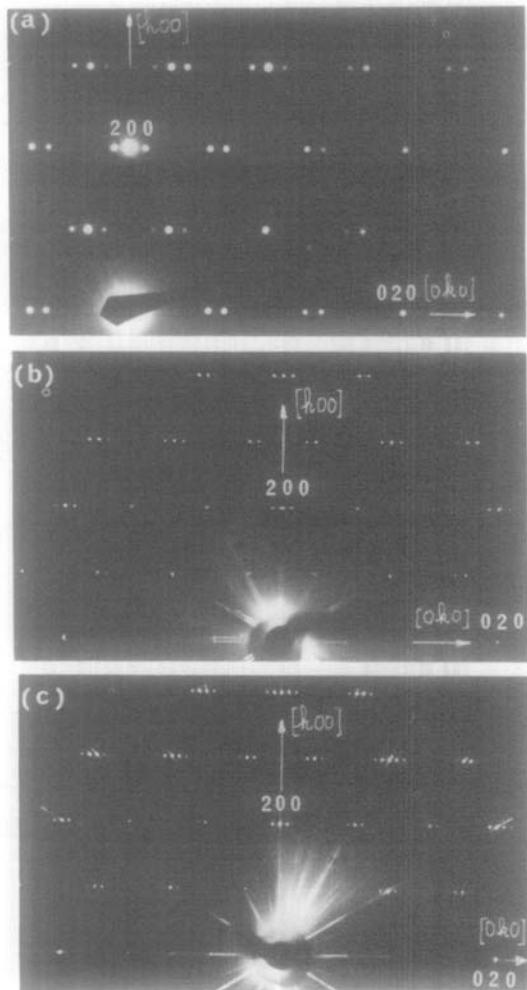


FIG. 2. Clichés de diffraction  $X$  (raie  $K_{\alpha}$  du cuivre) et électronique (plans  $(hk0)$ ). Les indexations sont données par rapport au sous-réseau  $UO_3$ . (a) diffraction électronique = composition initiale  $MX_{2.714}$ ,  $m' = 8.5$ ; (b) diffraction  $X$  = composition initiale  $MX_{2.700}$ ,  $m' = 11.5$ ; (c) diffraction  $X$  = composition initiale  $MX_{2.692}$ ,  $m' = 14.5$ .

distantes de surstructure d'une même rangée diffractée.

C'est à partir de celle-ci qu'est déterminée la "multiplicité apparente"  $m'$  du paramètre  $b$ .

$$m' = \frac{\text{longueur réciproque caractéristique du paramètre } b \text{ du sous-réseau } UO_3\alpha}{\text{longueur réciproque entre taches équidistantes de surstructure.}}$$

La "multiplicité réelle"  $m$  du paramètre  $b$  est souvent beaucoup plus élevée et délicate à estimer. Le Tableau II résume pour diverses préparations les valeurs de  $m'$  et  $m$  obtenues par diffraction  $X$  et diffraction électronique. On peut noter, malgré une légère dispersion de ces valeurs, une augmentation systématique de  $m'$  avec les rapports  $X/M$  décroissants.

Une étude plus complète de quelques phases de compositions initiales  $MX_{2.714}$ ,  $MX_{2.700}$  et  $MX_{2.692}$  a été réalisée. Les clichés de diffraction  $X$  ou électronique reportés à la Fig. 2, révèlent sans ambiguïté des surstructures de multiplicités respectives:  $m = 17$  (Fig. 2a),  $m = 23$  (Fig. 2b) et  $m = 29$  (Fig. 2c).

L'indexation sur ces bases des spectres  $X$  de poudre correspondants (raie  $K\alpha$  du cuivre) dont le dépouillement est donné au Tableau III, conduit alors respectivement aux paramètres affinés suivants:

$$\begin{aligned} a &= 6.575 \pm 0.003 \text{ \AA} \\ b &= 66.31 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ c &= 4.100 \pm 0.002 \text{ \AA} \\ a &= 6.586 \pm 0.003 \text{ \AA} \\ b &= 89.48 \pm 0.01 \text{ \AA} \\ c &= 4.095 \pm 0.002 \text{ \AA} \\ a &= 6.585 \pm 0.003 \text{ \AA} \\ b &= 112.53 \pm 0.02 \text{ \AA} \\ c &= 4.110 \pm 0.002 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les groupes d'espace compatibles avec les règles d'extinction systématique relevées sont:  $Cmmm$ ,  $C222$ ,  $Cmm2$  et  $C2mm$ . Une telle indexation n'exclut cependant pas la possibilité de coexistence au sein d'un même échantillon de plusieurs microphases de composition chimique et de multiplicité apparente  $m'$  très voisines. Un tel phénomène est d'ailleurs confirmé à la fois par la dispersion des multiplicités constatées par diffraction électronique pour un même échantillon pulvérisé apparemment homogène, et par l'aspect légèrement diffus de certaines raies de surstructure des spectres  $X$  de poudre.

## (2) Modèles structuraux connus

Parmi les phases  $MX_{3-y}$  possédant un sous-

TABLEAU II

Composition initiale	$m' (\pm 0.5-1\%)$	$m$
$MX_{2.714}$	8.50	17
$MX_{2.710}$	9.66	97
	10.4	83
$MX_{2.700}$	11.5	23
	10.7	43
$MX_{2.700}$	11.0	66
	11.5	23
	12.3	49
	13.0	13
	13.5	81
$MX_{2.692}$	14.5	29
$MX_{2.667}$ et <	1.5	3

réseau de type  $UO_3$ ,  $\alpha$  orthorhombique déficitaire en anions, on peut distinguer deux types:

celles du système  $Ta_2O_5-WO_3$  (14) existant dans le domaine de composition  $MX_{2.500}-MX_{2.666}$

celles du système  $ZrO_2-ZrF_4$  (4-6) existant dans le domaine  $MX_{2.667}-MX_{2.750}$ . Leur étude sur monocristal a permis aux auteurs de les interpréter à partir du même principe d'édification déjà utilisé par Andresen (15) et Loopstra (16) pour l'oxyde  $U_3O_8$ , à savoir la soustraction périodique et unidirectionnelle d'atomes d'oxygène dans le sous-réseau oxygéné de  $UO_3$ ,  $\alpha$ .

### a. Phases du système $Ta_2O_5-WO_3$

Les surstructures sont constituées par un empilement suivant l'axe  $Oy$  de cinq, huit, onze, quatorze mailles  $UO_3$ ,  $\alpha$  orthorhombiques. Roth et Stephenson (14) ont proposé un modèle idéalisé où chaque structure est construite à l'aide de chaînes de bipyramides à base pentagonale telles que celles représentées

TABLEAU III

Composition initiale $MX_{2,114}$ $m = 17$			Composition initiale $MX_{2,700}$ $m = 23$			Composition initiale $MX_{2,692}$ $m = 29$			$I_{obs.}$	
$h$	$k$	$l$	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	$h$	$k$	$l$	$d_{calc.}$ (Å)	$d_{obs.}$ (Å)	
0	10	0	6.63	6.39	0	14	0	6.25	6.26	$f$
1	5	0	5.89	5.91	1	7	0	5.83	5.84	$f$
0	0	1	4.100	4.101	0	0	1	4.111	4.110	$TF$
1	17	0	3.355	3.357	1	23	0	3.343	3.342	$TF$
2	0	0	3.287	3.290	2	0	0	3.293	3.290	$F$
2	12	0	2.825	2.829	2	16	0	2.838	2.840	$f$
1	17	1	2.596	2.596	1	23	1	2.593	2.592	$F$
2	0	1	2.565	2.565	2	0	1	2.566	2.570	$F$
2	12	1	2.326	2.325	2	16	1	2.332	2.333	$f$
1	27	0	2.301	2.300	1	37	0	2.270	2.272	$f$
0	24	1	2.292	—	1	37	0	—	—	$f$
3	5	0	2.162	2.161	1	39	0	2.167	2.164	$m$
1	29	0	2.160	—	3	7	0	2.164	—	$m$
0	0	2	2.050	2.047	0	0	2	2.048	2.056	$M$
3	15	0	1.963	1.964	3	21	0	1.951	Flou	$f$
0	34	0	1.950	1.950	0	46	0	1.954	1.940	$m$
3	17	0	1.910	1.910	3	23	0	1.912	1.911	$m$
0	34	1	1.761	1.760	0	46	1	1.757	1.758	$f$
1	17	2	1.749	1.746	1	23	2	1.747	1.751	$M$
2	0	2	1.739	1.738	2	0	2	1.739	1.744	$f$
1	37	0	1.729	—	2	38	1	1.734	1.733	$f$
3	17	1	1.733	1.730	2	44	0	1.730	1.732	$f$
2	34	0	1.677	1.672	2	46	0	1.675	1.671	$m$
2	30	1	1.674	—	—	—	—	—	—	$m$
4	0	0	1.644	1.642	4	0	0	1.646	1.647	$f$
3	29	0	1.582	1.582	3	39	0	1.586	1.586	$f$
2	18	2	1.573	1.574	2	24	0	1.576	1.581	$f$
2	34	1	1.552	1.551	2	46	1	1.550	1.548	$m$
2	28	2	1.550	—	—	—	—	—	1.545	$f$
4	0	1	1.526	1.524	4	0	1	1.528	1.528	$f$

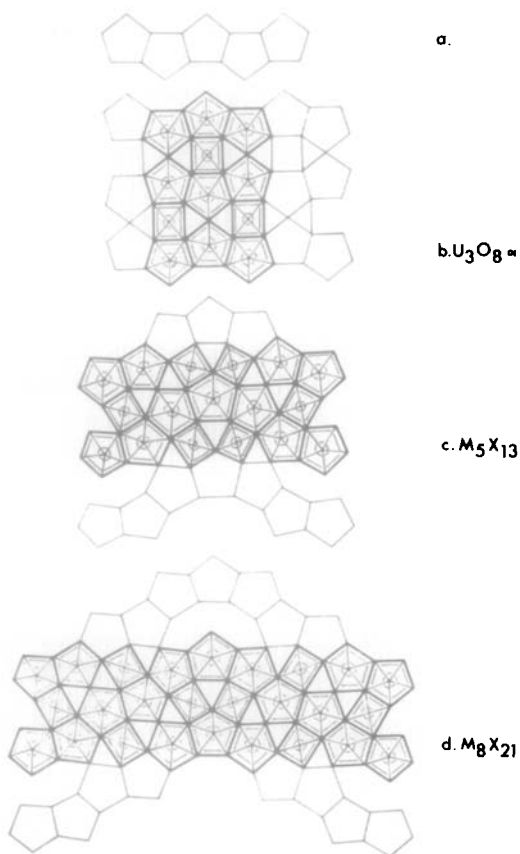


FIG. 3. Edification du modèle idéal de structures proposé par Roth et Stephenson pour les phases du système  $Ta_2O_5-WO_3$ .

à la Fig. 3a. C'est ainsi que l'association par les sommets disponibles de telles chaînes linéaires conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel  $[M_2X_7]$  ménageant des tunnels hexagonaux où peuvent se loger des files de composition  $[MX]$  (les atomes  $M$  se trouvant en site octaédrique). On définit alors une structure  $M_3X_8$  absolument analogue à celle décrite pour  $U_3O_8 \alpha$  par Andresen (Fig. 3b).

L'association, suivant le même principe, de portions de chaînes linéaires de bipyramides à base pentagonale disposées en zig-zag, permet de construire des mailles orthorhombiques présentant par rapport à  $UO_3 \alpha$  un déficit anionique encore plus important que  $U_3O_8 \alpha$  et fonction de la longueur de la portion linéaire des chaînes (Fig. 3c et d). La multiplicité du

paramètre  $b$  est donnée par la valeur  $((3n/2) - 1)$  où  $n$ , toujours pair et supérieur ou égal à quatre, représente le nombre de bipyramides par portion linéaire de chaîne.

$M_3X_{13}$ ,  $M_8X_{21}$ ,  $M_{11}X_{29}$ , etc. ..., seront les premiers termes de la série homologue. La structure idéale de ces phases correspond donc à un enchaînement régulier le long de l'axe  $b$  de bipyramides à base pentagonale et d'octaèdres dont la proportion relative est fonction de  $n$ .

Des études structurales sur monocristaux (17) ont montré que le réseau anionique réel présente des distorsions importantes par rapport à la structure idéalisée et que les phases obtenues ont un déficit anionique plus important que ne le laisse prévoir le modèle idéal des Figs. 3c et d.

#### b. Phases du système $ZrO_2-ZrF_4$

Après une étude sur monocristal de l'oxyfluorure  $Zr_7O_9F_{10}$ . B. Holmberg (5) a pu décrire sa structure comme un enchaînement de polyèdres anioniques (octaèdres et bipyramides à base pentagonale plus ou moins déformés) liés suivant les arêtes dans le plan (100) et suivant les sommets dans la direction [001]. Reliant de la même manière que  $U_3O_8 \alpha$  cette structure à  $UO_3 \alpha$ , il propose un principe d'édification par soustraction ordonnée d'atomes d'oxygène le long de la direction [010] pouvant conduire à une série homologue de phases de formule générale  $(MX)_{2(3n+1)}X_{4(3n+1)-2n}$  où  $2n$  représente le nombre d'atomes d'oxygène soustraits par maille et  $(3n + 1)$  la multiplicité du paramètre  $b$  (Fig. 4).

Un certain nombre de termes de cette série ( $M_4X_{11}-M_7X_{19}-M_{10}X_{27}$ ) ont été effectivement mis en évidence au laboratoire par Joubert et Gaudreau (6) lors de l'étude du système  $ZrO_2-ZrF_4$ .

#### c. Remarque

Il est intéressant de noter que si les phases décrites procèdent de schémas structuraux apparemment différents, les structures engen-

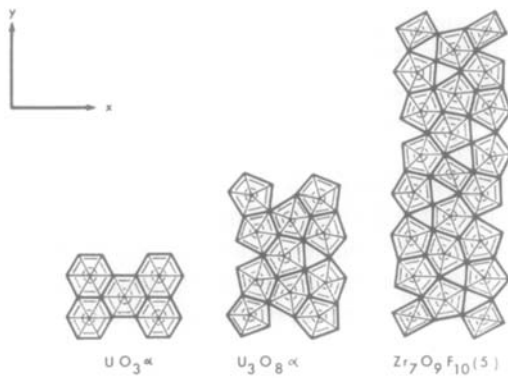


FIG. 4. Enchaînement des polyèdres anioniques dans les structures  $UO_3\alpha$ ,  $U_3O_8\alpha$  et  $Zr_7O_9F_{10}$ .

drées n'en sont pas moins fort voisines, comme le montre l'examen comparé des Figs. 3 et 4. Aussi nous a-t-il semblé beaucoup plus rationnel de les interpréter suivant l'élégant principe de "Chemical twinning" décrit par Andersson et Hyde (18). En effet, l'enchaînement par mise en commun d'arêtes des bipyramides à base pentagonale se prête extrêmement bien au phénomène de maillage chimique. Ce dernier peut être envisagé de deux façons qui sont illustrées par les schémas I et II de la Fig. 5.

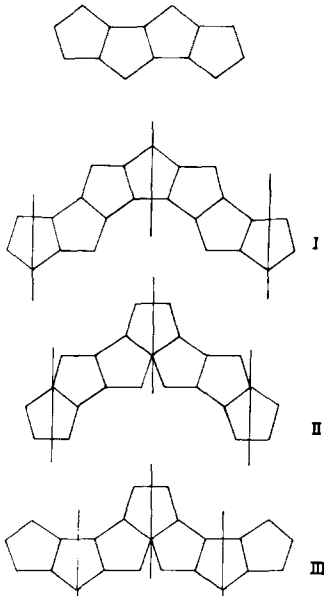


FIG. 5. Diverses possibilités de maillage chimique au sein des chaînes de bipyramides pentagonales.

L'association par les sommets libres des chaînes de type I, qui peut se faire sans distorsion des polyèdres, conduit aux phases du système  $Ta_2O_5-WO_3$ .

La même association des chaînes du type II conduit, au prix de légères distorsions des polyèdres, aux phases du système  $ZrO_2-ZrF_4$ .

Si  $n$ , qui est obligatoirement pair et supérieur ou égal à 4, représente le nombre de bipyramides par portion de chaîne linéaire (c'est-à-dire la séquence de répétition du plan de maillage) les deux séries de phases seront définies par les formules idéales suivantes:

$M_{2n-2}^{[7]}M_n^{[6]}X_{8n-6}$  pour les phases du système  $Ta_2O_5-WO_3$  (type I) dont les limites de composition seraient donc  $M_3X_8$  ( $MX_{2.667}$ ) pour  $n \rightarrow \infty$  et  $M_{10}X_{26}$  ( $MX_{2.60}$ ) pour  $n = 4$  (Fig. 3).

$M_{2n-2}^{[7]}M_{n-2}^{[6]}X_{8n-10}$  pour les phases du système  $ZrO_2-ZrF_4$  (type II) dont les limites seraient alors  $M_3X_8$  pour  $n \rightarrow \infty$  et  $M_4X_{11}$  ( $MX_{2.750}$ ) pour  $n = 4$  (Fig. 6).

$M^{[7]}$  et  $M^{[6]}$  représentent les cations en coordination [7] et [6] respectivement et  $X$  les anions.

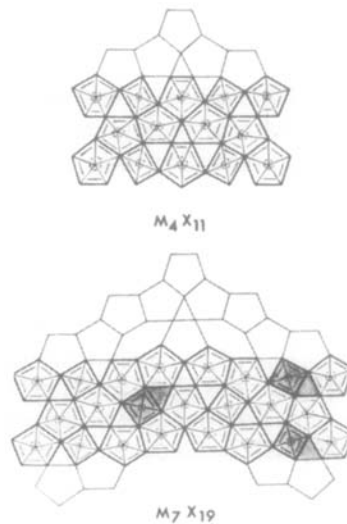


FIG. 6. Structures idéalisées basées sur le principe de maillage chimique (type II) des deux premiers termes de la série de phases du système  $ZrO_2-ZrF_4$ .



La multiplicité du paramètre  $b$  est donnée pour le type I par  $(3n - 2)/2$  et pour le type II par  $(3n - 4)/2$ , les premiers termes de chaque série auront donc pour multiplicité respectivement:

Type I : 5, 8, 11, 14, 17 ... ,

Type II: 4, 7, 10, 13, 16 ... ,

A partir du modèle structural ainsi obtenu par l'un de ces deux processus de "Chemical twinning" il faut pour aboutir aux structures réelles déjà décrites, envisager une distorsion du réseau au voisinage des polyèdres de coordination octaédrique. Les distorsions observées s'accompagnent toujours de la transformation d'une partie des polyèdres de coordination 6, en bipyramides à base pentagonale plus ou moins régulière. C'est ainsi que dans la structure de  $Zr_7O_9F_{10}$  ( $n = 6$ ) représentée à la Fig. 6, l'examen des distances  $Zr-(O, F)$  dans les polyèdres concernés (ceux représentés en sombre) fait apparaître une distance nettement plus élevée (2.46 Å) que les six autres dont la valeur évolue de 1.92 à 2.21 Å. Il est alors possible d'assimiler ces polyèdres aussi bien à des octaèdres qu'à des bipyramides pentagonales déformées.

Le cas III de la Fig. 5 correspond à l'alternance régulière des types de maillage I et II. Cette régularité dans l'alternance implique nécessairement une valeur de  $n$  impaire et supérieure ou égale à 3. Elle conduit à une série de phases de formule idéale:  $M_{2n-2}^{[7]}M_{n-1}^{[6]}X_{8n-8}$  soit  $M_{3n-3}X_{8n-8}$  dans laquelle le rapport anion sur cation est constant et égal à  $8/3$  quelle que soit la valeur de  $n$ . Elle ne peut donc pas servir de principe de construction pour une série de microphases de composition variable. Par contre, il est intéressant de noter que la valeur  $n = 3$  conduit, au prix d'une légère déformation des polyèdres anioniques, en particulier la transformation des octaèdres en bipyramides pentagonales, à la structure  $U_3O_8 \alpha$  décrite par Loopstra (16) (cf. Fig. 7). Il est d'ailleurs significatif de remarquer que les bipyramides pentagonales correspondant aux octaèdres du modèle idéal (celles représentées

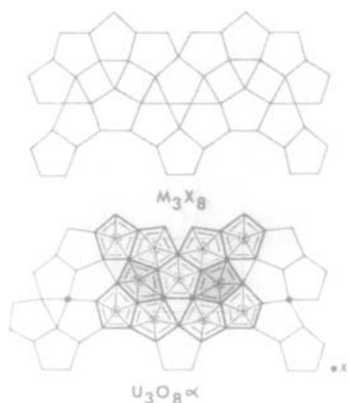
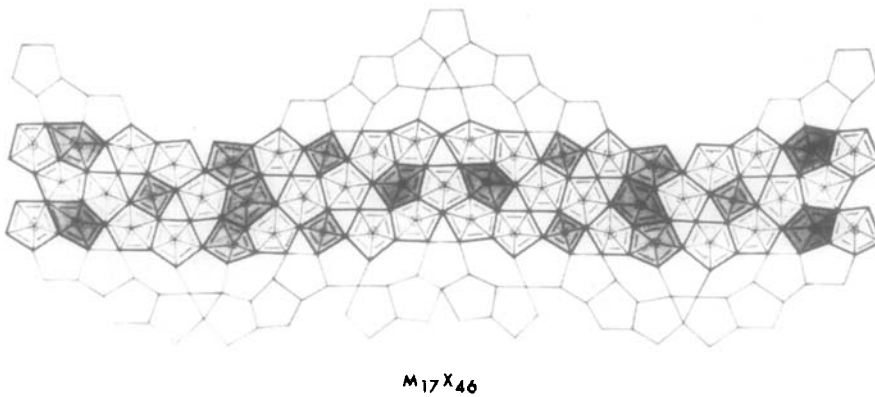


FIG. 7. Comparaison entre le modèle résultant du type de maillage chimique III et la structure de  $U_3O_8 \alpha$  proposée par Loopstra.

en sombre sur la Fig. 7) présentent toutes une distance  $M-X$  du plan équatorial nettement supérieure aux quatre autres ( $MX_1 = 2.71 \text{ \AA}$ ,  $\overline{MX} = 2.17 \text{ \AA}$ ).

### (3) Choix du modèle structural pour les phases du système $ZrO_2-UF_4$

Compte-tenu du domaine dans lequel elles semblent se manifester ( $MX_{2.667}$  à  $MX_{2.714}$ ) et des valeurs des multiplicités observées pour le paramètre  $b$ , les phases  $MX_{3-y}$  du système  $ZrO_2-UF_4$  semblent donc pouvoir s'apparenter à celles du système  $ZrO_2-ZrF_4$ , c'est-à-dire à la série de microphases de formule générale  $M_{3n-4}X_{8n-10}$ . En fait, les seuls termes simples mis en évidence, malgré des traitements thermiques de durée variable (quelques jours à plusieurs mois), sont  $M_3X_8$  ( $n \rightarrow \infty$ ) et  $M_{13}X_{35}$  ( $n = 10$ ). Tous les autres monocristaux isolés résultent donc vraisemblablement de l'intercroissance de termes simples successifs correspondant par exemple à  $n = 6$  et  $8$ ,  $n = 8$  et  $10$ ,  $n = 10$  et  $12$ , etc. Une infinité de combinaisons est en effet possible par associations, régulières ou non, de portions plus ou moins longues de chaînes de bipyramides à base pentagonale. Ainsi pour différentes valeurs de la multiplicité  $m$  de la maille suivant  $b$ , on peut envisager les associations suivantes compatibles avec le groupe d'espace  $C2mmm$  observé, en tenant compte bien entendu des

FIG. 8. Structure idéale proposée pour la phase  $(Zr,U)_{17}(O,F)_{46}$ .

distorsions du réseau anionique au voisinage des octaédres initiaux:

$m = 17$ , 1 chaîne à 6 bipyramides + 1 chaîne à 8 + 1 chaîne à 8 + 1 chaîne à 6 ... ,

$m = 23$ , 1 chaîne à 8 bipyramides + 1 chaîne à 10 + 1 chaîne à 10 + 1 chaîne à 8 ... ,

$m = 29$ , 1 chaîne à 10 bipyramides + 1 chaîne à 12 + 1 chaîne à 12 + 1 chaîne à 10 ... ,

La Fig. 8 représente la phase  $M_{17}X_{46}$  correspondant à  $m = 17$ . Les polyèdres (octaédres et bipyramides initiaux) susceptibles de présenter les déformations les plus importantes et

où les distances  $MX$  sont vraisemblablement plus proches de celles d'un octaèdre que de celles d'une bipyramide à base pentagonale sont représentés en ombré.

On peut constater sur le Tableau IV que l'hypothèse structurale conduit à des phases moins riches en anions que le mélange initial. Un tel déficit anionique est vraisemblablement dû à une légère hydrolyse du fluorure d'uranium survenant au cours de la préparation très laborieuse de ces phases. Cela est confirmé par l'analyse chimique qui montre une diminution légère et systématique du taux de fluor par rapport aux mélanges de départ.

TABLEAU IV

Composition initiale	Multiplicité du paramètre $b$		Intercroissance proposée	Composition théorique
	$m'$	$m$		
$MX_{2.714}$	8.50	17	$1(M_7X_{19}) + 1(M_{10}X_{27})$	$MX_{2.706}$
$MX_{2.710}$	9.66	97	$1(M_7X_{19}) + 9(M_{10}X_{27})$	$MX_{2.701}$
	10.4	83	$7(M_7X_{27}) + 1(M_{13}X_{35})$	$MX_{2.699}$
$MX_{2.700}$	10.7	43	$3(M_{10}X_{27}) + 1(M_{13}X_{35})$	$MX_{2.698}$
	11.0	66	$4(M_{10}X_{27}) + 2(M_{13}X_{35})$	$MX_{2.697}$
	11.5	23	$1(M_{10}X_{27}) + 1(M_{13}X_{35})$	$MX_{2.696}$
	12.3	49	$1(M_{10}X_{27}) + 3(M_{13}X_{35})$	$MX_{2.694}$
	13.0	13	$M_{13}X_{35}$	$MX_{2.692}$
$MX_{2.692}$	13.5	81	$5(M_{13}X_{35}) + 1(M_{16}X_{46})$	$MX_{2.691}$
	14.5	29	$1(M_{13}X_{35}) + 1(M_{16}X_{46})$	$MX_{2.690}$

TABLEAU V

	Composition du mélange initial	Composition de la phase obtenue
U	44.4	44.8 ± 0.2
Zr	30.6	30.40 ± 0.05
F	14.2	13.8 ± 0.3
O	10.7	Par différence 11.0 ± 0.6

Le Tableau V donne par exemple les résultats relatifs à la phase de composition initiale  $MX_{2.714}$ .

Globalement ils conduisent à la composition  $MX_{2.71} \pm 0.09$ . Si seul le taux de fluor est pris en considération la composition correspond à

$MX_{2.694} \pm 0.008$ . Ces valeurs sont parfaitement compatibles avec la composition  $MX_{2.706}$  calculée à partir du modèle structural proposé. La densité mesurée ( $d_{exp.} = 5.7 \pm 0.3$ ) est en accord avec la densité calculée ( $d_{théor.} = 6.02$ ) pour 2 motifs  $U_{6.1}Zr_{10.9}O_{22}F_{24}$  par maille.

Bien qu'en raison de leur nature même, les défauts périodiques proposés pour nos phases se prêtent a priori assez mal à une mise en évidence par visualisation directe des plans réticulaires, et en dépit du pouvoir de résolution assez faible de notre microscope électronique, nous avons réalisé quelques images de réseau à partir des taches de diffraction ( $hk0$ ).

Les réseaux de franges ont été obtenus en

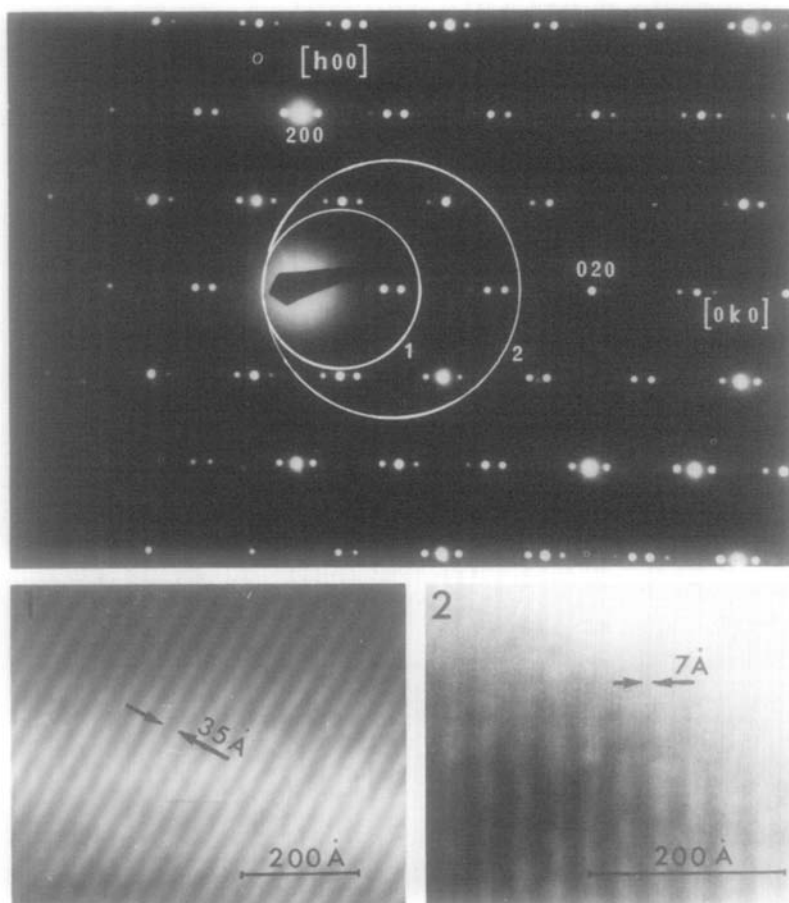


FIG. 9. Cliché de diffraction électronique et images de réseau relatifs à un cristal issu d'un mélange de composition initiale  $MX_{2.714}$ .

faisant interférer avec le faisceau direct d'électrons:

soit les faisceaux fournissant le premier groupe de taches de surstructure sur la rangée  $[0k0]$  (cas noté 1 à la Fig. 9),

soit les faisceaux donnant naissance aux deux premiers groupes de taches de surstructure de la rangée  $[0k0]$  (cas noté 2 à la Fig. 9).

Dans la plupart des cas on observe des franges régulièrement espacées dont l'interfrange est caractéristique de la valeur  $m'$  (Figs. 9, 10, 11). Le Tableau VI résume les observations effectuées sur différents cristaux.

La distance entre franges peut alors être corrélée avec la distance entre plans de "maillage chimique" identiques. C'est ainsi que pour la valeur  $m' = 13$  où les plans devraient se situer à environ  $3.9 \text{ \AA} \times 13 \simeq 51 \text{ \AA}$ , les interfranges mesurent  $56 \pm 5 \text{ \AA}$  (Fig. 10); pour la

TABLEAU VI

Multiplicité		Interfranges observés (en $\text{\AA}$ ) $\pm 10\%$	Interfranges calculés
$m'$	$m$		
8.5	17	34	33 $\text{\AA}$
10.4	83	42	41
10.7	43	40	42
13	13	56	51
13.5	81	57	53

valeur  $m' = 8.5$  (Fig. 9) où ils devraient se situer tous les  $3.9 \times 8.5 \simeq 33 \text{ \AA}$  les interfranges mesurent  $34 \pm 3 \text{ \AA}$ .

Dans certains cas, on observe un double réseau de franges:

les plus larges, identiques aux précédentes, sont caractéristiques de la valeur de  $m'$ ,

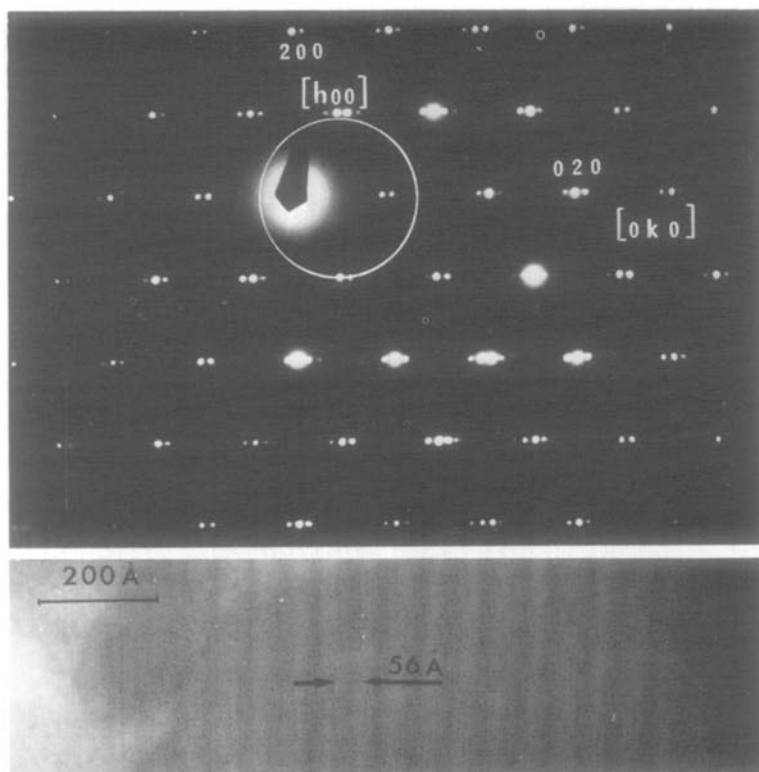


FIG. 10. Cliché de diffraction électronique et image de réseau relatifs à un cristal issu d'un mélange de composition initiale  $MX_{2.700}$ .

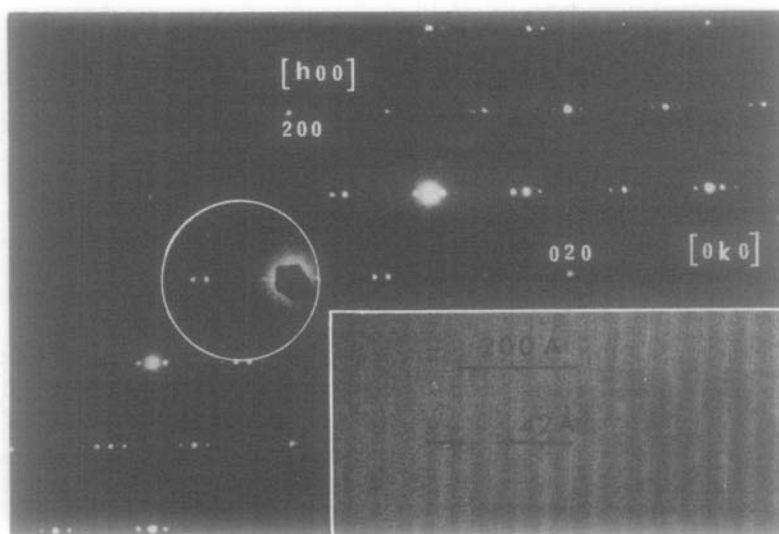


FIG. 11. Cliché de diffraction électronique et image de réseau relatifs à un cristal issu d'un mélange de composition initiale  $MX_{2,710}$ .

les plus étroites, d'environ 7 Å, ont une valeur comprise entre 1.5 et 2 fois le paramètre  $b$  de base du sous-réseau  $UO_3 \alpha$ . Cette distance pourrait être corrélée avec la distance entre plans (010) contenant les chaînes  $M-X$  d'octaédres insérés dans les lacunes hexagonales créées par l'association des chaînes de bipyramides. On peut penser en effet que ces sites qui, nous l'avons vu, sont les plus perturbés par rapport au modèle idéal, restent beaucoup plus caractéristiques d'une coordinence [6] que [7] et qu'ils sont exclusivement occupés par des atomes de Zr moins volumineux que les atomes d'uranium tétravalent. L'examen de la Fig. 8 montre alors à l'évidence leur répartition régulière tous les 7 Å environ.

L'étude sur monocristal des phases obtenues au sein du système  $ZrO_2-UF_4$  pour des compositions comprises entre  $MX_{2,667}$  et  $MX_{2,714}$ , a révélé sans ambiguïté l'existence d'une série quasi continue de microphases, de symétrie orthorhombique et de type  $U_3O_8 \alpha$ .

Le modèle structural proposé, qui est basé sur l'élégant principe de "Chemical twinning", semble parfaitement cohérent et surtout

particulièrement apte à justifier le caractère "infiniment adaptable" de ce type de phases. Il est par ailleurs en excellent accord avec les résultats expérimentaux actuels. C'est ainsi que:

les multiplicités  $m$  observées s'inscrivent toutes dans la série envisagée.

la composition chimique des phases analysées correspond bien, aux erreurs expérimentales près, à celle que permet de prévoir le modèle structural.

les images de réseau obtenues au microscope électronique révèlent des interfranges toujours caractéristiques de la distance entre plans de "maillage chimique".

les microphases homologues du système  $ZrO_2-ZrF_4$  et plus particulièrement le composé  $Zr_7O_9F_{10}$  dont la structure est connue, s'intègrent parfaitement bien dans le cadre proposé.

Il est bien certain cependant que ce modèle ne pourra être totalement confirmé que par une étude cristallographique plus poussée; elle sera entreprise dès que nous disposerons de cristaux convenables relatifs à des termes simples de la série étudiée.

**Références**

1. G. FONTENEAU ET J. LUCAS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **269**, 760 (1969).
2. G. FONTENEAU ET J. LUCAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 4061 (1971).
3. G. FONTENEAU ET J. LUCAS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1515 (1974).
4. B. GAUDREAU, *Rev. Chim. Min.* **2**, 1 (1965).
5. B. HOLMBERG, *Acta Crystallogr. B* **26**, 830 (1970).
6. P. JOUBERT ET B. GAUDREAU, *Rev. Chim. Min.* **12**, 289 (1975).
7. A. W. HENDERSON ET K. B. HIGBIE, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5878 (1954).
8. J. P. RANNOU, H. L'HELGOUACH ET J. LUCAS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **274**, 612 (1972).
9. F. CHAMPLON ET J. LUCAS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **276**, 1097 (1973).
10. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Rev. Chim. Min.* **12**, 9 (1975).
11. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **7**, 319 (1972).
12. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD ET B. GAUDREAU, *C. R. Acad. Sci. Paris* **282**, 745 (1976).
13. G. DENES, G. FONTENEAU, ET J. LUCAS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **276**, 1553 (1973).
14. R. S. ROTH ET N. C. STEPHENSON, "Chem. Extended Defect Non Metal Solids, Proc. Inst. Advan. Study" (E. Le Roy, Ed.), p. 167. North-Holland, Amsterdam (1969).
15. A. F. ANDRESEN, *Acta Crystallogr.* **11**, 612 (1958).
16. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr.* **17**, 651 (1964).
17. N. C. STEPHENSON ET R. S. ROTH, *Acta Crystallogr. B* **27**, 1010 (1972).
18. S. ANDERSSON ET B. G. HYDE, *J. Solid State Chem.* **9**, 92 (1974).