

Structure Cristalline du Composé $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$

A. ARBUS,* M.-T. FOURNIER,* B. PICAUD,* G. BOULON, ET A. VEDRINE*

**Laboratoire de Chimie des Solides, ENSCCF et UER Sciences Exactes et Naturelles, Université de Clermont II, B.P. 45, 63170 Aubière et E.R. N° 10 du CNRS, Université Claude Bernard Lyon I, Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France*

Received July 24, 1978; in revised form February 12, 1979

Crystals of $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ are cubic with $a = 11.844 \text{ \AA}$, $Z = 8$, and three possible space groups, $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, and $F432$. The structure has been resolved from three-dimensional X-ray data and refined by the least-squares method. The final R values are, respectively, 0.065 and 0.067 for $Fm\bar{3}m$ and $F\bar{4}3m$, and are not significantly different. The rare earth symmetry is C_{4v} for $Fm\bar{3}m$ and C_{2v} for $F\bar{4}3m$. Consequently, we have used the Eu^{3+} ion in the $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ phase as a structural probe in order to state precisely the symmetry of the lanthanide site and distinguish among the possible space groups.

Introduction

Les composés MLn_3F_{10} ($M = \text{alcalin}$, $L_n = \text{Y}$, terre rare) font depuis quelques années l'objet de nombreux travaux tant du point de vue structural (1-6) que du point de vue optique (7-10). Très récemment, l'étude du diagramme RbF-EuF_3 (11) nous permettait de préciser le domaine de stabilité thermique du composé $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$, que nous avons antérieurement mis en évidence par une étude dans l'état solide (6). Nous avons donc, dans un premier temps déterminé la structure de cette phase sur monocristal. L'examen des propriétés optiques de l'ion Eu^{3+} a permis, dans de nombreux cas, de déterminer la symétrie du site dans lequel cet ion est engagé (9, 12-20). Afin de préciser les résultats fournis par l'étude radiocristallographique, nous avons, dans une deuxième étape, étudié la luminescence du composé $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$.

Préparation des composés et techniques expérimentales

La composé $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ est préparé par réaction dans l'état solide à 600°C en ampoule scellée de platine, à partir de fluorures de pureté optique. Les monocristaux de $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$ ont été obtenus par frittage à 900°C pendant huit jours et se présentent sous forme d'octaèdres ou de plaquettes à section hexagonale.

L'enregistrement des intensités de RX diffractées a été effectué sur diffractomètre automatique NONIUS CAD-4, pourvu d'une anticathode de Molybdène et d'un monochromateur constitué par une lame de graphite.

Les spectres d'excitation et d'émission de l'Europium ont été enregistrés avec un appareillage décrit lors de nos précédents travaux (9, 21).

Détermination de la structure du composé $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$

Données cristallographiques et conditions d'enregistrement

Le relevé des extinctions systématiques $h+k=2n+1$, $k+l=2n+1$ et $h+l=2n+1$ indique 3 groupes spatiaux possibles; les groupes cubiques $Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$, et $F432$. L'affinement du paramètre de maille a , sur diffractogramme de poudre, conduit à la valeur de 11,844 Å. La mesure de la masse volumique ($\rho_{\text{exp}} = 5,81 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 5,85 \text{ g/cm}^3$) implique 8 groupements formulaires par maille.

Les tests d'optique non linéaire effectués sur poudre révèlent un signal très faible égal à $1/60e$ de celui du quartz et ne permettent pas de trancher entre un groupe centrosymétrique et un groupe non centrosymétrique.

786 réflexions indépendantes ont été enregistrées avec un balayage angulaire $\omega-2\theta$, $\theta_{\text{max}} = 60^\circ$.

Après correction des effets de Lorentz et polarisation, nous avons effectué une correction d'absorption ($\mu = 288,5 \text{ cm}^{-1}$) en utilisant le programme AGNOSCT (méthode analytique de Demeleunaer et Tompa (22)).

Résolution et affinement de la structure

Après résolution de la fonction de Patterson, nous avons tout d'abord effectué un calcul de facteurs de structure en positionnant les atomes de Rubidium et d'Europium respectivement dans les sites $8c$ et $24e$ du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Une série de Fourier "différence" a ensuite permis de placer les atomes de Fluor dans les sites $32f$ et $48i$. Après affinement des positions atomiques et des coefficients de température isotropes puis anisotropes, nous avons obtenu une valeur du facteur de confiance R égale à 0,065.

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblées dans le Tableau I. Les principales distances et angles interatomiques figurent dans le Tableau II. Les axes principaux des ellipsoïdes de vibration thermique sont regroupés dans le Tableau III.

Nous n'avons pas effectué d'affinement dans le groupe $F432$, les positions occupées par les différents atomes étant identiques à ce qu'elles sont dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

Le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, par contre, dérive du groupe $Fm\bar{3}m$ par éclatement des sites $8c$ en sites $4c$, $4d$, des sites $32f$ en deux sites $16e$ et par adjonction d'une variable

TABLEAU I

PARAMETRES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPES ET ANISOTROPES $Fm\bar{3}m$

Atomes	Positions	x	y	z	B	
Rb	$8c$	0,2500	0,2500	0,2500	1, 1	
Eu	$24e$	0,2398	0,0000	0,0000	0, 2	
F	$32f$	0,1107	0,1107	0,1107	0, 4	
F	$48i$	0,5000	0,1654	0,1654	1, 1	
Atomes	$\beta_{1,1}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{3,3}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{2,3}$
Eu	0,00035	0,00045	0,00045	0,00000	0,00000	0,00000
F	0,00078	0,00078	0,00078	0,00019	0,00019	0,00019
F	0,00357	0,00108	0,00108	0,00000	0,00000	0,00062

TABLEAU II

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISONS (°) DANS LE GROUPE D'ESPACE *Fm3m*

Environnement de Rb		Environnement de Eu	
Rb-F (32 <i>f</i>)	2,86(±0,01)(×4)	Eu-F (32 <i>f</i>)	2,404(±0,005)(×4)
Rb-F (48 <i>i</i>)	3,283(±0,006)(×12)	Eu-F (48 <i>i</i>)	2,258(±0,004)(×4)
F (32 <i>f</i>)-F (48 <i>i</i>)	3,03(±0,01)	F (32 <i>f</i>)-F (32 <i>f</i>)	2,62(±0,02)
F (48 <i>i</i>)-F (48 <i>i</i>)	2,77(±0,01)	F (48 <i>i</i>)-F (48 <i>i</i>)	2,77(±0,01)
	2,83(±0,03)	F (48 <i>i</i>)-F(32 <i>f</i>)-F(48 <i>i</i>)	54,5(±0,5)
F(48 <i>i</i>)-(F(32 <i>f</i>)-F(48 <i>i</i>))	54,5(±0,5)	F(32 <i>f</i>)-F(48 <i>i</i>)-F(32 <i>f</i>)	51,3(±0,3)
	55,8(±0,5)		

supplémentaire dans le site 48*h* par rapport au site 48*i* (Tableau IV).

L'affinement simultané des facteurs d'agitation thermique isotropes pour les atomes de Rubidium dans les sites 4*c* et 4*d*, ou de ces mêmes facteurs et des coordonnées dans les deux sites 16*e* se traduit par une divergence de *R*. Cela provient du fait que les coordonnées atomiques des sites 4*d* se déduisent de celles des sites 4*c* par une translation $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$. De même, les coordonnées de l'un des sites 16*e* sont approximativement liées à celles de l'autre par une opération d'inversion. Nous avons donc effectué des cycles alternés sur

ces deux types de sites cristallographiques et obtenu un facteur de confiance final de 0,067. Les coordonnées atomiques et les coefficients thermiques sont donnés dans le Tableau V.

Le Tableau VI regroupe les principales distances et angles.

La valeur de *z* dans le site 48*h* du groupe *F43m* (*z* = 0, 49) diffère faiblement mais significativement de la valeur fixe 0,5 du site 48*i* (groupe *Fm3m*). Le faible écart des facteurs de confiance obtenus pour les groupes *Fm3m* et *F43m* ne permet pas cependant de trancher en faveur de l'un d'entre eux.

TABLEAU III

AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION THERMIQUE^a

	<i>U</i>	θ_a	θ_b	θ_c
Eu	0,0499	0	90	90
	0,0566	90	90	0
	0,0566	90	90	0
F(32 <i>f</i>)	0,648	64,1	64,1	141,18
	0,648	114,1	114,1	35,3
	0,0908	54,7	54,7	54,7
F(48 <i>i</i>)	0,0572	90	135	45
	0,1099	90	135	135
	0,1593	0	90	90

^a u^2 = carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (Å²), le long des axes principaux des ellipsoïdes, $\theta_a, \theta_b, \theta_c$, angles en (°) de ces axes avec les axes cristallographiques *a, b, c*.

Les polyèdres de coordination des atomes d'Europium et de Rubidium

La structure décrite dans le groupe d'espace *Fm3m* est isotype de celle de KY₃F₁₀ étudiée par Pierce et Hong (1). Décrite dans le groupe d'espace *F43m*, elle se différencie de celle de KY₃F₁₀ essentiellement par la symétrie des polyèdres de coordination de l'Europium et par l'existence de polyèdres de coordination du Rubidium de deux tailles légèrement différentes.

Dans le groupe d'espace *Fm3m* les atomes de Rubidium sont entourés de 16 atomes de Fluor, 12 atomes de Fluor situés dans les sites 48*i*, à une distance de 3,28 Å, 4 atomes de Fluor situés dans les sites 32*f* à 2,86 Å. Les

TABLEAU IV
SITES CRISTALLOGRAPHIQUES OCCUPÉS DANS LES GROUPES $Fm\bar{3}m$ ET $F\bar{4}3m$

$Fm\bar{3}m$		$F\bar{4}3m$	
8c	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}; \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$	4c	$\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$
24e (C_{4v})	x00; 0x0; 00x; \bar{x} 00; 0 \bar{x} 0; 00 \bar{x}	4d	$\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$
32f	xxx; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$; $\bar{x}x\bar{x}$; $\bar{x}\bar{x}x$ xxx; $\bar{x}xx$; $x\bar{x}\bar{x}$; $x\bar{x}\bar{x}$	24f	x00; 0x0; 00x; \bar{x} 00; 0 \bar{x} 0; 00 \bar{x}
48i	$\frac{1}{2}xx$; $x\frac{1}{2}x$; $xx\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}x\bar{x}$; $\bar{x}\frac{1}{2}x$; $x\bar{x}\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}\bar{x}\bar{x}$; $\bar{x}\frac{1}{2}\bar{x}$; $\bar{x}\bar{x}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}x\bar{x}$; $x\frac{1}{2}\bar{x}$; $x\bar{x}\frac{1}{2}$	16e	xxx; $\bar{x}\bar{x}\bar{x}$; $\bar{x}x\bar{x}$; $\bar{x}\bar{x}x$
		16e'	xxx; $\bar{x}xx$; $x\bar{x}\bar{x}$; $xx\bar{x}$
		48h	xxz; zxx; xzx; $\bar{x}x\bar{z}$; $\bar{z}x\bar{x}$; $\bar{x}z\bar{x}$ $\bar{x}\bar{x}z$; $z\bar{x}\bar{x}$; $xz\bar{x}$; $x\bar{x}z$; $\bar{z}\bar{x}x$; $\bar{x}z\bar{x}$

polyèdres de coordination possèdent 28 faces triangulaires et les longueurs des arêtes sont reportées sur la Fig. 1a. Leur symétrie est Td .

Dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, les polyèdres de coordination des atomes de Rubidium ont pour sommets soit 12 ions fluorures dans les sites 48h et 4 autres dans l'un des sites 16e, soit 12 atomes de Fluor en position 48h et 4 dans l'autre des sites 16e (noté 16e' sur la Fig. 1b).

Comme le montre la Fig. 1b, ces deux polyèdres sont, en conséquence, caractérisés par des distances un peu différentes.

Dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, l'environnement de l'Europium est constitué de 4 ions fluorures dans les positions 32f et 4 ions fluorures dans les positions 48i, formant un antiprisme d'Archimède dont la symétrie est C_{4v} (Fig. 1a).

Dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, l'ion Eu^{3+} est entouré de 4 atomes de Fluor dans les

sites 48i, 2 atomes de Fluor dans les sites 16e et 2 autres dans les sites 16e' qui ne sont plus dans le même plan que les deux précédents. Il s'ensuit une déformation du polyèdre de coordination, dont une des faces carrées est remplacée par deux faces triangulaires. La symétrie s'abaisse de C_{4v} à C_{2v} (Fig. 1b).

Essai de détermination de la symétrie des polyèdres de coordination de la terre-rare par l'étude de la photoluminescence de l'ion Eu^{3+}

La radiocristallographie et les test d'optique non linéaire ne permettant pas de trancher entre les groupes d'espace $Fm\bar{3}m$ et $F\bar{4}3m$, nous avons essayé de lever l'indétermination par l'examen du nombre de composantes Stark des transitions ${}^7F_J \rightleftharpoons {}^5D_J$ dans les spectres d'émission et d'excitation de l'ion Eu^{3+} .

(a) Résultats expérimentaux

Notons au préalable que les mesures ont été effectuées sur poudre, les monocristaux dont nous disposons étant de trop petites dimensions pour être analysés optiquement.

Sous excitation par la raie 3650 Å d'une lampe à vapeur de mercure, les spectres d'émission sont très dépouillés, par rapport à ceux de matrices du même type telles que KY_3F_{10} (Eu^{3+}) (8) ou bien encore KLu_3F_{10} (Eu^{3+}) (9). Seules apparaissent avec une intensité appréciable à toutes températures

TABLEAU V
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS DE TEMPÉRATURE ISOTROPES $F\bar{4}3m$

Atomes	Positions	x	y	z	B
Rb	4c	0,2500	0,2500	0,2500	1,102
Rb	4d	0,7500	0,7500	0,7500	1,079
Eu	24f	0,2398	0,0000	0,0000	0,222
F	16e	0,109	0,109	0,109	0,385
F	16e'	0,887	0,887	0,887	0,390
F	48h	0,165	0,165	0,489	0,669

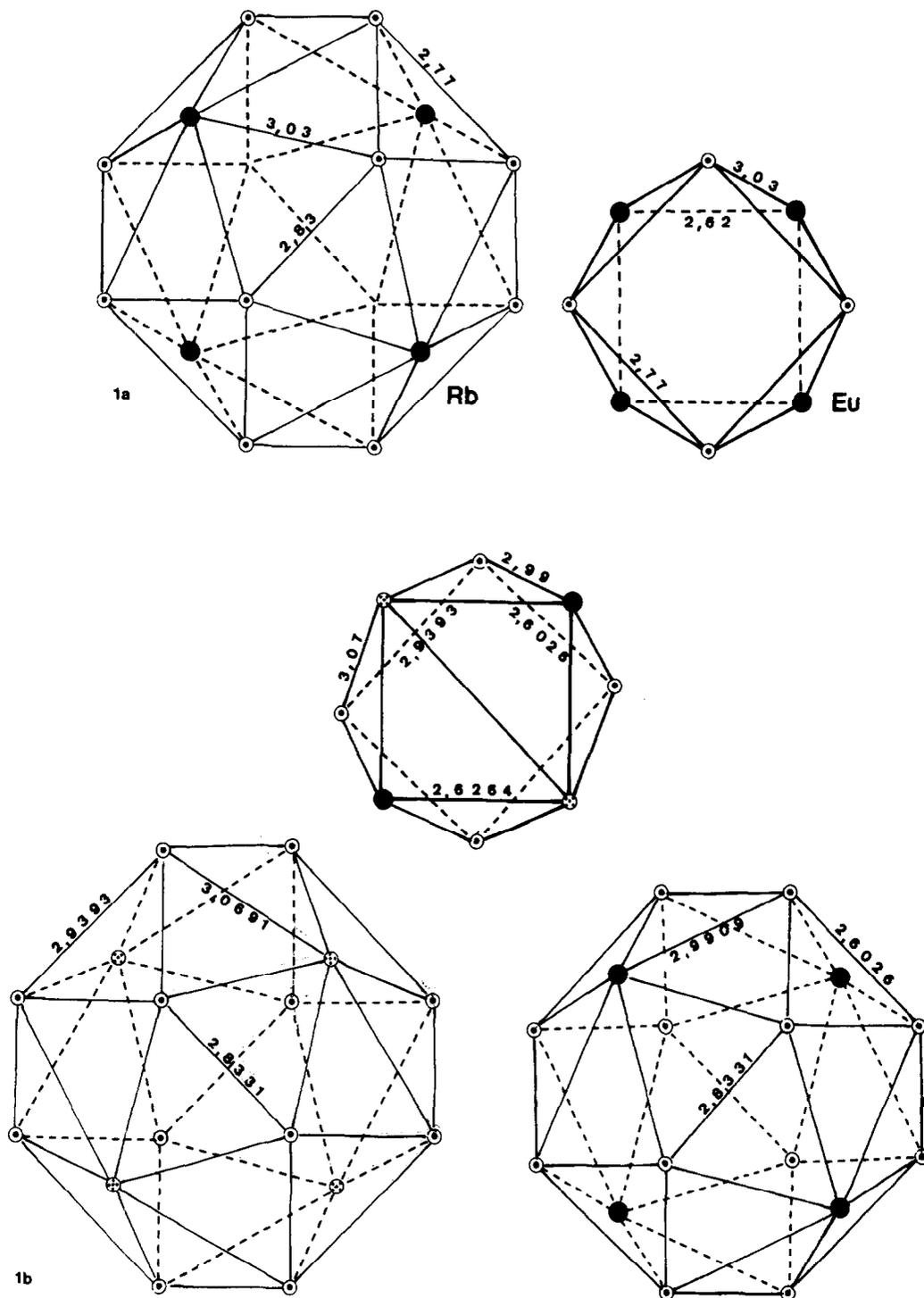


FIG. 1. (a) Environnement des atomes des rubidium et d'euprium dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. ●, F 32f; ○ F 48i. (b) Environnement des atomes de rubidium et d'euprium dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. ●, F 16e; ⊕, F 16e'; ○, F 48h.

TABLEAU VI
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISONS (°) DANS LE GROUPE D'ESPACE $F\bar{4}3m$

Environnement du Rb (4c)		Environnement du Rb (4d)	
Rb-F (16e)	2,888(±0,001)(×4)	Rb-F (16e')	2,821(±0,001)(×4)
Rb-F (48h)	3,17 (±0,02)(×12)	Rb-F(48h)	3,39(±0,02)(×12)
F(16e)-F(48h)	2,99(±0,01)	F(16e')-F(48h)	3,07(±0,01)
F(48h)-F(48h)	{ 2,60(±0,03) 2,83(±0,03)	F(48h)-F(48h)	2,83(±0,03)
F(48h)-F(16e)-F(48h)	51,6(±0,6) 56,5(±0,5)	F(48h)-F(16e)-F(48h)	55 (±0,5) 57,2(±0,6)
Environnement de Eu			
Eu-F(16e)	2,413(±0,001)(×2)		
Eu-F(16e')	2,396(±0,001)(×2)		
Eu-F(48h)	2,261(±0,004)(×4)		
F(16e)-F(16e')	2,626(±0,001)		
F(48h)-F(48h)	2,60(±0,03)		
	2,94(±0,03)		
F(48h)-F(16e)-F(48h)	51,6(±0,6)		
F(48h)-F(16e')-F(48h)	57,2(±0,6)		
F(16e)-F(48h)-F(16e')	51,3(±0,1)		

(4–300°K), les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A 4°K, il apparaît de plus quelques composantes de $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ et $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$, qui s'éteignent au-dessus de 80°K, probablement par l'intervention de transferts d'énergie entre les niveaux 5D_1 des sites Eu^{3+} consécutifs (Figs. 2 et 3).

Les spectres d'excitation, obtenus au moyen d'une lampe au Xénon XB0–450 W et d'un monochromateur Monospek Hilger et Watts s'affinent notablement lorsque la température décroît jusqu'à 4°K. La Fig. 4 montre les composantes Stark de $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ et $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ auxquelles s'ajoutent à l'ambiante celles correspondant à $^7F_1 \rightarrow ^5D_0$. Les raies les plus intenses sont situées vers 3940 Å et attribuées à $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$. Malgré l'utilisation de la source puissante nous n'avons pas enregistré $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$. Nous n'avons pas, non plus, observé l'amorce de la bande de transfert de charge ($\text{Eu}^{3+}-\text{F}^-$) dans l'ultraviolet proche entre 2000 et 4000 Å. Il est vraisemblable que cette bande existe à plus haute énergie. On trouvera sur les

Tableaux VII et VIII quelques valeurs des raies spectrales observées dans le visible.

(b) Discussion

Les spectres optiques décrits dans le paragraphe précédent font état des raies les plus intenses observées, en émission et en excitation; leur indexation est en bon accord avec une symétrie ponctuelle C_{4v} dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (ou C_4 dans le groupe d'espace $F432$). Nous avons rappelé à titre indicatif la nature et le nombre de transitions permises dans ces sites (Tableau IX). L'absence de la transition $^5D_0 \rightleftharpoons ^7F_0$ sur les sites de symétrie C_s , C_n , C_{nv} pourrait s'expliquer, comme le proposent Porcher et Caro pour KY_3F_{10} (Eu^{3+}) (7), par une faible degré de mélange des fonctions de base de 7F_0 d'une part et de 7F_2 et 7F_4 d'autre part.

Toutefois, nous devons mentionner qu'une analyse plus minutieuse des spectres révèle, qu'à 4°K, en plus des raies intenses attendues en symétrie C_{4v} , nous observons quelques raies satellites d'intensité beaucoup

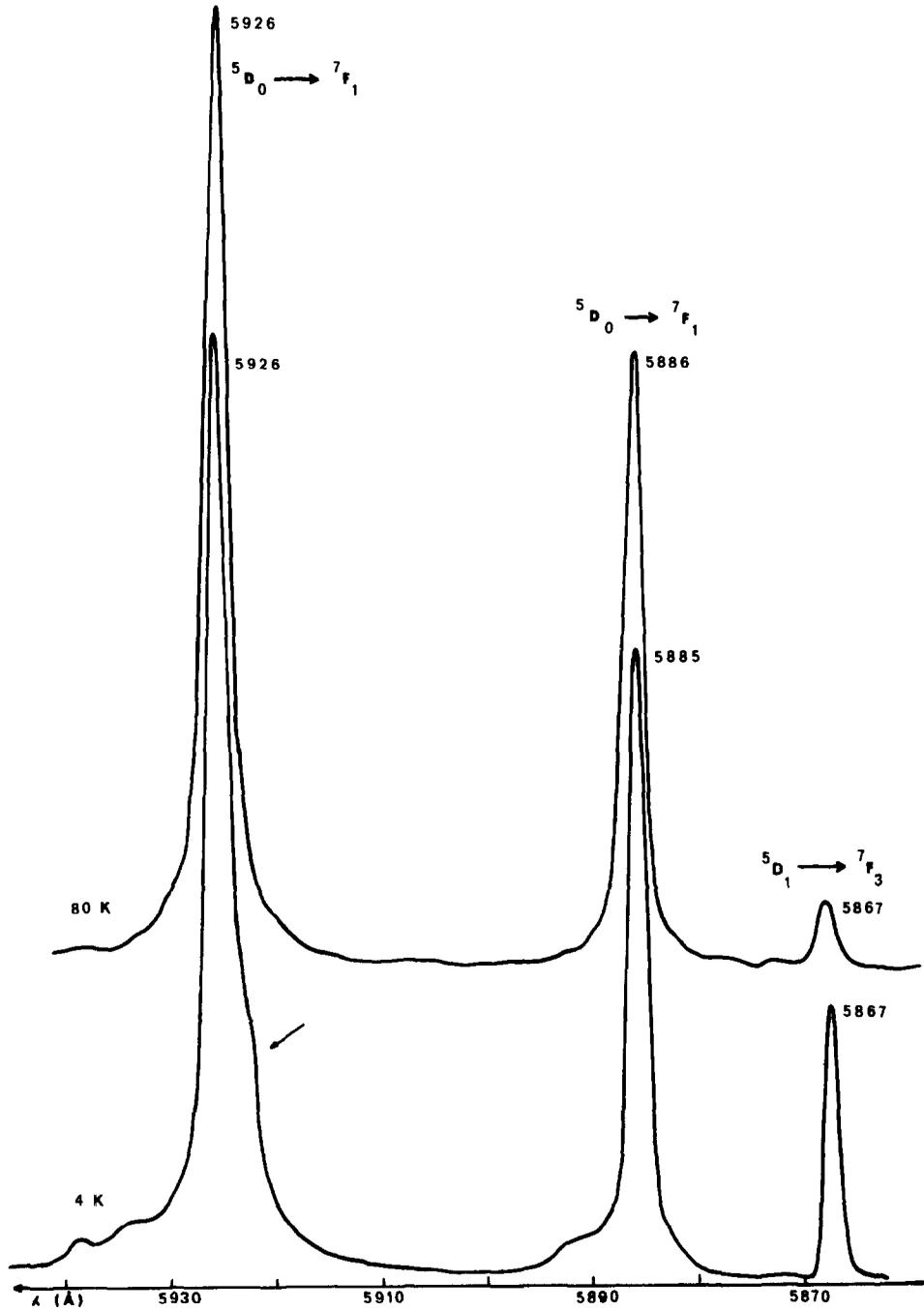


FIG. 2. Spectre d'émission des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ à 4°K et 80°K ($\lambda_{\text{exc}} = 3650 \text{ \AA}$). On note l'épaule qui apparaît à 4°K indiqué par la flèche.

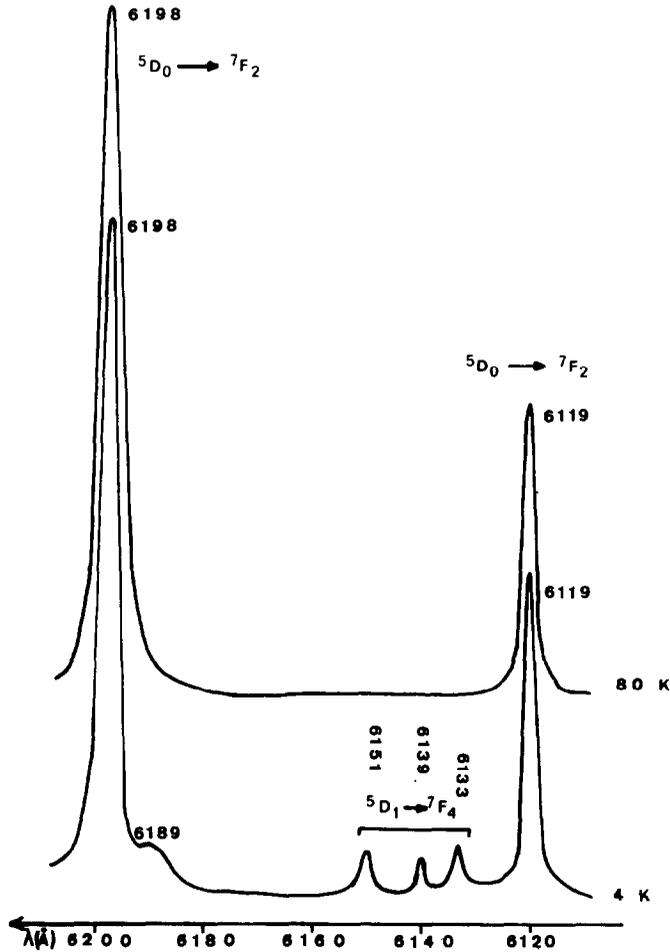


FIG. 3. Spectres d'émission à 4°K et à 80°K: transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ ($\lambda_{exc} = 3650 \text{ \AA}$).

plus faible mais décelable. C'est le cas de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dont l'une des raies (5926 Å) présente une léger décrochement aussi bien en émission qu'en excitation (Fig. 2). C'est aussi le cas de ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ et ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ qui présentent chacune, outre les deux raies

principales, quelques satellites (Fig. 4). En fait, plusieurs explications peuvent être proposées pour interpréter ces raies supplémentaires. L'épaule relevé sur ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pourrait traduire, en particulier, une troisième composante Stark d'une tran-

TABLEAU VII

RbEu₃F₁₀, LONGUEURS D'ONDE EN Å DES TRANSITIONS
OBSERVÉES EN ÉMISSION À 4°K

Transitions	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$
λ (Å)	5885 5926	6119 6198 6189	5867	6151 6139 6133

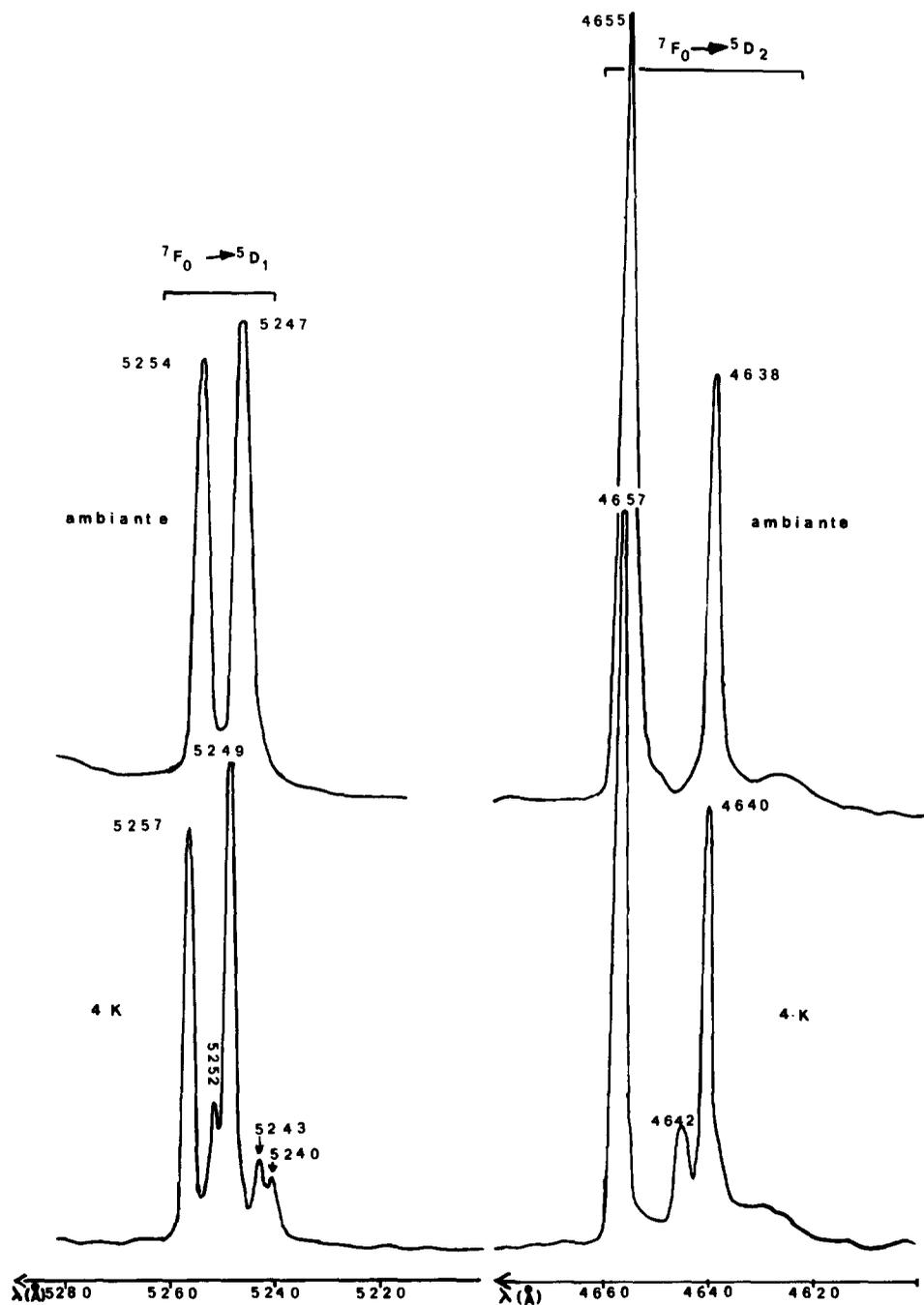


FIG. 4. Spectres d'excitation à 4°K et à température ambiante: transitions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ($\lambda_{\text{em}} = 6198 \text{ \AA}$).

TABLEAU VIII
RbEu₃F₁₀, LONGUEURS D'ONDE EN Å DES TRANSITIONS OBSERVÉES EN
EXCITATION À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

Transitions	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$
	5240 (4°K)	4638	4139	5886	5332
	5243 (4°K)	4642 (4°K)	4149	5918	5338
	5247	4655			5362
	5252 (4°K)				5369
	5254				

sition du type $J = 0 \rightarrow J = 1$, donc l'existence d'une symétrie ponctuelle plus basse que C_{4v} , comme C_{2v} dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. De même les raies satellites sur chaque transition concernée pourraient recevoir une attribution du même type mais pourraient aussi être liées soit à une structure vibronique, soit à des centres complexes comme les paires $\text{Eu}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$ favorisées par la haute concentration en activateur du composé.

Dans le but de mieux résoudre le spectre de fluorescence, nous avons essayé, en vain, d'exciter sélectivement les niveaux 5D_1 et 5D_2 au moyen du flux de la lampe au Xénon de 450 W filtré par un monochromateur Jobin-Yvon H20 de résolution médiocre.

Il est clair cependant, que l'intensité et le profil des spectres de photoluminescence peuvent être assez bien associés dans leur ensemble avec la symétrie ponctuelle C_{4v} .

TABLEAU IX
TRANSITIONS PERMISES EN
SYMÉTRIE C_{4v}

J	Représentations irréductibles	Transitions permises
0	A_1	$0 \leftrightarrow 0 A_1 \rightarrow A_1$ (DE) ^a
		$0 \leftrightarrow 1 A_1 \rightarrow A_2$ (DM) $A_1 \rightarrow E$ (DM)
1	$A_2 + E$	$0 \leftrightarrow 2 A_1 \rightarrow A_1$ (DE)
2	$A_1 + B_1 + B_2 + E$	$A_1 \rightarrow E$ (DE + DM)

^a DE, dipolaire électrique; DM, dipolaire magnétique.

(c) Conclusion

L'étude radiocristallographique du composé RbEu₃F₁₀ sur monocristal conduit à décrire la structure soit dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ soit dans le groupe $F\bar{4}3m$. La différence se situe essentiellement au niveau de la symétrie des polyèdres de coordination de Eu^{3+} : C_{4v} pour $Fm\bar{3}m$ et C_{2v} pour $F\bar{4}3m$. L'analyse des spectres d'excitation et d'émission de la sonde ponctuelle Eu^{3+} utilisée comme technique d'appoint, semble indiquer une symétrie préférentielle du type C_{4v} malgré quelques raies satellites de très faible intensité présentes en plus des raies principales. Aussi il est probable que le groupe d'espace soit $Fm\bar{3}m$ donc que le matériau RbEu₃F₁₀ soit bien isotype de KY₃F₁₀.

Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Cousseins, et Monsieur J. C. Gacon pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble, ainsi que Monsieur Chevalier pour ses conseils sur le plan de la cristallographie. Nos remerciements vont également à Monsieur Schemla qui a bien voulu effectuer les tests d'optique non linéaire.

Bibliographie

1. J. W. PIERCE ET H. Y. P. HONG, in "Proceedings of the Rare Earth Conference at Carefree, Arizona, 1973," p. 527.
2. M. LABEAU, S. ALEONARD, A. VEDRINE, R. BOUTONNET, ET J. C. COUSSEINS, *Mater. Res. Bull.* **9**, 615-624 (1974).

3. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR, ET M. T. ROUX, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3227, (1976).
4. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, ET M. T. ROUX, *J. Solid State Chem.* **24**, 331 (1978).
5. J. CHASSAING, *J. Inorg. Chem.* **37**, 1554 (1975).
6. A. VEDRINE, R. BOUTONNET, R. SABATIER, ET J. C. COUSSEINS, *Bull. Soc. Chim.*, n° 3-4, 445 (1975).
7. P. PORCHER ET P. CARO, *C.R. Acad. Sci. Paris* **280**, 633 (1975).
8. P. PORCHER ET P. CARO, *J. Chem. Phys.* **65**, 89 (1976).
9. P. VALON, G. C. GACON, A. VEDRINE, ET G. BOULON, *J. Solid. State Chem.* **21**, 357 (1877).
10. G. GRENET ET M. R. KIBLER, *J. Solid State Chem.* **23**, 1 (1978).
11. A. ARBUS, B. PICAUD, M.-T. FOURNIER, A. VEDRINE, ET J. C. COUSSEINS, *Mater. Res. Bull.* **13**, 33 (1978).
12. G. BLASSE, A. BRIL, ET W. C. NIEUWPORT, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 1587 (1966).
13. R. A. MCCAULEY ET F. A. HUMMEL, *J. Lumin.* **6**, 105 (1973).
14. G. BLASSE, *Rev. Chim. Miner.* **10**, 39 (1973).
15. L. G. VAN UITERT, in "Luminescence of Inorganic Compounds" (P. Goldbert, Ed.), Academic Press, New York (1966).
16. G. BLASSE, *J. Inorg. Chem.* **30**, 2091 (1966).
17. M. FAUCHER ET P. CARO, *J. Solid State Chem.* **12**, 1 (1975).
18. C. LINEARES, M. BLANCHARD ET F. GAUME-MAHN, in "Conférence sur les éléments des terres rares," Acad. Sci. URSS Moscou, Sept. 12-17 (1972)."
19. G. BOULON, J. P. FAURIE, ET C. MADEJ, *J. Solid State Chem.* **10**, 167 (1975).
20. J. P. FAURIE, G. BOULON, ET M. C. DELAIGUE, *J. Solid State Chem.* **17**, 14 (1976).
21. P. VALON, J. C. COUSSEINS, A. VEDRINE, J. C. GACON, G. BOULON, ET F. K. FONG, *Mater. Res. Bull.* **11**, 43 (1976).
22. F. R. AHMED, "Crystallographic Computing Methods," Munksgaard, Copenhagen (1974).