

Structure cristalline de la phase β -K Er_2F_7 . Composés isotypes

S. ALEONARD, Y. LE FUR, M. F. GORIUS, ET M. TH. ROUX

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 166 X, 38 042 Grenoble Cedex, France

Received April 16, 1979; in final form August 8, 1979

Potassium erbium fluoride β -K Er_2F_7 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pna2_1$, with the unit-cell dimensions $a = 11.820$, $b = 13.333$, $c = 7.816$ Å ($Z = 8$). The crystal structure has been solved from single-crystal diffractometer measurements ($\text{AgK}\alpha$) by Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.042 for 2374 independent observed reflections ($R_w = 0.051$). The four species of erbium atoms are surrounded by eight fluorine atoms. These fluorine atoms form, respectively, three quadratic antiprisms and one dodecahedron, derived from a distorted cube. Two antiprisms and the dodecahedron share two of their faces to form $(\text{Er}_3\text{F}_{17})^{8-}$ groups. These groups are bidimensionally linked and the planes they form are joined together by the third antiprism. A three-dimensional network is then produced, in the tunnels of which potassium atoms are located. Lattice parameters of compounds which are isotypic to the new structure type of β -K Er_2F_7 are given.

Introduction

Des composés de formule $M\text{Ln}_2\text{F}_7$ se forment dans un grand nombre de systèmes $M\text{F}-\text{LnF}_3$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ et Cs ; $\text{Ln} = \text{Y}$ et $\text{Lu} \rightarrow \text{Gd}$). Selon la nature du métal alcalin, de la terre rare et parfois, selon aussi la température à laquelle ils ont été préparés, ces composés sont susceptibles de présenter des types structuraux différents.

L'étude des systèmes $\text{KF}-\text{ErF}_3$ (1, 2) et $\text{RbF}-\text{ErF}_3$ (3) a permis de caractériser trois d'entre eux, présentés respectivement:

— par la phase basse température de KEr_2F_7 (système monoclinique, groupe spatial $C2$, Cm ou $C2/m$, $Z = 8$, $a = 14,27$ Å, $b = 7,99$ Å, $c = 11,92$ Å, $\beta = 125^\circ 9'$).

— par la phase haute température de KEr_2F_7 (système orthorhombique, groupe spatial $Pna2_1$ ou $Pnam$, $Z = 8$, $a = 11,770$ Å, $b = 13,29$ Å, $c = 7,78$ Å).

— par le composé RbEr_2F_7 (système hexagonal, groupe spatial $P6_3$, $P6_3/m$ ou $P6_322$, $Z = 16$, $a = 15,585$ Å, $c = 11,968$ Å).

Ce travail est consacré à l'étude structurale de la variété haute température de KEr_2F_7 (ou phase β -K Er_2F_7). Nous mentionnerons également les composés qui lui sont isotypes et nous en préciserons les caractéristiques cristallographiques.

Conditions expérimentales

Des monocristaux de la phase β -K Er_2F_7 se forment par frittage du composé à 850°C pendant huit jours. Leur tendance à s'accoler par deux ou trois ne nous a pas permis d'obtenir de sphères monocristallines. Nous avons cependant réussi à isoler un petit cristal d'assez bonne qualité se présentant, approximativement, sous forme d'un cube de 0,127 mm de côté.

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la longueur d'onde de l'argent, avec monochromateur de graphite. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à 30° (θ). Les raies hkl de la

demi-sphère d'Ewald ($l \geq 0$) ont été mesurées en balayage ω , à la vitesse de $0,02^\circ S^{-1}$ dans un domaine d'intégration de 1° . Aux deux extrémités de ce domaine, le fond continu a été mesuré pendant une période de 10 secondes et n'ont été retenues que les intensités telles que $I_{pic} - 2I_{pic}^{1/2} > I_{fond}$ continu.

Les 9740 réflexions enregistrées ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation. Nous n'avons gardé que les réflexions indépendantes dont les équivalentes avaient été toutes observées ou présentaient une erreur relative sur leurs facteurs de structures $< 0,15$. A chacune des 2405 réflexions indépendantes ainsi obtenues a été attribuée la moyenne des intensités des réflexions équivalentes.

La valeur du coefficient d'absorption linéaire de KEr_2F_7 est $\mu = 139 \text{ cm}^{-1}$ à la longueur d'onde λ ($AgK\alpha$). En assimilant le cristal étudié à une sphère de même volume, donc de $0,078 \text{ mm}$ de rayon, le facteur de transmission correspondant à $\mu R = 1,08$ varie de 10% de sa valeur entre 4 et 30° (θ). Vu la forme et la qualité moyenne du cristal, les intensités des raies de diffraction n'ont pas été corrigées des effets d'absorption.

Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline de β - KEr_2F_7 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 (4) 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 fluor, de potassium et erbium avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par Cromer et Liberman (5).

Sur les sections de Patterson réalisées perpendiculairement à l'axe c , les pics intenses observés en $(0\ 0\ 0,46)$ et $(0\ 0\ 0,55)$ indiquaient qu'au moins deux atomes lourds possédaient les mêmes cotes x et y , mais des cotes z différentes de $\frac{1}{2}$. De telles positions ne

pouvaient correspondre qu'à deux sites $4a(xyz, \dots)$ du groupe non centrosymétrique $Pna2_1$.

La position des quatre premiers atomes d'erbium [$4Er(3)$] a été déduite de l'examen des sections de Patterson. Une synthèse de Fourier avec les atomes $Er(3)$ a permis de localiser les douze autres. Moyennant le blocage de la position de l'un d'entre eux, un affinement sur tous les atomes d'erbium auxquels a été attribué un coefficient de température isotrope $B = 1$, a conduit à une valeur de R de $0,173$ [$R = \sum |F_0 - |F_c|| / \sum F_0$]. Une synthèse de Fourier-différence a alors permis de situer les huit atomes de potassium et les 56 atomes de fluor.

L'affinement des coordonnées de tous les atomes moyennant toujours le blocage de celles de l'un d'entre eux n'abaisse qu'assez peu le coefficient R qui se stabilise à $0,150$. L'existence de corrélations importantes entre les coordonnées atomiques et les facteurs de température des couples $Er(2)$ - $Er(3)$, $F(2)$ - $F(12)$, $F(3)$ - $F(4)$, $F(8)$ - $F(13)$ et $F(9)$ - $F(14)$, due au rôle de pseudomiroir joué par le plan (001) , nous a conduit à affiner séparément les trois séries d'atomes: $Er(1)$, $Er(4)$, $K(1)$, $K(2)$, $F(1)$, $F(5)$, $F(6)$, $F(7)$, $F(10)$, $F(11)$; $Er(2)$, $F(2)$, $F(3)$, $F(8)$, $F(9)$ et $Er(3)$, $F(12)$, $F(4)$, $F(13)$, $F(14)$.

Après quelques cycles d'affinement portant sur les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotropes de chaque série d'atomes, le coefficient R s'est abaissé à $0,051$. Après rejet de 29 réflexions aux petits angles ($0,10 < \sin \theta / \lambda < 0,20$) et des 2 réflexions les plus fortes (062 et 004) particulièrement douteuses (extinction), une dernière série d'affinements en attribuant des facteurs de température anisotropes aux cations, a conduit aux valeurs $R = 0,042$ et $R_w = 0,051$ [en utilisant pour minimiser l'expression $\sum_w |F_0 - |F_c||^2$, la pondération déterminée selon Corfield *et al.* (6)]. Une dernière synthèse de Fourier-différence

vérifie l'absence de tout pic résiduel significatif.¹

Le Tableau I rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs de température isotropes, le Tableau II les coefficients thermiques anisotropes β_{ij} des atomes d'erbium et de potassium, et le Tableau III les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique de ces deux cations. Dans le Tableau IV sont consignés les distances interatomiques et les angles des principales liaisons.

¹ See NAPS document No. 20000 for 24 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.

Il est à noter qu'un calcul tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes de fluor n'apporte aucune amélioration au facteur R , et que, de plus, il ne permet pas de définir d'ellipsoïdes de vibration pour certains d'entre eux.

Une détermination structurale plus précise ne pourra être réalisée qu'avec un cristal de bonne qualité, taillé en sphère et après correction des effets d'absorption et d'extinction (les facteurs de structure des raies fortes sont en effet observés systématiquement inférieurs aux facteurs de structure calculés).

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure de β -K₂Er₂F₇ sur le plan (001). Comme dans les composés KLn_3F_{10} , la terre rare est entourée de huit atomes de fluor et les atomes de potassium sont localisés dans

TABLEAU I
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET COEFFICIENT DE TEMPÉRATURE ISOTROPES

	x	y	z	B (Å ²)
Er(1)	-0,00 576(3)	0,74 205(3)	0,00 771(35)	0,549
Er(2)	0,25 564(10)	0,33 715(8)	0,78 143(15)	0,517
Er(3)	0,24 307(9)	0,83 579(8)	0,73 383(15)	0,438
Er(4)	0,20 963(3)	0,06 215(3)	0,50 825(39)	0,493
K(1)	0,08 394(29)	0,09 501(29)	-0,00 083(196)	1,540
K(2)	0,43 428(57)	0,06 870(67)	-0,02 025(129)	3,439
F(1)	0,1616(7)	0,4204(9)	0,0076(21)	0,87(19)
F(2)	0,1744(20)	0,2021(18)	0,6619(32)	0,93(25)
F(3)	0,2831(15)	0,5016(15)	0,2721(20)	1,17(43)
F(4)	0,2204(14)	0,0028(6)	0,2421(17)	1,11(22)
F(5)	0,2431(7)	0,2338(7)	0,0096(41)	0,99(19)
F(6)	0,3647(6)	0,4044(5)	0,0026(38)	0,98(21)
F(7)	0,3124(9)	0,3374(8)	0,5132(25)	1,22(20)
F(8)	0,4289(13)	0,2679(17)	0,7656(19)	1,61(33)
F(9)	0,0887(8)	0,3699(10)	0,6828(16)	0,84(47)
F(10)	0,3764(6)	0,1245(11)	0,5089(35)	1,05(24)
F(11)	0,0245(9)	0,0886(7)	0,4925(27)	1,14(24)
F(12)	0,1640(12)	0,1963(10)	0,3342(20)	0,80(24)
F(13)	0,4252(14)	0,2660(12)	0,2589(21)	1,71(61)
F(14)	0,0851(22)	0,3843(13)	0,3369(35)	0,87(53)

TABLEAU II
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES ($\times 10^5$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	$^*\beta_{13}$	β_{23}
Er(1)	101(2)	81(2)	207(5)	6(1)	41(11)	-84(9)
Er(2)	121(7)	78(6)	131(14)	-19(5)	-39(8)	15(7)
Er(3)	99(7)	68(5)	113(13)	-7(5)	38(8)	43(6)
Er(4)	107(2)	54(1)	204(5)	-3(1)	31(11)	-18(9)
K(1)	191(11)	246(11)	737(108)	-67(9)	124(43)	-40(35)
K(2)	388(27)	519(31)	1824(261)	13(24)	-56(52)	-22(55)

les cavités créées par l'enchaînement des polyèdres $(\text{ErF}_8)^{5-}$.

A. Etude de l'environnement des atomes d'erbium

Autour de Er(1), Er(2) et Er(3), les huit atomes de fluor forment le même environnement d'antiprisme quadratique d'Archimède que celui observé dans KY_3F_{10} (7), $\beta\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$ (8) et $\beta\text{-KER}_3\text{F}_{10}$ (9). Ces

antiprismes sont représentés sur les Figs. 2, 3 et 4. Les huit atomes de fluor se répartissent dans deux plans sensiblement parallèles, mais les "carrés" formés par quatre atomes de fluor sont assez déformés: leurs angles peuvent varier entre 81 et 100° et leurs côtés différer de 0,10 à 0,30 Å, ces dernières distances restant toutefois généralement inférieures 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 50 et 65° restent bien caractéristiques d'une rotation d'environ 45° d'un des "carrés" par rapport à l'autre.

Autour de Er(1), une des bases carrées est nettement plus petite que l'autre (moyennes des côtés: 2,63 et 2,91 Å) et il lui correspond les distances moyennes Er-F les plus grandes (soit respectivement 2,38 et 2,22 Å).

TABLEAU III

AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION THERMIQUE^a

	u	θ_a	θ_b	θ_c
Er(1)	0,107	103	46	133
	0,087	23	68	85
	0,043	108	52	44
Er(2)	0,101	35	119	108
	0,078	61	29	95
	0,058	72	94	19
Er(3)	0,089	42	65	59
	0,084	126	38	78
	0,040	109	117	34
Er(4)	0,093	37	101	55
	0,076	125	121	51
	0,066	100	33	58
K(1)	0,169	117	54	132
	0,143	91	42	48
	0,097	27	71	110
K(2)	0,238	95	97	9
	0,216	88	8	83
	0,165	6	93	85

^a u^2 = carrés moyens des amplitudes de vibration thermique (Å^2) le long des axes principaux des ellipsoïdes; θ_a , θ_b , θ_c : angles (°) de ces axes avec les axes cristallographiques a , b , c .

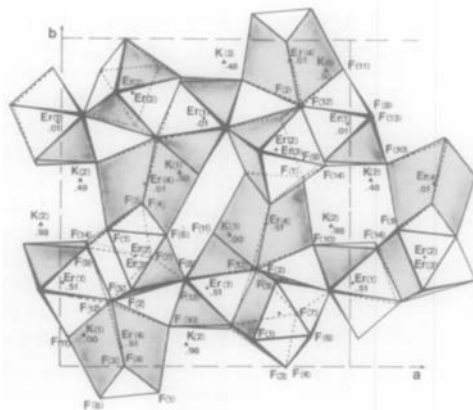


FIG. 1. Projection (001) de la structure de $\beta\text{-KER}_2\text{F}_7$.

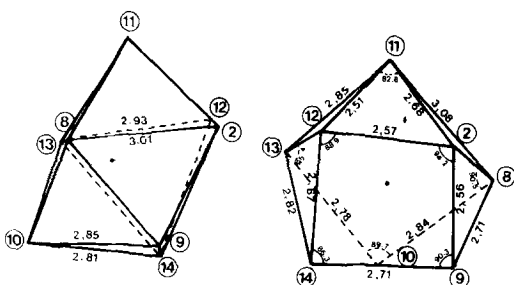


FIG. 2. Environnement des atomes Er(1).

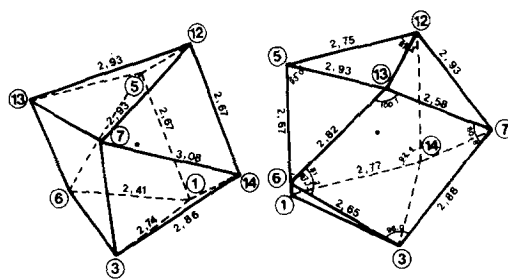


FIG. 4. Environnement des atomes Er(3).

Par contre, autour de Er(2) et Er(3), les bases carrées sont approximativement de la même dimension et les distances Er-F qui leur correspondent sont de même, sensiblement égales, mais toujours inférieures à la somme des rayons ioniques [soit 2,33 Å selon Shannon and Prewitt (10)].

L'environnement de Er(4), reproduit sur la Fig. 5, est tout-à-fait différent. Les huit atomes de fluor se répartissent sensiblement dans quatre plans, deux à deux parallèles, pouvant être comparés aux quatre faces adjacentes d'un cube. Dans chacun de ces quatre plans, quatre atomes de fluor forment approximativement des losanges, avec des distances moyennes F-F variant de 2,67 à 2,80 Å. Les deux autres faces du cube sont transformées chacune en deux triangles. La figure obtenue s'explique facilement par une rotation dans leur plan de chacune des quatre faces planes adjacentes d'un cube (l'antiprisme correspondant, lui, à la rotation dans son plan d'une seule face du cube).

Les distances Er(4)-F sont pratiquement identiques aux distances Er(2)-F et Er(3)-F.

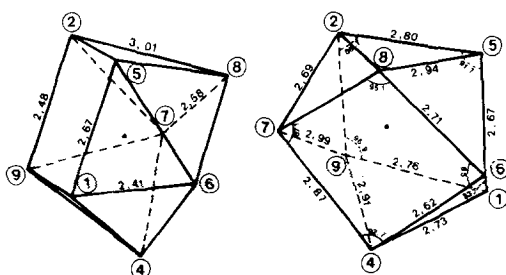


FIG. 3. Environnement des atomes Er(2).

B. Etude de l'environnement des atomes de potassium

Les atomes de fluor proches voisins des atomes K(1) et K(2) donnent lieu aux environnements représentés sur les Figs. 6 et 7.

L'atome K(1) se trouve au centre d'un polyèdre complexe formé par cinq atomes de fluor à une distance moyenne de 2,69 Å et quatre autres à des distances variant de 3,09 à 3,33 Å. Ce polyèdre comprend des faces pratiquement planes délimitant deux types de prismes trigonaux. L'un d'eux, représenté sur la Fig. 5, est formé par les trois faces F(6)-F(11)-F(3)-F(8), F(6)-F(11)-F(4)-F(13) et F(3)-F(4)-F(13)-F(8). Un deuxième polyèdre est formé par les trois faces F(3)-F(4)-F(13)-F(8), F(13)-F(8)-F(2)-F(12) et F(2)-F(12)-F(4)-F(3).

Il est à remarquer que, comme dans les structures $M\text{Ln}_3\text{F}_{10}$, quatre des plus proches voisins [F(3), F(4), F(5) et F(6)] forment un tétraèdre, mais "étiré".

L'atome K(2) a seulement deux voisins à la distance moyenne 2,70 Å et neuf autres à des

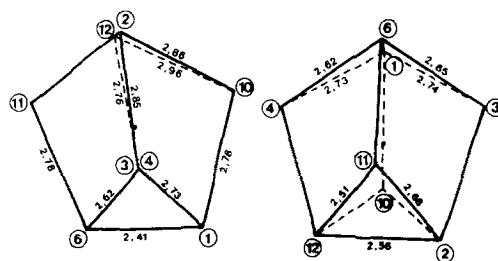


FIG. 5. Environnement des atomes Er(4).

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DES LIAISONS (°)

Environnement des atomes Er(1)					
Er(1)-F(2):	2,45(2)	F(2)-F(9):	2,56(2)	F(2)-F(9)-F(14):	90°3(8)
Er(1)-F(9):	2,28(1)	F(9)-F(14):	2,71(3)	F(9)-F(14)-F(12):	86,3(8)
Er(1)-F(14):	2,34(2)	F(14)-F(12):	2,67(2)	F(14)-F(12)-F(2):	88,9(9)
Er(1)-F(12):	2,45(1)	F(12)-F(2):	2,57(3)	F(12)-F(2)-F(9):	94,2(9)
Moyenne:	2,38	Moyenne:	2,63	Total:	359,7
Er(1)-F(8):	2,24(1)	F(8)-F(11):	3,08(2)	F(8)-F(11)-F(13):	82,8(6)
Er(1)-F(10):	2,19(1)	F(11)-F(13):	2,85(3)	F(11)-F(13)-F(10):	95,4(6)
Er(1)-F(13):	2,27(1)	F(13)-F(10):	2,78(3)	F(13)-F(10)-F(8):	89,7(7)
Er(1)-F(11):	2,19(2)	F(10)-F(8):	2,84(3)	F(10)-F(8)-F(11):	90,5(6)
Moyenne:	2,22	Moyenne:	2,91	Total:	358,4
F(12)-F(13):	2,93(2)	F(13)-F(12)-F(11):	64,2(5)		
F(12)-F(11):	2,51(2)	F(11)-F(2)-F(8):	67,4(7)		
F(14)-F(13):	2,82(3)	F(8)-F(9)-F(10):	61,3(6)		
F(14)-F(10):	2,81(3)	F(10)-F(14)-F(13):	59,1(7)		
F(9)-F(10):	2,85(2)	Moyenne:	61,5		
F(9)-F(8):	2,71(2)	F(14)-F(10)-F(9):	57,2(6)		
F(2)-F(11):	2,68(3)	F(12)-F(13)-F(14):	55,4(6)		
F(2)-F(8):	3,01(3)	F(12)-F(11)-F(2):	59,1(7)		
Moyenne:	2,76	F(2)-F(8)-F(9):	51,8(6)		
		Moyenne:	57,2		
Environnement des atomes Er(2)					
Er(2)-F(4):	2,247(8)	F(4)-F(6):	2,62(3)	F(4)-F(6)-F(8):	85,0(6)
Er(2)-F(6):	2,33(2)	F(6)-F(8):	2,71(3)	F(6)-F(8)-F(7):	95,1(9)
Er(2)-F(8):	2,20(2)	F(8)-F(7):	2,58(2)	F(8)-F(7)-F(4):	87,1(8)
Er(2)-F(7):	2,25(2)	F(7)-F(4):	2,87(2)	F(7)-F(4)-F(6):	92,7(6)
Moyenne:	2,26	Moyenne:	2,70	Total:	359,9
Er(2)-F(1):	2,36(1)	F(1)-F(9):	2,76(2)	F(5)-F(1)-F(9):	83,7(5)
Er(2)-F(5):	2,26(3)	F(9)-F(2):	2,48(3)	F(1)-F(9)-F(2):	96,9(8)
Er(2)-F(2):	2,24(2)	F(2)-F(5):	2,80(4)	F(9)-F(2)-F(5):	86,7(9)
Er(2)-F(9):	2,16(1)	F(5)-F(1):	2,67(1)	F(2)-F(5)-F(1):	91,7(7)
Moyenne:	2,26	Moyenne:	2,68	Total:	359,0
F(8)-F(2):	3,01(3)	F(2)-F(8)-F(5):	56,3(6)		
F(8)-F(5):	2,94(3)	F(5)-F(6)-F(1):	62,8(6)		
F(7)-F(2):	2,69(3)	F(1)-F(4)-F(9):	58,6(4)		
F(7)-F(9):	2,99(2)	F(9)-F(7)-F(2):	51,0(6)		
F(4)-F(9):	2,91(2)	Moyenne:	57,5		
F(4)-F(1):	2,73(2)	F(7)-F(9)-F(4):	58,2(4)		
F(6)-F(1):	2,41(1)	F(6)-F(1)-F(4):	61,0(5)		
F(6)-F(5):	2,67(1)	F(8)-F(5)-F(6):	57,2(6)		
Moyenne:	2,77	F(8)-F(2)-F(7):	53,1(5)		
		Moyenne:	59,0		
Environnement des atomes Er(3)					
Er(3)-F(1):	2,38(1)	F(1)-F(14):	2,77(3)	F(1)-F(14)-F(12):	92,4(8)
Er(3)-F(5):	2,22(3)	F(14)-F(12):	2,67(2)	F(14)-F(12)-F(5):	87,4(7)
Er(3)-F(12):	2,30(1)	F(12)-F(5):	2,75(3)	F(12)-F(5)-F(1):	93,0(6)
Er(3)-F(14):	2,28(3)	F(5)-F(1):	2,67(1)	F(5)-F(1)-F(14):	87,1(8)
Moyenne:	2,30	Moyenne:	2,72	Total:	359,9

TABLEAU IV—Continué

Er(3)–F(3):	2,25(2)	F(3)–F(6):	2,65(3)	F(6)–F(3)–F(7):	96,0(7)
Er(3)–F(6):	2,38(3)	F(6)–F(13):	2,82(3)	F(3)–F(7)–F(13):	80,8(6)
Er(3)–F(13):	2,20(2)	F(13)–F(7):	2,58(2)	F(7)–F(13)–F(6):	100,1(7)
Er(3)–F(7):	2,28(2)	F(7)–F(3):	2,88(2)	F(13)–F(6)–F(3):	81,2(6)
Moyenne:	2,28	Moyenne:	2,73	Total:	358,1
F(13)–F(5):	2,93(3)	F(5)–F(13)–F(12):	49,0(5)		
F(13)–F(12):	2,93(2)	F(12)–F(7)–F(14):	50,8(6)		
F(7)–F(12):	2,93(2)	F(14)–F(3)–F(1):	59,3(7)		
F(7)–F(14):	3,08(3)	F(1)–F(6)–F(5):	62,8(6)		
F(3)–F(14):	2,86(3)	Moyenne:	55,5		
F(3)–F(1):	2,74(2)	F(13)–F(5)–F(6):	59,9(6)		
F(6)–F(1):	2,41(1)	F(6)–F(1)–F(3):	61,7(6)		
F(6)–F(5):	2,67(1)	F(7)–F(14)–F(3):	59,1(7)		
Moyenne:	2,82	F(7)–F(12)–F(13):	50,0(5)		
		Moyenne:	57,7		
Environnement des atomes Er(4)					
Er(4)–F(1):	2,43(1)	Er(4)–F(3):	2,22(2)		
Er(4)–F(6):	2,279(6)	Er(4)–F(4):	2,23(1)		
Er(4)–F(10):	2,140(9)	Er(4)–F(2):	2,28(3)		
Er(4)–F(11):	2,22(1)	Er(4)–F(12):	2,31(1)		
		Moyenne:	2,26		
"Faces adjacentes"					
F(1)–F(4):	2,73(2)	F(4)–F(12)–F(10):	65,3(5)	F(1)–F(10):	2,76(2)
F(4)–F(12):	2,76(2)	F(12)–F(10)–F(1):	101,7(7)	F(10)–F(2):	2,86(3)
F(12)–F(10):	2,96(2)	F(10)–F(1)–F(4):	70,0(7)	F(2)–F(3):	2,85(3)
F(10)–F(1):	2,76(2)	F(1)–F(4)–F(12):	107,1(7)	F(3)–F(1):	2,74(2)
Moyenne:	2,80	Total:	344,1	Moyenne:	2,80
F(4)–F(12):	2,76(2)	F(12)–F(11)–F(6):	102,1(6)	F(11)–F(6):	2,78(1)
F(12)–F(11):	2,51(2)	F(11)–F(6)–F(4):	73,6(5)	F(6)–F(3):	2,65(3)
F(11)–F(6):	2,78(1)	F(6)–F(4)–F(12):	100,0(6)	F(3)–F(2):	2,85(3)
F(6)–F(4):	2,62(3)	F(4)–F(12)–F(11):	75,7(6)	F(2)–F(11):	2,68(3)
Moyenne:	2,67	Total:	351,4	Moyenne:	2,74
				Total:	349,8
"Rapprocher triangles"					
F(1)–F(6):	2,41(1)	F(1)–F(6):	2,41(1)	F(10)–F(12):	2,96(2)
F(6)–F(3):	2,65(3)	F(6)–F(4):	2,62(3)	F(12)–F(2):	2,56(3)
F(3)–F(1):	2,74(2)	F(4)–F(1):	2,73(2)	F(2)–F(10):	2,86(3)
				F(2)–F(12):	2,56(3)
				F(12)–F(11):	2,51(2)
				F(11)–F(2):	2,68(3)
Environnement des atomes K(1)					
K(1)–F(3):	2,67(2)	}	Moyenne: 2,69		
K(1)–F(4):	2,78(2)				
K(1)–F(5):	2,64(1)				
K(1)–F(6):	2,592(8)				
K(1)–F(11):	2,76(1)				
K(1)–F(2):	3,18(3)				
K(1)–F(12):	3,09(2)				
K(1)–F(8):	3,17(2)				
K(1)–F(13):	3,33(2)				
F(3)–F(5):	3,62(3)	F(3)–F(6)–F(5):	44,6(3)		
F(5)–F(4):	3,59(2)	F(5)–F(6)–F(4):	43,8(3)		
F(4)–F(3):	3,67(2)	F(4)–F(6)–F(3):	45,6(3)		

TABLEAU IV—Continué

F(5)-F(6):	4,84(1)	F(6)-F(5)-F(4):	67,0(4)
F(3)-F(6):	4,70(2)	F(6)-F(5)-F(3):	65,8(4)
F(4)-F(6):	4,77(2)	F(6)-F(4)-F(5):	69,1(4)
		F(6)-F(4)-F(3):	66,3(4)
		F(6)-F(3)-F(4):	68,0(4)
		F(6)-F(3)-F(5):	69,6(4)

Environnement des atomes K(2)

K(2)-F(1):	2,70(1)		
K(2)-F(14):	2,71(2)		
K(2)-F(9):	3,06(1)	F(3)-F(5):	3,62(3)
K(2)-F(9')	3,10(2)	F(5)-F(4):	3,59(2)
K(2)-F(8):	3,14(2)	F(4)-F(3):	3,67(2)
K(2)-F(3):	3,17(2)		
K(2)-F(5):	3,16(1)	F(3)-F(4)-F(5):	59,9(4)
K(2)-F(4):	3,37(2)	F(4)-F(5)-F(3):	61,3(4)
K(2)-F(14')	3,37(3)	F(5)-F(3)-F(4):	58,9(4)
K(2)-F(10):	3,42(1)		
K(2)-F(13):	3,42(2)	F(3)-F(14)-F(9):	101,7(9)
F(3)-F(4):	3,67(2)	F(14)-F(9)-F(4):	97,4(7)
F(4)-F(9):	2,91(2)	F(9)-F(4)-F(3):	81,2(5)
F(9)-F(14):	2,71(3)	F(4)-F(3)-F(14):	79,4(7)
F(14)-F(3):	2,86(3)		

Total: 359,7

distances variant de 3,06 à 3,42 Å. Huit d'entre eux forment un polyèdre limité par quatre faces pratiquement planes [F(3)-F(4)-F(9)-F(14), F(9)-F(14)-F(9')-F(14'), F(9')-F(14')-F(13)-F(8), F(13)-F(8)-F(3)-F(4)] correspondant aux quatre faces adjacentes d'un cube très déformé.

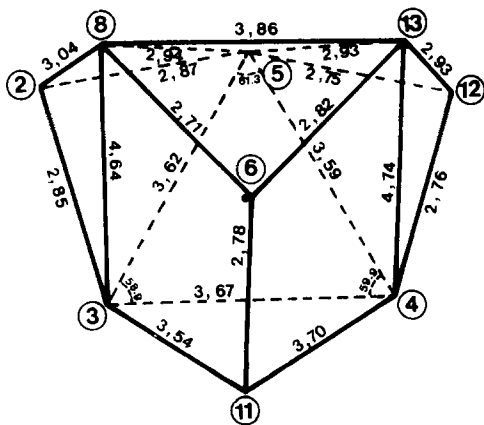


FIG. 6. Environnement des atomes K(1).

Les atomes de potassium sont peu liés aux atomes de fluor qui les entourent. Il y a donc tout lieu de penser qu'ils ne font que se loger dans les cavités créées par l'enchaînement des polyèdres $(\text{ErF}_8)^{5-}$ et que la forte agita-

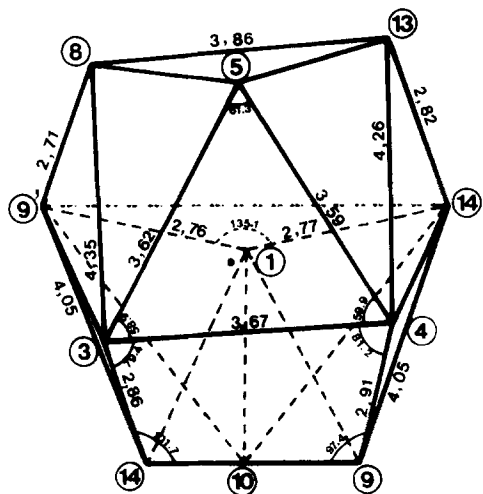


FIG. 7. Environnement des atomes K(2).

tion thermique de l'atome K(2) rend compte des liaisons K(2)-F particulièrement faibles.

C. Caractéristiques de la structure

La Fig. 1, correspondant à la projection (001) de β -K Er_2F_7 , montre qu'effectivement l'enchaînement tridimensionnel des polyèdres $(\text{ErF}_8)^{5-}$ ménage de larges canaux parallèles à *c*, dans lesquels se trouvent les atomes de potassium. Cet enchaînement peut être décrit par l'empilement, perpendiculairement à *a*, de deux types de plans cationiques: l'un contenant les trois espèces d'atomes d'erbium Er(2), Er(3) et Er(4), l'autre contenant les deux atomes de potassium et l'atome d'erbium Er(1), les deux types de plans se déduisant l'un de l'autre par rotation autour des axes hélicoïdaux.

Sur la Fig. 8 est mis en évidence l'enchaînement des polyèdres environnant les atomes Er(2), Er(3) et Er(4) situés à la cote $x \approx \frac{3}{4}$. Dans ce plan, trois polyèdres de types différents partagent chacun deux faces avec celles de deux voisins pour former des groupements $(\text{Er}_3\text{F}_{17})^{8-}$. Ces groupements se lient entre eux par leurs sommets libres pour constituer des cycles de symétrie

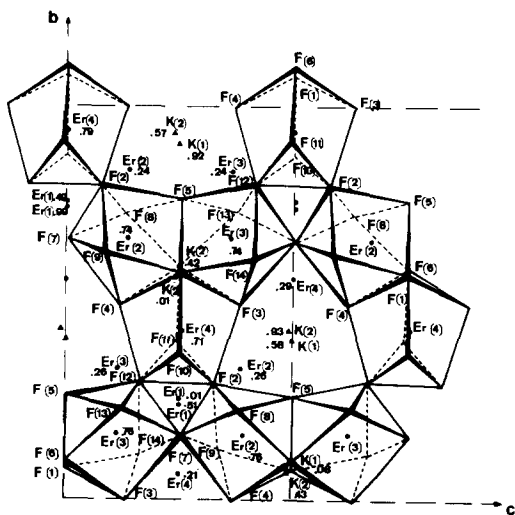


FIG. 8. Projection (100) de la structure de β -K Er_2F_7 . Enchaînement des polyèdres (ErF_8) dans le plan de cote $x \approx \frac{3}{4}$.

pratiquement hexagonale. Les plans de cotes $\pm \frac{1}{4}$ sont formés par l'enchaînement bidimensionnel de ces cycles, enchaînement pouvant aussi être décrit comme constitué par des chaînes Er(2)-Er(3)-Er(2),... se propageant parallèlement à *c* et reliées entre elles par les polyèdres $[\text{Er}(4)\text{F}_8]^{5-}$.

Les plans de cotes $\pm \frac{1}{4}$ sont reliés entre eux par les polyèdres entourant les atomes Er(1) situés aux cotes 0 et $\frac{1}{2}$. La Fig. 9 représente les polyèdres $[\text{Er}(1)\text{F}_8]^{5-}$ centrés sur le plan de cote $x = 0$. On voit qu'ils partagent:

—trois de leurs sommets [F(8), F(10) et F(13)] avec ceux de trois polyèdres Er(2), Er(4) et Er(3) d'une des couches.

—une face [F(2)-F(11)-F(12)] et deux arêtes [F(2)-F(9) et F(12)-F(14)] avec respectivement une face d'un antiprisme Er(4) et les arêtes de deux antiprismes Er(2) et Er(3).

La Fig. 9 met également en évidence les cavités dans lesquelles se logent les atomes de potassium. Ils forment eux-aussi des cycles d'ordre 6 autour des antiprismes $[\text{Er}(1)-\text{F}_8]^{5-}$. Leur disposition dans ces cycles [ils se succèdent selon la séquence

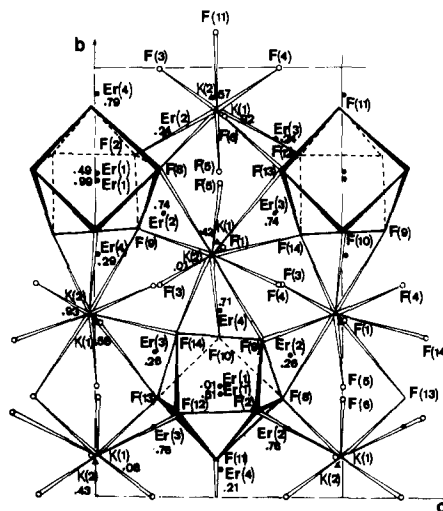
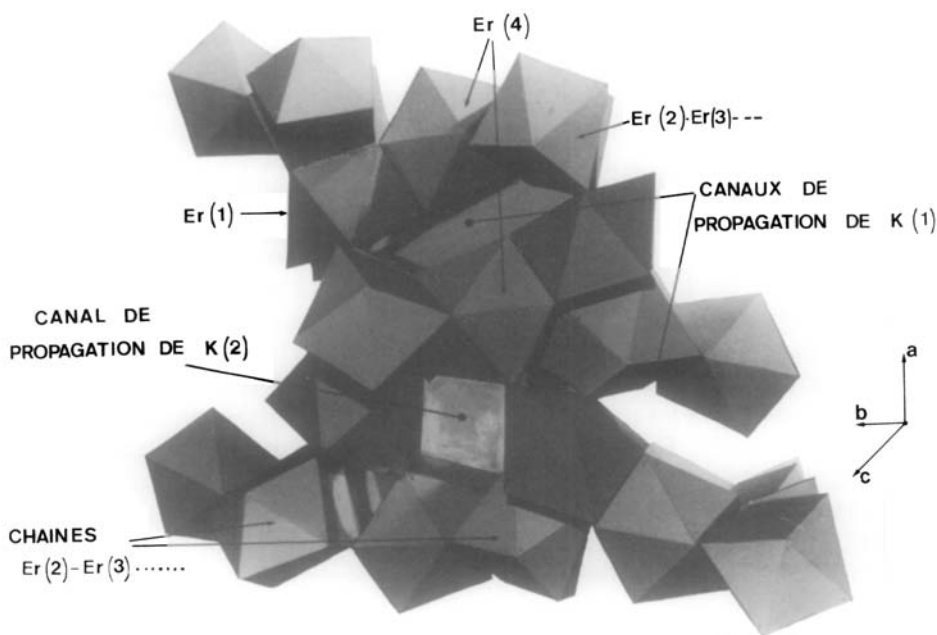


FIG. 9. Projection (100) de la structure de β -K Er_2F_7 . Enchaînement des antiprismes $[\text{Er}(1)\text{F}_8]$ et des polyèdres entourant les atomes de potassium dans le plan de cote $x \approx 0$.

FIG. 10. Modèle représentant la structure de β - KEr_2F_7 .

3K(1)–3K(2)] et la liaison entre ces cycles sont telles que les atomes K(1) d'une part et K(2) d'autre part, restent situés dans des canaux, d'environ 4 Å de diamètre, se propageant parallèlement à la direction *c* et se jumelant de part et d'autre des antiprismes Er(1). Toutefois, comme le montrent plus

expressément les Figs. 1 et 10, la propagation parallèlement à *c* des canaux contenant les atomes K(2) est moins gênée par l'enchaînement des polyèdres $(\text{ErF}_8)^{5-}$ que celle des canaux contenant les atomes K(1). La forte agitation thermique des atomes K(2) traduit leur plus grand degré de liberté.

TABLEAU V

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES COMPOSÉS ISOTYPES DE β - KEr_2F_7

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Volume moléculaire (Å ³)	Densité	Références
α - KLu_2F_7	11,68 _{6±1}	13,16 _{5±2}	7,68 _{9±1}	147,87	5,83	Ce travail
α - KYb_2F_7	11,71 _{5±6}	13,24 _{1±5}	7,73 _{5±5}	149,98	5,70	(1, 11)
KTm_2F_7	{ 11,76 _{1±5} 11,78 _{2±9}	{ 13,27 _{3±4} 13,29 _{±1}	{ 7,76 _{3±3} 7,75 _{1±6}	151,50 151,60	5,56	Ce travail Indexation des données de (12)
β - KEr_2F_7	{ 11,77 _{0±9} 11,820	{ 13,29 _{5±8} 13,333	{ 7,78 _{9±4} 7,816	152,35 153,97	5,49 5,43	(1, 2) Maille donnée par le diffractomètre
β - KY_2F_7	11,82 _{0±3}	13,33 _{7±4}	7,82 _{1±2}	154,12	3,75	Ce travail

Composés isotypes

Parmi les composés MLn_2F_7 isolés jusqu'ici, le type de structure présenté par β -K Er_2F_7 ne semble pouvoir être attribué sans ambiguïté qu'à cinq composés. Leurs constantes de mailles affinées par la méthode des moindres carrés à partir de spectres de poudre, sont indiquées dans le tableau V. (Les variétés α et β correspondent respectivement à des phases basse et haute température.)

Conclusion

A notre connaissance, le type de structure présenté par la phase β -K Er_2F_7 est entièrement nouveau. En particulier, il n'est observé avec aucun composé de l'indium ou du scandium de même formule chimique.

Comme dans les phases MLn_3F_{10} , les quatre atomes de terre rare que contient la structure sont entourés de huit ions F^- . Mais ces derniers ne forment des antiprismes qu'autour de trois d'entre eux, l'environnement du quatrième [Er(4)] correspondant à un cube dont quatre faces adjacentes ont subi chacune une rotation dans leur plan. De plus, l'enchaînement des polyèdres $(\text{ErF}_8)^{5-}$ est totalement différent de celui rencontré dans les composés MLn_3F_{10} .

Il est à remarquer que dans ce type de structure, les cations se répartissent dans des plans parallèles à (100) et dans chacun de ces plans, se trouvent sensiblement aux noeuds d'un réseau hexagonal de constante $\cong 7,7 \text{ \AA}$ [$13,29 \text{ \AA} \cong 7,7 \times 3^{1/2}$].

Si l'on considère la maille hexagonale de Rb $\text{Er}_2\text{F}_7(3)$, on constate que ses constantes a

et c sont étroitement reliées à celles de β -K Er_2F_7 [$a \cong 2 \times 7,7 \text{ \AA}$, c légèrement supérieur à $11,77 \text{ \AA}$]. Ces deux types de structure présentent donc certainement de fortes analogies, se traduisant par des diagrammes de poudre pratiquement identiques: aussi de nombreux composés MLn_2F_7 avec $M = \text{Rb}, \text{Tl}$ et Cs sont-ils indiqués dans la littérature comme isotypes soit de Rb Er_2F_7 , soit de β -K Er_2F_7 . Seule une étude sur monocristal permettra de les différencier.

Le type structural présenté par Rb Er_2F_7 est actuellement en cours d'étude.

Références

1. M. LABEAU, Thèse de 3ème Cycle, Grenoble (1973).
2. S. ALEONARD, M. LABEAU, Y. LE FUR, ET M. F. GORIUS, *Mater. Res. Bull.* **8**, 605 (1973).
3. S. ALEONARD, O. GONZALES, M. F. GORIUS, ET M. T. ROUX, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1185 (1975).
4. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
5. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**(5), 1891 (1970).
6. W. R. CORFIELD, R. J. DOEDENS, ET J. A. IBERS, *Inorg. Chem.* **6**, 197 (1967).
7. J. W. PIERCE ET Y. P. HONG, in "Proceedings, Tenth Rare-Earth Research Conference," 527 (1973).
8. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, Y. LE FUR, ET M. T. ROUX, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 3227 (1976).
9. S. ALEONARD, J. C. GUITEL, ET M. T. ROUX, *J. Solid State Chem.* **24**, 331 (1978).
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
11. M. LABEAU, S. ALEONARD, A. VEDRINE, R. BOUTONNET, ET J. C. COUSSEINS, *Mater. Res. Bull.* **9**, 615 (1974).
12. A. COUSSON, Thèse de 3ème Cycle, Clermont-Ferrand (1973).