

Structure cristalline de la phase β -KYb₂F₇

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

Laboratoire de Cristallographie (CNRS), 166 X-38042
Grenoble Cedex, France

Received July 24, 1979; in final form December 3, 1979

β -KYb₂F₇ crystallizes in the monoclinic system with parameters $a = 6.528(1) \text{ \AA}$, $b = 4.217(1) \text{ \AA}$, $c = 6.435(1) \text{ \AA}$, $\beta = 115^\circ 94'$, $Z = 1$, and space group $P2$. The structure has been solved from single-crystal automatic four-circle diffractometer data by three-dimensional Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.040. Structural relations with KLu₂F₇ are shown. These structures are characterized by chains of edge-sharing semiregular pentagonal bipyramids fused together by corner sharing in two directions perpendicular to the chains. Large tunnels, in which potassium atoms are located, are formed by the stacking of these planes.

L'étude du système KF-YbF₃ (I) a conduit à l'identification de plusieurs phases nouvelles appartenant à la série K _{x} YbF_(3+x) (avec $x = 0.33, 0.5, 1, 2, 3$). Le composé de formule KYb₂F₇ ($x = 0.5$) présente deux variétés structurales: une forme obtenue à basse température α -KYb₂F₇ (maille orthorhombique de paramètres:

$$a = 11,716(6) \text{ \AA}, \quad b = 13,241(3) \text{ \AA}, \\ c = 7,733(5) \text{ \AA},$$

groupe spatial $Pna2_1$, $Z = 8$) et une forme haute température obtenue à partir de 759°C (maille monoclinique de paramètres:

$$a = 6,528(1) \text{ \AA}, \quad b = 4,217(1) \text{ \AA}, \\ c = 6,435(1) \text{ \AA}, \quad \beta = 115^\circ 94'(2),$$

groupe spatial $P2$, Pm , ou $P2/m$, $Z = 1$). La détermination structurale de cette dernière variété ou phase β -KYb₂F₇ est exposée dans cet article.

Etude cristallographique

Des monocristaux ont été isolés à partir d'un tube scellé trempé à 850°C. La valeur

élevée du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 168 \text{ cm}^{-1}$) nous a conduit à choisir un monocristal de petites dimensions ($0,06 \times 0,06 \times 0,08 \text{ mm}^3$).

L'étude radiocristallographique a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 utilisant la radiation de l'argent avec monochromateur de graphite. Le domaine angulaire exploré s'étendait jusqu'à $25^\circ(\theta)$. Toutes les raies hkl de la sphère d'Ewald ont été mesurées en balayage $\omega-2\theta$ dans un domaine $\Delta\omega = 1,30^\circ + 0,15 \text{ } \mu\text{g } \theta$ à la vitesse de $0,04^\circ \text{ sec}^{-1}$. Le temps de mesure du fond continu de part et d'autre de ce domaine était adapté à l'intensité de la réflexion; n'ont été retenues que les intensités telles que $I_{\text{pic}} - 2 I_{\text{pic}}^{1/2} > I$ found continu.

Ainsi ont été mesurées 1538 réflexions. Après correction du fond continu et du facteur de Lorentz polarisation, leur classement en fonction de θ croissant indiquait des intensités pratiquement identiques pour les raies $hkl, \bar{h}\bar{k}\bar{l}, h\bar{k}l, \bar{h}k\bar{l}$ d'une part et $h\bar{k}\bar{l}, \bar{h}k\bar{l}, h\bar{k}\bar{l}$ d'autre part, compatibles avec les trois groupes spatiaux $P2, Pm$, et $P2/m$.

Les tests de piézo-électricité, négatifs, ne nous ont pas permis de trancher entre ces différents groupes. Après avoir éliminé les réflexions d'intensité nulle et moyenné les intensités des réflexions équivalentes il restait 356 réflexions indépendantes.¹ Les corrections d'absorption n'ont pas été réalisées en raison de la faible valeur du produit $\mu R(0,80)$ et de la forme assez régulière du cristal.

Résolution et affinement de la structure

La structure cristalline a été résolue par la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de structure ont été calculés à l'aide des facteurs de diffusion atomique tabulés par Cromer et Waber (2). Les effets de dispersion anormale ont été corrigés pour les trois atomes (fluor, potassium, et ytterbium) avec les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ donnés par Cromer et Liberman (3).

L'étude des diverses sections de Patterson a permis de localiser sans ambiguïté le

¹ Supplementary material will be available through NAPS. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017. Remit in advance, in U.S. funds only, 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 I
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET D'AGITATION
THERMIQUE ISOTROPE

	$x(\sigma_x)$	$y(\sigma_y)$	$z(\sigma_z)$	B
K	0.5	0.5	0.0	3.50
Yb	0.1922(1)	0.0	0.3088(1)	1.01
F(1)	0.5430(14)	0.0	0.3290(18)	3.55
F(2)	0.1674(16)	0.0	0.9546(18)	3.61
F(3)	0.2112(31)	0.5	0.2932(36)	5.51
F(4)	0.0	0.8928(64)	0.5	3.70

potassium dans une position d'ordre 1 ($\frac{1}{2}$ y0 avec $y \approx 0,50$) du groupe spatial $P2$ et de placer en $(xyz, \bar{x}y\bar{z})$ 6 atomes de fluor et les 2 atomes d'ytterbium pour lesquels nous avons fixé $y = 0.0$. Les coordonnées du septième atome de fluor ont été déterminées par synthèse de Fourier.

Une série d'affinements par moindres carrés portant sur les coordonnées réduites de l'ensemble des atomes et les facteurs d'agitation thermique isotropes, conduit à un résidu cristallographique $R = 0,073$.

Une nouvelle série d'affinements avec des facteurs de température anisotropes permet d'abaisser le résidu à $R = 0,047$ et $R_w = 0,045$ (en utilisant la pondération déterminée selon Corfield *et al.* (4)).

Au cours des différentes séries d'affinements, les paramètres de position y des atomes de potassium et de fluor F(3) d'une part et des fluors F(1) et F(2) d'autre part oscillaient au maximum de 0,014 respectivement autour des valeurs $y = 0,500$

TABLEAU II
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ($\times 10^4$)

	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
K	337(20)	398(38)	329(23)	0	234(17)	0
Yb	55(1)	146(3)	68(1)	-42(8)	-2(1)	1(8)
F(1)	49(17)	1138(30)	95(25)	-11(68)	23(17)	-218(34)
F(2)	114(20)	1093(30)	98(29)	17(58)	-5(20)	-277(97)
F(3)	417(52)	157(47)	565(79)	102(93)	-9(65)	497(76)
F(4)	123(39)	636(75)	192(62)	0	-56(43)	0

TABLEAU III
AXES PRINCIPAUX DES ELLIPSOÏDES DE VIBRATION
THERMIQUE

	U	θ_a	θ_b	θ_c
K	0.261	55	90	61
	0.181	90	0	90
	0.180	145	90	29
Yb	0.139	132	109	26
	0.119	123	34	84
	0.070	59	62	64
F(1)	0.342	100	14	94
	0.124	124	87	9
	0.055	37	76	82
F(2)	0.333	72	24	112
	0.135	18	107	109
	0.090	91	74	29
F(3)	0.369	135	93	19
	0.240	45	95	71
	0.124	89	6	85
F(4)	0.279	140	90	24
	0.227	90	0	90
	0.107	50	90	66

Note. 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 ($^\circ$) de ces axes avec les axes cristallographiques a , b , et c .

et $y = 0,0$ sans amélioration sensible du résidu.

La fonction différence n'a été obtenue très plate que lorsque ces atomes ont été effectivement placés en $y = 0,500$ et $y = 0,0$. Nous les avons donc bloqués dans ces positions au cours des affinements suivants et le résidu cristallographique est alors passé à 0,040 ($R_w = 0,036$).

Les paramètres de position atomiques et les facteurs de température isotropes sont consignés dans le Tableau I, les facteurs de température anisotropes dans le Tableau II, les longueurs et directions des axes des ellipsoïdes de vibration thermique dans le Tableau III, et les distances interatomiques et angles des principales liaisons dans le Tableau IV.

Description de la structure

Une projection de la structure sur le plan $x0z$ est représentée sur la Fig. 1.

Chaque atome d'ytterbium est au centre d'une bipyramide à base pentagonale quasi régulière d'atomes de fluor (Fig. 2). Si un environnement 7 est assez fréquent pour une terre rare un tel arrangement bipyramidal n'est pas courant à notre connaissance.

Comparés à une bipyramide régulière notée $M-L_7$ (5) les angles $L_{axial}-M-L_{equatorial}$ que nous mesurons (Tableau III) sont effectivement $\approx 90^\circ$ et $L_{eq.}-M-L_{eq.} \approx 72^\circ$. La plus grande déformation est au niveau $L_{ax.}-M-L_{ax.}$ qui est assez différent de 180° . Par contre les liaisons $M-L_{ax.}$ sont bien observées plus courtes que les liaisons $M-L_{eq.}$.

La valeur moyenne des distances Yb-F est de $2,18 \pm 0,05 \text{ Å}$. Les bipyramides Yb-F₇ s'associent par mise en commun des arêtes [(F(1)-F(1)) et (F(2)-F(2))] pour former des chaînes se propageant dans la direction [101].

Ces chaînes sont reliées entre elles par les sommets équatoriaux libres F(4) et constituent ainsi des feuilletts (Yb₂F₉)³⁻ parallèles au plan $x0z$. Ces feuilletts s'associent par mise en commun des som-

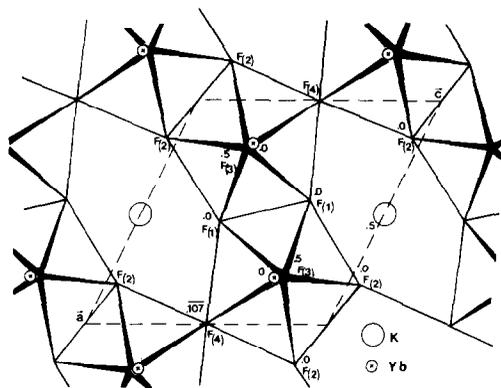


FIG. 1. Projection de la structure de β -KYb₂F₇ sur le plan $(x0z)$.

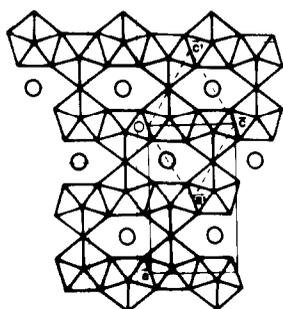


FIG. 4. Relation entre les mailles de KIn_2F_7 (\vec{a}, \vec{c}) et $\beta\text{-KYb}_2\text{F}_7$ (\vec{a}', \vec{c}').

nous avons observées pour cet atome autour de sa cote y .

La Fig. 3 représente l'environnement d'un atome de potassium constitué par 10 atomes de fluor. Huit d'entre eux à une distance moyenne de 2,96 Å forment approximativement un parallépipède rectangle et les deux autres, à une distance de 3,20 Å se trouvent sur la normale à deux faces latérales opposées.

Conclusion

Cette structure est étroitement reliée à celle de KIn_2F_7 déterminée par Champarnaud-Mesjard (6) ($a = 10,753$, $b = 8,131$, $c = 6,609$, $\beta = 90^\circ 71'$, groupe spatial $P2_{1/m}$). L'ytterbium a pris la place de l'indium. La Fig. 4 représente la structure de KIn_2F_7 proposée par Champarnaud *et al.* et en pointillé la maille que nous avons trouvée pour KYb_2F_7 .

Champarnaud souligne d'ailleurs l'existence d'un sous réseau cationique pseudo-hexagonal qui explique pourquoi Pistorius (7) proposait pour KIn_2F_7 sur la base du diagramme de poudre, une maille monoclinique de paramètres:

$$a = 6,345 \text{ \AA}, b = 4,065 \text{ \AA}, \\ c = 6,275 \text{ \AA}, \beta = 116^\circ 83',$$

de dimension très proche de celle que nous observons pour la forme $\beta\text{-KYb}_2\text{F}_7$. D'autre part, avec les terres rares, ce type de structure n'a été trouvé que pour les variétés haute température des deux composés KYb_2F_7 et KLu_2F_7 .

($\beta\text{-Klu}_2\text{F}_7$:

$$a = 6,501(2) \text{ \AA}, b = 4,202(2) \text{ \AA}, \\ c = 6,420(2) \text{ \AA}, \beta = 115^\circ 99').$$

References

1. M. LABEAU, S. ALONARD, A. VEDRINE, R. BOUTONET, ET J. C. COUSSEINS, *Mater. Res. Bull.* **9**, 615 (1974).
2. D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
3. D. T. CROMER ET D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**(5), 1891 (1970).
4. W. R. CORFIELD, R. J. DOEDENS, ET S. A. IBERS, *Inorg. Chem.* **6**, 197 (1967).
5. M. G. B. DREW, "Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 23, p. 73, Wiley, New York (1977).
6. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD ET B. FRIT, *Acta Crystallogr. B* **33**, 3722 (1977).
7. C. W. F. T. PISTORIUS, *Mater. Res. Bull.* **9**, 1337 (1974).