

Etude comparative des structures type K_2NiF_4 et pérovskite par la méthode des invariants

PAUL POIX

Departement science des matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, B.P. 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France

Received May 8, 1981

L'étude des structures type pérovskite et K_2NiF_4 par la méthode des invariants, conduit à une relation de la forme: $(A-X)_9^{2^{1/2}} - (A-X)_{12} = C^{te} [(A-X)_9$ et $(A-X)_{12}$ caractérisant le cation A en coordination 9 et 12] A partir de cette relation nous proposons pour le potassium et le fluor l'expression: $(K^+-F)_R = 2.832 R^{1/11.4}$ permettant le calcul de la distance K-F pour tout nombre de coordination R .

The study of K_2NiF_4 and perovskite structure type by the "method of invariants" leads to the relationship: $(A-X)_9^{2^{1/2}} - (A-X)_{12} = \text{constant}$, where $(A-X)_9$ and $(A-X)_{12}$ are the invariant values associated with cation A in coordination number 9 and 12. In the case where $A = K^+$ and $X = F^-$, we propose the relationship:

$$(K^+-F)_R = 2.832 R^{1/11.4},$$

where R is the coordination number.

Introduction

Jusqu' à présent les oxydes mixtes ABO_3 à structure pérovskite et A_2BO_4 à structure type K_2NiF_4 ont fait l'objet de quelques travaux (1, 2). Les modèles de calcul proposés ayant été établis indépendamment de la nature de l'anion considéré, nous avons envisagé l'extension de ces modèles aux fluorures mixtes ayant ce type de structure cristalline.

1. Rappel

Le concept d'invariance de la distance "Anion-Cation" qui est à la base de ces travaux, pose à priori que cette distance ne dépend en première approximation que de

deux paramètres, l'état d'oxydation du cation et son nombre de coordination, la valeur de la distance anion-cation ne dépendant pas de la structure considérée, d'où son nom d'invariant. Par convention nous désignons par β_B , ψ_A , θ_A des invariants associés respectivement aux coordinations 6, 9, et 12.

Pour la structure pérovskite ABX_3 , nous avons montré (1) que le paramètre équivalent a_e pouvait "à priori" se calculer en fonction de deux termes β_B et θ_A d'après la relation:

$$\frac{2^{1/2} + 1}{2} a_e = \frac{2^{1/2} + 1}{2} \left(\frac{V}{n} \right)^{1/3} = \beta_B + \theta_A \quad (I)$$

(V étant le volume d'une maille conte-

nant n molécules ABX_3).

Pour les composés A_2BX_4 de structure type K_2NiF_4 (2), nous avons montré que le paramètre équivalent a'_e pouvait s'exprimer par une relation simple de la forme:

$$0,99615 a'_e = 0,99615 V^{1/3} \\ = \psi_A 2^{1/2} + \beta_B. \quad (II)$$

Les relations (I) et (II) étant les relations caractéristiques des mailles cristallines considérées. Nous nous proposons de montrer qu'elles s'appliquent aux fluorures mixtes, sans aucune modification.

L'examen des relations (I) et (II) montre que dans les deux structures considérées existe un site octaédrique dont la contribution aux paramètres équivalents a_e et a'_e est égale à β_B (invariant caractérisant le cation en coordination 6), il devient donc évident que pour des composés A_2MF_4 et AMF_3 dans lesquels les mêmes cations sont rencontrés il existe entre a_e et a'_e la relation suivante:

$$\psi_A 2^{1/2} - \theta_A = 0,99615 a'_e - \left(\frac{2^{1/2} + 1}{2} \right) a_e \\ = C \text{ (constante)}, \quad (III)$$

qui doit être vérifiée quelque soit la nature du cation M .

C'est ainsi que des couples de fluorures mixtes tels que K_2NiF_4 , $KNiF_3$; K_2CoF_4 , $KCoF_3$; K_2MnF_4 , $KMnF_3$; K_2MgF_4 , $KMgF_3$ doivent vérifier la relation (III) en donnant la même valeur C .

Les données bibliographiques étant trop

TABLEAU I
PARAMÈTRE (Å) DE MAILLE DE $KNiF_3$ ET K_2NiF_4

$KNiF_3$	K_2NiF_4
4.015 (3)	4.010
4.016 (4)	13.076 ⁽⁷⁾
4.012 (5)	4.006
4.011 (6)	13.076 ⁽⁸⁾
$a_e = (4,013_5 \pm 0,002)$	$a'_e = (5,921 \pm 0,002)$

TABLEAU II
VALEURS DE C POUR LES CATIONS M^{2+}

M^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
C (Å)	1.07 ₆	1.07 ₆	1.07 ₅	1.08 ₃	1.07 ₁
ΔC (Å)	0.016	0.006	0.006	0.016	0.015

nombreuses pour cet ensemble de composés, nous nous bornerons à l'étude détaillée du couple K_2NiF_4 , $KNiF_3$, l'essentiel des résultats expérimentaux est reporté dans le Tableau I.

Compte tenu de l'incertitude expérimentale sur cet ensemble de valeurs, la valeur de C est connue à $\pm 0,006$ Å près, nous prendons $C = (1,076 \pm 0,006)$ Å (Tableau II).

Nous avons évalué C pour d'autres couples de fluorures mixtes les valeurs calculées sont les suivantes:

Pour le potassium nous avons finalement adopté: $C = (1,075 \pm 0,005)$ Å, les valeurs relatives au rubidium et au césium valent respectivement:

$$C_{Rb} = 1.155 \text{ Å} \quad \text{et} \quad C_{Cs} = 1.222 \text{ Å}.$$

Compte tenu des incertitudes expérimentales, qui ne permettent pas de définir C à mieux de 0,01 Å près par examen d'un seul couple de valeurs expérimentales, nous pouvons considérer que la relation (III) est correctement vérifiée.

II. Conséquences de la relation (III)

Il faut remarquer que la relation (III) est indépendante des valeurs absolues à attribuer à ψ_A et θ_A , sous réserve toutefois que les valeurs ψ_A et θ_A vérifient la condition $\beta_A \leq \psi_A \leq \theta_A$, qui traduit l'accroissement de la distance "métal-anion" en fonction du nombre de coordination, ce qui implique que:

$$\beta_A 2^{1/2} - \beta_A \geq C \\ \text{ou encore } (2^{1/2} - 1) \geq C/\beta_A,$$

cette condition est bien vérifiée pour le potassium, le rubidium et le césium. Toutefois pour le césium la valeur C_{Cs}/β_{Cs} est voisine de $2^{1/2}-1$, ce qui implique $\beta_A \cong \psi_A \cong \theta_{Cs}$. Par ailleurs le fait que la relation (III) soit expérimentalement vérifiée, implique que les modèles qui ont permis de l'établir sont justifiés.

III. Détermination d'une échelle de valeur des distances ($M-F$)

La relation (III) ne permet pas à elle seule de déterminer une échelle de valeurs ($M-F$), en effet il existera toujours une indétermination, puisque les deux termes ψ_A et θ_A ne sont pas connus et que nous ne disposons que d'une seule équation. Pour lever cette indétermination nous avons été amenés à formuler différentes hypothèses plausibles.

1. Admettre que pour le césium $\beta_{Cs} \cong \psi_{Cs} \cong \theta_{Cs}$, hypothèse vraisemblable du fait que $C_{Cs}/\beta_{Cs} \cong 2^{1/2} - 1$, on prend comme base de référence $\beta_{Cs} = 3,01 \text{ \AA}$ déduite du paramètre a de CsF de structure type $NaCl$ (18), dans cette hypothèse l'application des relations (I) et (II) aux deux fluorures mixtes $CsMnF_3$ et Cs_2MnF_4 permet de calculer la valeur de $[Mn^{2+}-F]_6 = \beta_{Mn^{2+}}$, les valeurs expérimentales utilisées pour le calcul de $\beta_{Mn^{2+}}$ sont reportées dans le Tableau III.

Le fait que la valeur (a) soit supérieure à (b) est tout à fait normal puisque nécessairement $\beta_A < \theta_A$ elle est donc surestimée; la valeur (b) est quant à elle légèrement imprécise, $15 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ près.

TABLEAU III

CALCUL DE $(Mn^{2+}-F)_6$ AVEC $\psi_{Cs} = \theta_{Cs} = 3.010 \text{ \AA}$

Composés	Paramètres	$\beta_{Mn^{2+}}$
$CsMnF_3$	4.3308 \AA (9)	2,216 \AA (a)
	4.3280 \AA (10)	
Cs_2MnF_4	$a = 4.31 \text{ \AA}$	2,196 \AA (b)
	$C = 14.63 \text{ \AA}$ (14)	

TABLEAU IV

INVARIANTS ($M-F$) POUR QUELQUES CATIONS^a

	6	9	12
Na^+-F	2.312	—	2.638
K^+-F	2.672	2.768	2.841
Rb^+-F	2.826	2.883	2.915
Cs^+-F	3.010	3.010	3.022
Ag^+-F	2.506	—	2.747
Tl^+-F	2.795	2.908	2.915
$Mg^{2+}-F$	1.978		
$Ni^{2+}-F$	2.008		
$Zn^{2+}-F$	2.052		
$Co^{2+}-F$	2.068		
$Fe^{2+}-F$	2.128		
$Mn^{2+}-F$	2.208		

^a Cette table de valeurs n'est pas limitative, elle peut être complétée.

Quoiqu'il en soit un ordre de grandeur de 2,200 \AA pour $(Mn^{2+}-F)_6$ est donc très probable.

2. On peut également admettre que puisque $(K^+-F)_6 \cong (K^+-0)_6$ (14, 17) on ait $(K^+-F)_{12} \cong (K^+-0)_{12}$, comme $(K^+-0)_{12} = 2.852 \text{ \AA}$, on déduit de $KMnF_3$ (16) pour lequel $a_e = 4.189 \text{ \AA}$ une valeur de $(Mn^{2+}-F)_6 \cong 2.204 \text{ \AA}$.

3. La dernière hypothèse que nous formulerons est la suivante, les systèmes K^+-F^- et $Ca^{2+}-O^{2-}$ ont même structure électronique, or nous avons montré récemment que l'on pouvait représenter la variation de la distance " $Ca^{2+}-O$ " en fonction du nombre de coordination R par une expression de la forme:

$$[Ca^{2+}-O]_R = D \cdot R^d \quad (12)$$

Nous pouvons lever l'indétermination sur la relation (III), en effet on a:

$$\begin{aligned} \psi_A 2^{1/2} - \theta_A &= 1.075 \text{ \AA} \\ D 9^a 2^{1/2} - D 12^a &= 1.075 \text{ \AA} \end{aligned}$$

comme

$$\beta_A = D 6^a = 2,672 \text{ \AA} \quad (13)$$

on en déduit: $1.5^a \sqrt{2} - 2^a = 0,4023$, d'où

$a^{-1} = 11,4$ et $D = 2,282$ par suite $\theta_K = 2,838$ Å et $\psi_K = 2,767$ Å.

On peut donc déduire du composé KMnF_3 : $(\text{Mn}^{2+}-\text{F})_6 = 2.218$ Å.

En conclusion cet ensemble d'hypothèses indépendantes conduit à une valeur moyenne $(\text{Mn}^{2+}-\text{F})_6 = 2.208$ Å, c'est cette valeur que nous adopterons comme base de référence. Il en découle une table d'invariants "métal-fluor" en coordination 6, 9, et 12 dont nous donnons dans le Tableau IV quelques valeurs.

IV. Remarques sur les valeurs (M-F) proposées dans le Tableau IV

Les résultats reportés dans le tableau soulignent le caractère très approximatif de la notion d'additivité des rayons ioniques, par exemple on note que:

$$[\text{Ni}^{2+}-\text{O}]_6 - [\text{Ni}^{2+}-\text{F}]_6 = +0.080 \text{ \AA} \quad (14)$$

$$[\text{Mn}^{2+}-\text{O}]_6 - [\text{Mn}^{2+}-\text{F}]_6 = +0.014 \text{ \AA} \quad (15)$$

ce qui montre que la différence $R_{\text{O}^{2-}} - R_{\text{F}^-}$ ne peut être considérée comme une constante. De plus la notion de rayon ionique ne peut rendre compte des inversions de classement entre Ni^{2+} et Mg^{2+} ni entre Zn^{2+} et Co^{2+} , le Tableau V illustre ce point de vue.

V. Applications des valeurs précédentes

Nous pouvons proposer quelques applications des résultats qui viennent d'être exposés.

1. Calcul des distances potassium-fluor pour n'importe quel état de coordination. Ce calcul se faisant au moyen de la relation $(\text{K}-\text{F})_R = 2.282 R^{1/11,4}$

TABLEAU V

CLASSEMENT DES DISTANCES $(M^{2+}-X)_6$ [$X = \text{F}^-$ ET O^{2-}]

	$\text{Mg}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$
Fluor	$\text{Ni}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$
Oxygène	$\text{Ni}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$

2. Détermination d'une valeur $(M-\text{F})_{12}$ par exemple $(\text{Ag}^+-\text{F})_{12}$ le calcul de θ_{Ag^+} se faisant au moyen de la relation (I)

$$\frac{2^{1/2} + 1}{2} a_e - \beta_{\text{M}^{2+}} = \theta_{\text{Ag}^+} a_e = \left(\frac{V}{n}\right)^{1/3}$$

Dans le Tableau VI nous avons fait figurer les valeurs θ_{Ag^+} qui se déduisent des fluorures mixtes AgMF_3 , ce qui nous permet d'estimer la dispersion des valeurs θ_{Ag} pour un ensemble de composés. On aurait pu présenter le calcul d'une façon différente, déterminer θ_{Ag^+} à partir de KCoF_3 d'où $\theta_{\text{Ag}} = 2.748$ Å et calculer a_e pour les autres composés, ce qui aurait donné une estimation de la précision avec laquelle on peut prévoir un paramètre de maille, c'est ce qui est proposé dans le Tableau VII.

Ce dernier tableau montre assez clairement que l'on peut espérer une définition du paramètre a_e avec une précision de l'ordre de 0,1%, donc très satisfaisante.

Cet ensemble de composés permet d'obtenir une valeur $(\text{Ag}^+-\text{F})_{12}$ définie à 0,004 Å près, l'incertitude sur θ_{Ag^+} étant du même ordre de grandeur que l'incertitude sur a_e et sur $\beta_{\text{M}^{2+}}$.

Il est évident que l'on aurait pu avec n'importe quel composé AgBF_3 déterminer θ_{Ag} et recalculer, connaissant cette valeur, le paramètre de maille des autres fluorures mixtes.

3. Diagrammes d'existence des fluorures mixtes ABX_3 . Nous avons tracé le dia-

TABLEAU VI

DÉTERMINATION DE $(\text{Ag}^+-\text{F})_{12}$ DANS LES COMPOSÉS AgMF_3

AgBF_3 (15)	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}
a_e (Å)	3.918	3.934	3.975	3.990	4.102
$\beta_{\text{M}^{2+}}$ (Å)	1.978	2.008	2.052	2.068	2.208
$(\text{Ag}^+-\text{F})_{12}$ (Å)	2.751	2.740	2.746	2.748	2.743

TABLEAU VII

CALCUL DU PARAMÈTRE a_e POUR $AgMF_3$ ($M = Mg, Ni, Zn, Mn$) $\theta_{As} = 2.748 \text{ \AA}$

$AgMF_3$	Mg	Ni	Zn	Mn
a exp. (Å)	3.918	3.934	3.975	4.102
a calculé (Å)	3.915	3.940	3.977	4.106
Δ (Å) $\times 10^{-3}$	+3	-6	-2	-4

gramme $\theta = f(\beta)$, nous avons admis comme pour les oxydes que $0,8 < t < 1,05$ avec $t = \theta/\beta^{2/3}$ qui est notre définition du facteur de tolérance de Goldschmidt. Nous avons admis pour limite supérieure de θ 3,100 Å et comme limite inférieure 2,500 Å, il semble en effet qu'aucune valeur de θ extérieure à ces deux limites existe.

On remarque que pour $t < 1$ seules les formes cubiques et orthorhombiques sont rencontrées, pour $t > 1,03$ c'est en général la structure hexagonale qui est rencontrée. Pour $1 < t < 1,03$ un même composé peut exister sous la forme cubique et la forme hexagonale. La courbe D délimite le passage cubique orthorhombique (Fig. 1).

On remarquera enfin, que comme pour les oxydes la valeur $t = 1$ est bien une zone de transition entre les 2 formes cristallines cubique et hexagonale.

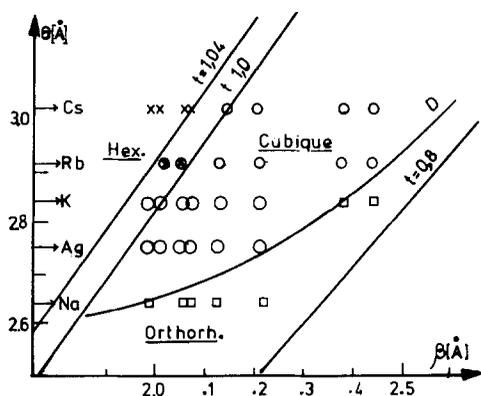


FIG. 1. Domaines d'existence des différentes formes cristallines des fluorures mixtes ABF_3 (courbe (D) délimite le domaine cubique orthorhombique).

Conclusions

Nous avons montré qu'entre les composés ABX_3 de structure type pérovskite et A_2BX_4 de structure type K_2NiF_4 , il existait une relation de valeur parfaitement vérifiée aux incertitudes expérimentales près, observations qui d'une part valident les modèles de calcul proposés et d'autre part étendent l'utilisation de ces modèles à un autre anion. L'échelle de valeurs que nous avons proposée rend compte de manière satisfaisante des résultats expérimentaux.

On notera enfin qu'indépendamment de toute considération sur le choix de la valeur de référence, la notion de rayon ionique n'aurait pu conduire à des interprétations satisfaisantes des résultats expérimentaux.

Références

- P. POIX, "Liaisons interatomiques et propriétés physiques des minéraux," Vol. 1, pp. 82-124. Sedes, Paris (1966).
- P. POIX, *J. Solid State Chem.* **31**, 95 (1980).
- A. OKAZAKI, Y. SUEMENE, AND T. FUCHIKAMI, *Phys. Soc. Japan* **14**, 1823 (1959).
- V. M. GOLDSCHMIDT AND W. ZACHARIASEN, *W., Geochem. Vert.* **8**, 147 (1927).
- K. KNOX, *Acta Crystallogr.* **14**, 503 (1961).
- W. RÜDORFF, J. KÄNDLER, AND D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317**, 261 (1962).
- G. WAGNER AND D. BALZ, *Z. Electrochem.* **56**, 574 (1952).
- F. GALASSO AND W. DARBY, *J. Phys. Chem.* **66**, 1318 (1962).
- J. M. LONGO AND J. A. KAFALAS, *J. Solid State Chem.* **103** (1969).
- D. M. SVEDUNG AND N. G. VANNENBERG, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1551 (1968).
- J. C. COUSSEINS, *Rev. Chim. Minér.* **1**, 573 (1964).
- P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* sous presse.
- Y. PAUTAMO, *Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A* **6**, 129 (1963).
- P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **268**, 1139 (1969).
- J. PORTIER, A. TRESSAUD, AND J. L. DUPIN, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **270**, 216 (1970).
- M. E. SWANSON, H. F. MACHURDIE, M. C. MORRIS, AND E. M. EVANS, *NBS Monogr. (U.S.)* **25**, Section 6 (1968).
- Y. PAUTAMO, *Amer. Acad. Sci. Fennicae Ser. A* **6**, 129 (1963).
- M. E. SWANSON, M. C. MORRIS, E. M. EVANS, AND L. ULMER, *NBS Monogr. (U.S.)* **25**, Section 3 (1964).