

## Synthèse et caractéristiques cristallographiques des phases solides de type fluorine des systèmes $PbF_2-LnF_3$

A. DIB, S. ALÉONARD, ET M. TH. ROUX

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'U.S.M.G., 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France*

Received October 4, 1983; in revised form December 12, 1983

A preliminary study of the  $PbF_2-LnF_3$  systems ( $Ln$  = lanthanides and Y) has allowed the characterisation of three phases: a disordered fluorite-like solid solution  $Pb_{1-x}Ln_xF_{2+x}$  the domain of which increases with increasing temperature and dopant ion radius, and two anion-excess fluorite related superstructures:  $Pb_2YF_7$  (tetragonal, space group  $I4$  or  $I4/m$ ,  $a \neq a_F/\sqrt{2}$ ,  $c \neq 3a_F$ ) and  $Pb_4Ln_3F_{17}$  with  $Ln = Sm-Lu$  (rhombohedral, space group  $R3$ ,  $a_h \neq (a_F/\sqrt{2})\sqrt{7}$ ,  $c_h \neq 2a_F\sqrt{3}$ ). The crystallographic characteristics of the two ordered phases have been confirmed by electron diffraction.

Une étude préliminaire des systèmes  $PbF_2-LnF_3$  ( $Ln$  = lanthanide et Yttrium) a permis de mettre en évidence et de caractériser trois phases: une solution solide désordonnée  $Pb_{1-x}Ln_xF_{2+x}$  dont le domaine d'existence croît avec la température et le rayon ionique du dopant et deux surstructures ordonnées de la fluorine:  $Pb_2YF_7$  (symétrie quadratique, groupe d'espace  $I4$  ou  $I4/m$ ,  $a \neq a_F/\sqrt{2}$ ,  $c \neq 3a_F$ ) et  $Pb_4Ln_3F_{17}$  avec  $Ln = Sm-Lu$  (symétrie rhomboédrique, groupe d'espace  $R3$ ,  $a_h \neq (a_F/\sqrt{2})\sqrt{7}$ ,  $c_h \neq 2a_F\sqrt{3}$ ). Les caractéristiques cristallographiques des deux phases ordonnées ont été confirmées par diffraction électronique.

### Introduction

Il est maintenant bien connu que les fluorures  $MF_2$  de type fluorine ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) réagissent avec les fluorures tétravalents, trivalents, divalents et parfois monovalents pour donner lieu à des solutions solides de même type structural ( $Fm\bar{3}m$ ), dans un domaine de concentration souvent assez large. L'établissement d'un ordre entre les cations permet parfois l'obtention de composés définis correspondant à une surstructure fluorine.

Les solutions solides de type fluorine se sont révélées de bons conducteurs anioniques, les meilleurs étant ceux dont les ca-

tions ont la plus forte plarisabilité. C'est ainsi qu'avec  $PbF_2$ , de bonnes performances ont été obtenues après addition de  $SnF_2$  (1),  $InF_3$  (2),  $SbF_3$  (3),  $BiF_3$  (4),  $ZrF_4$  (5), et  $ThF_4$  (6).

Certains de ces systèmes ont fait l'objet d'études systématiques.

A notre connaissance, aucun travail d'ensemble n'a encore été consacré aux systèmes  $PbF_2-LnF_3$  ( $Ln = Y$  et éléments des terres rares): seul le système  $PbF_2-YF_3$  aurait fait l'objet d'une publication en 1962 (7).

Dans cet article, nous donnons les caractéristiques cristallographiques des différentes phases solides dérivées de la fluo-

TABLEAU I  
PARAMÈTRES  $a_F$  DES PHASES  $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$   
OBTENUES PAR TREMPES À PARTIR DE 600°C

Phase	$a_F$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$PbF_2$	5,9419(3)	209,8
$Pb_{0,95}Y_{0,05}F_{2,05}$	5,9238(4)	207,9
$Pb_{0,91}Y_{0,09}F_{2,09}$	5,9063(6)	206,0
$Pb_{0,87}Y_{0,13}F_{2,13}$	5,8922(7)	204,6
$Pb_{0,83}Y_{0,17}F_{2,17}$	5,8802(7)	203,3
$Pb_{0,77}Y_{0,23}F_{2,23}$	5,8809(8)	203,4
$Pb_{0,71}Y_{0,29}F_{2,29}$	5,8800(3)	203,3

rine que les systèmes  $PbF_2-LnF_3$  sont susceptibles de présenter.

### Partie Expérimentale

Les fluorures de terres rares ont été obtenus par action du bifluorure d'ammonium sur  $Ln_2O_3$  (2 à 3 traitements à 450°C pendant 2 hr). Le fluorure de plomb commercial a été lui aussi soumis à un traitement au bifluorure d'ammonium.

Les mélanges  $PbF_2 + LnF_3$ , finement broyés, ont été introduits dans des tubes de platine, préalablement dégazés sous vide à 300°C, puis scellés sous argon. Ces mélanges ont été portés à des températures variables. Entre 700 et 800°C les réactions se sont révélées totales au bout de 48 hr. Entre 400 et 700°C, après des traitements pouvant atteindre 2 à 3 semaines, certains échantillons ont été soumis à de nouveaux broyages et nouveaux recuits pour assurer leur homogénéité. En fin de traitement, les tubes ont été trempés afin de conserver à température ambiante la phase obtenue à la température de réaction.

Les différentes phases ont été caractérisées par leurs diffractogrammes obtenus sur diffractomètre Philips à la longueur d'onde  $\lambda K\alpha$  du cuivre. La détermination précise des constantes de maille a été effectuée à partir de diffractogrammes réalisés à vitesse lente (1/16°/min), avec du silicium

comme étalon. Les affinements ont été conduits sur ordinateur PDP 11.

Quelques échantillons ont été examinés par diffraction électronique (Microscope Philips EM 400 T, 100 kV, tête goniométrique à deux axes.)

### I. Etude du Système $PbF_2-YF_3$

Des traitements effectués entre 400 et 850°C ont mis en évidence:

—Une phase non stoechiométrique  $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$  de type fluorine  $Fm\bar{3}m$ .

—Deux composés dérivant de la fluorine: soit  $Pb_2YF_7$  (=  $MX_{2,33}$ ) et  $Pb_4Y_3F_{17}$  (=  $MX_{2,43}$ ).

*Solution solide de type fluorine.* Le domaine d'existence des phases  $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$  augmente avec la température. La valeur maximum  $x_L$ , d'environ 0,17 entre 400 et 600°C, atteint 0,29 à 800°C. Au-delà de ces valeurs apparaît une des deux phases ordonnées, généralement  $Pb_4Y_3F_{17}$  particulièrement stable.

Dans le Tableau I sont indiqués les paramètres  $a_F$  des mailles cubiques fluorine, obtenus à partir d'échantillons trempés à partir de 600°C.

La Fig. 1 représente les variations de ce paramètre en fonction de  $x$  pour des échantillons trempés à partir de 600, 700, et 800°C. Le paramètre  $a_F$  diminue linéairement avec  $x$  croissant: l'introduction d'atomes de fluor supplémentaires ne compense pas la diminution de volume de la maille due au remplacement du plomb par l'yttrium de plus faible rayon ionique [ $r_{Pb}^{2+} = 1,29$  Å et  $r_Y^{3+} = 1,019$  Å (8)].

*Phase  $Pb_2YF_7$  ( $MX_{2,33}$ ).* Cette phase a été isolée à partir de mélanges de compositions voisines de  $2PbF_2 + YF_3$ , chauffés à 500°C pendant 24 hr, puis, après nouveau broyage, recuits à cette même température pendant 3 semaines. A 600°C, elle est décomposée en un mélange de la solution solide limite et de la phase  $Pb_4Y_3F_{17}$ .

Son spectre de poudre est caractérisé par l'éclatement de certaines raies de la fluorine

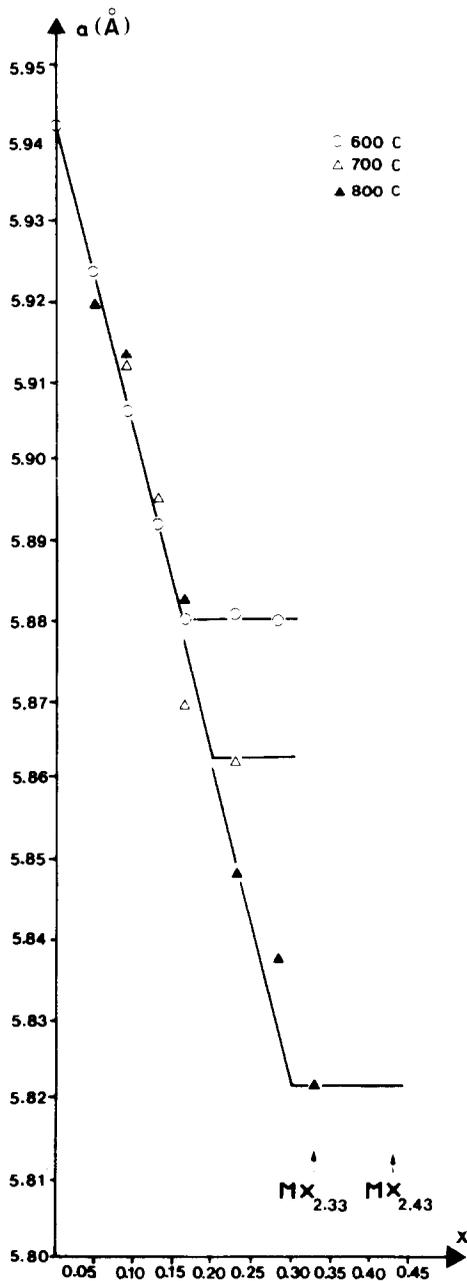


FIG. 1. Variation du paramètre de maille de la solution solide  $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$  en fonction de  $x$ .

traduisant une déformation quadratique de sa maille cubique et par l'apparition de nombreuses raies supplémentaires faibles, qui ont pu être indexées dans une maille

quadratique de constantes  $a_t = 4,0799$  (7),  $c_t = 17,322$  (4) Å, telles que  $a_t \neq a_F/\sqrt{2}$  et  $c_t \neq 3a_F$  (Tableau II).

L'établissement d'un ordre se traduit par une diminution de volume de la maille fluorine de base ( $192 \text{ \AA}^3$  au lieu de  $203 \text{ \AA}^3$  pour la solution solide limite), et un rapport  $c_F/a_F > 1$ .

L'examen par diffraction électronique des 2 zones  $[010] = [110]_F$  et  $[151] = [3\bar{2}\bar{3}]_F$  reproduites sur les Figs. 2a et b mettent nettement en évidence les taches de surstructure permettant de tripler le paramètre  $c$  de la maille fluorine de base et confirment avec  $a_t = a_F/\sqrt{2}$  un mode de réseau I.

Des composés de même formule et apparemment isotypes ont été isolés avec le calcium, le strontium et le baryum (9-13). Mais dans ces derniers, la diffraction élec-

TABLEAU II

DÉPOUILLEMENT DU DIFFRACTOGRAMME DE  $Pb_2YF_7$ ,  $a = 4,0799(7)$ ,  $c = 17,392(4)$  Å.  $Z = 2$   
GROUPE SPATIAL:  $I4$  ou  $I4/m$

Fluorine	$h k l$	$h k l$	$d_{\text{cal.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I/I_0$
		0 0 2	8,66	8,68	5,5
		0 0 4	4,33	4,34	3
		1 0 1	3,971	3,976	5,5
1 1 1		1 0 3*	3,332	3,336	100
2 0 0		{ 0 0 6* 1 1 0* }	{ 2,887 2,886 }	{ 2,889 2,886 }	{ 54 54 }
		1 1 2	2,737	2,736	3
		1 0 5	2,641	2,642	3,5
		1 1 4	2,401	2,405	5,5
		1 0 7	2,116	2,116	3
2 2 0		{ 1 1 6* 2 0 0* }	{ 2,04 2,040 }	{ 2,042 2,040 }	{ 70 70 }
3 1 1		{ 1 0 9* 2 1 3* }	{ 1,741 1,740 }	{ 1,740 1,739 }	{ 48 48 }
2 2 2		2 0 6*	1,666	1,666	14
4 0 0		{ 0 0 12* 2 2 0* }	{ 1,443 1,442 }	{ 1,443 1,442 }	{ 6,5 6,5 }
3 3 1		{ 2 1 9* 3 0 3* }	{ 1,324 1,324 }	{ 1,324 1,324 }	{ 13 13 }
4 2 0		{ 1 1 12* 2 2 6* 3 1 0* }	{ 1,291 1,290 1,290 }	{ 1,291 1,290 1,290 }	{ 7,5 7,5 7,5 }

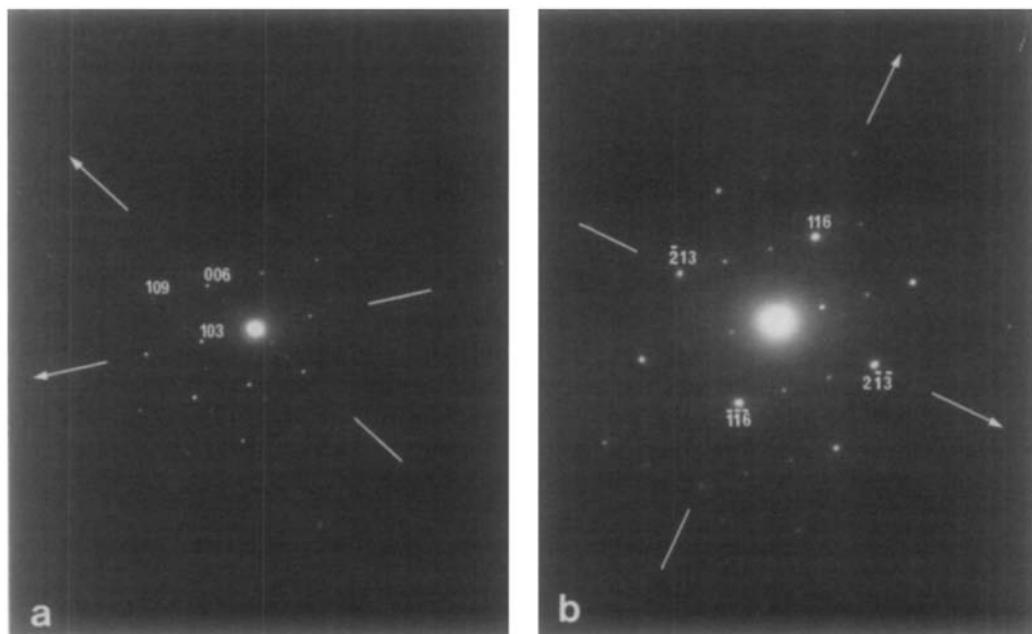


FIG. 2. Phase  $Pb_2YF_7$ . (a) Zone  $[010] = [110]_F$ ,  $[(006) = (002)_F$ ,  $(103) = (1\bar{1}1)_F$ , (b) Zone  $[15\bar{1}] = [3\bar{2}3]_F$ ,  $[(2\bar{1}3) = (313)_F$ ,  $(1\bar{1}6) = (\bar{2}06)_F$ .

tronique a révélé l'existence, dans le plan (001), de taches de surstructures, faibles, conduisant à un paramètre  $a_r = a_t\sqrt{5}$ : selon Greis, elles traduiraient l'établissement d'un ordre anionique (12). Nous ne savons encore si l'établissement d'un tel ordre existe ou non dans la phase  $Pb_2YF_7$ .

L'absence de monocristaux ne permet pas encore de confirmer le modèle de structure proposé par Greis (14).

*Phase  $Pb_4Y_3F_{17}$  ( $MX_{2,43}$ ).* Toujours présente au-delà de la concentration  $x_L$  de la solution solide fluorine limite, elle a été isolée à partir de mélanges de composition voisine de  $4PbF_2 + 3YF_3$ . Formée dès  $400^\circ C$ , elle est stable jusqu'à  $800^\circ C$ .

Son spectre de poudre est caractérisé par l'éclatement de certaines raies de la fluorine traduisant une déformation rhomboédrique de sa maille cubique et par l'apparition de nombreuses raies supplémentaires, faibles, qui ont pu être indexées dans une maille rhomboédrique de paramètres, dans le sys-

tème hexagonal correspondant:  $a_h = 10,816$  (2) Å,  $c_h = 19,942$  (5) Å, telles que  $a_h \# (a_F/\sqrt{2})\sqrt{7}$  et  $c_h \# 2a_F\sqrt{3}$  (Tableau III).

Ce nouvel ordre s'établit sans modification appréciable de l'angle  $\alpha$  du rhomboèdre de base ( $c_h\sqrt{7}/2a_h \# \sqrt{6}$ ). La diminution de volume de la maille fluorine de base est identique à celle observée lors de la formation de la phase  $Pb_2YF_7$  ( $V = 192 \text{ \AA}^3$ ).

L'examen par diffraction électronique des zones  $[\bar{1}20] = [0\bar{1}1]_F$ ,  $[2\bar{2}1] = [1\bar{1}2]_F$ , et  $[010] = [1\bar{2}3]_F$  reproduites sur les Figs. 3a, b, et c mettent en évidence:

—Les raies de surstructure, relativement intenses, permettant de doubler le paramètre  $c$  de la maille hexagonale de base de la fluorine.

—Celles, plus faibles, rendant compte d'une multiplicité d'ordre 7, perpendiculairement à l'axe  $Oz$ .

D'autre part, toutes les réflexions observées vérifient bien la relation  $-h + k + l = 3n$  de la symétrie rhomboédrique.

TABLEAU III

DÉPOUILLEMENT DU DIFFRACTOGRAMME DE  
 $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ .  $a = 10,816(2)$ ,  $c = 19,942(5)$  Å,  $Z = 6$ ,  
 GROUPE SPATIAL:  $R3$

Fluorine $hkl$	$hkl$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I/I_0$
	1 0 1	8,48	8,48	4
	1 1 0	5,41	5,44	0,5
	2 0 $\bar{1}$	4,559	4,557	0,5
	1 1 3	4,195	4,195	5
	1 0 $\bar{5}$	3,670	3,680	5
	2 1 1	3,486	3,487	5
1 1 1	{ 0 0 6* 2 1 $\bar{2}$ * }	{ 3,324 3,336 }	{ 3,328 3,336 }	100
2 0 0	2 1 4*	2,887	2,888	50
	3 0 3	2,826	2,827	1,5
	1 0 7	2,725	2,723	1
	1 2 5	2,648	2,646	1
	3 1 $\bar{1}$	2,576	2,576	4
	2 2 3	2,505	2,505	5
	2 0 $\bar{7}$	2,434	2,432	3
	4 0 1	2,326	2,326	3,5
	3 1 $\bar{4}$	2,304	2,304	1
	2 1 7	2,219	2,219	2
	3 1 5	2,177	2,176	0,5
	3 2 1	2,136	2,136	0,5
	3 2 $\bar{2}$	2,101	2,100	1
2 2 0	{ 1 4 0* 1 2 8* }	{ 2,044 2,038 }	{ 2,045 2,039 }	22
	4 0 $\bar{5}$	2,019	2,019	2
	3 2 4	1,973	1,972	1
	4 1 3	1,954	1,952	0,5
	5 0 $\bar{1}$	1,865	1,864	2
	3 0 9	1,807	1,806	1
	1 0 $\bar{11}$	1,780	1,778	1
3 1 1	{ 4 2 2* 1 4 6* 2 1 10* }	{ 1,743 1,741 1,737 }	{ 1,743 1,740 1,739 }	{ 34,5 31 2 }
	2 2 9	1,714	1,714	2
	5 0 5	1,696	1,696	1
2 2 2	{ 4 2 4* 0 0 $\bar{12}$ * }	{ 1,668 1,662 }	{ 1,669 1,661 }	{ 7,5 5 }
	2 1 $\bar{11}$	1,618	1,614	0,5
	5 1 $\bar{5}$	1,550	1,550	1
	4 3 1	1,535	1,537	1
	4 1 9	1,502	1,502	1
	5 2 3	1,463	1,463	1
4 0 0	4 2 8*	1,443	1,443	6
	4 0 $\bar{11}$	1,433	1,433	1
	2 1 13	1,407	1,407	1
	3 3 9	1,398	1,400	1
	4 3 7	1,355	1,355	4

TABLEAU III—Continued

Fluorine $hkl$	$hkl$	$d_{\text{calc.}}$	$d_{\text{obs.}}$	$I/I_0$
3 3 1	{ $\bar{8}$ 5 $\bar{2}$ * 4 2 $\bar{10}$ * 2 1 $\bar{14}$ * }	{ 1,326 1,324 1,321 }	{ 1,326 1,323 1,321 }	{ 9,5 6 6 }
	5 0 11	1,303	1,302	1
4 2 0	{ 7 0 4* 5 3 $\bar{4}$ * 4 1 $\bar{12}$ * }	{ 1,292 1,292 1,289 }	{ 1,292 1,292 1,289 }	{ 5 7 3,5 }
	5 1 10	1,286	1,287	1
	6 1 $\bar{7}$	1,277	1,277	1

Ce composé est donc isotype des phases  $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$  avec  $\text{Ln} = \text{Ce} \rightarrow \text{Lu}, \text{Y}$  (15, 16), et de  $\text{Sr}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$  (17).

L'obtention de monocristaux nous a permis d'en déterminer la structure (18). Elle se décrit par la superposition, perpendiculairement à l'axe  $Oz$ , de plans cationiques avec distribution ordonnée de 4 atomes de Pb pour 3 atomes d'yttrium.

Elle est conforme au modèle proposé par Greis (19). Les antiprismes formant l'environnement des atomes d'yttrium se groupent par six autour d'une cavité anionique cuboctaédrique contenant deux fluors supplémentaires. Les clusters ainsi constitués s'ordonnent tridimensionnellement dans la matrice fluorine formée par les cubes  $\text{PbF}_8$  plus ou moins déformés.

## II. Etude des Systèmes $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$

Des traitements à 700°C de mélanges  $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$  de compositions variables et avec les terres rares du lanthane au lutétium ont permis de préciser les domaines d'existence des solutions solides  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  en fonction du rayon ionique de la terre rare et de mettre en évidence la formation de la phase  $\text{Pb}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$  avec  $\text{Ln} = \text{Sm-Lu}$ . Au-delà du samarium, pour  $x > x_L$ , on observe un mélange de la solution solide limite et du fluorure de terre rare.

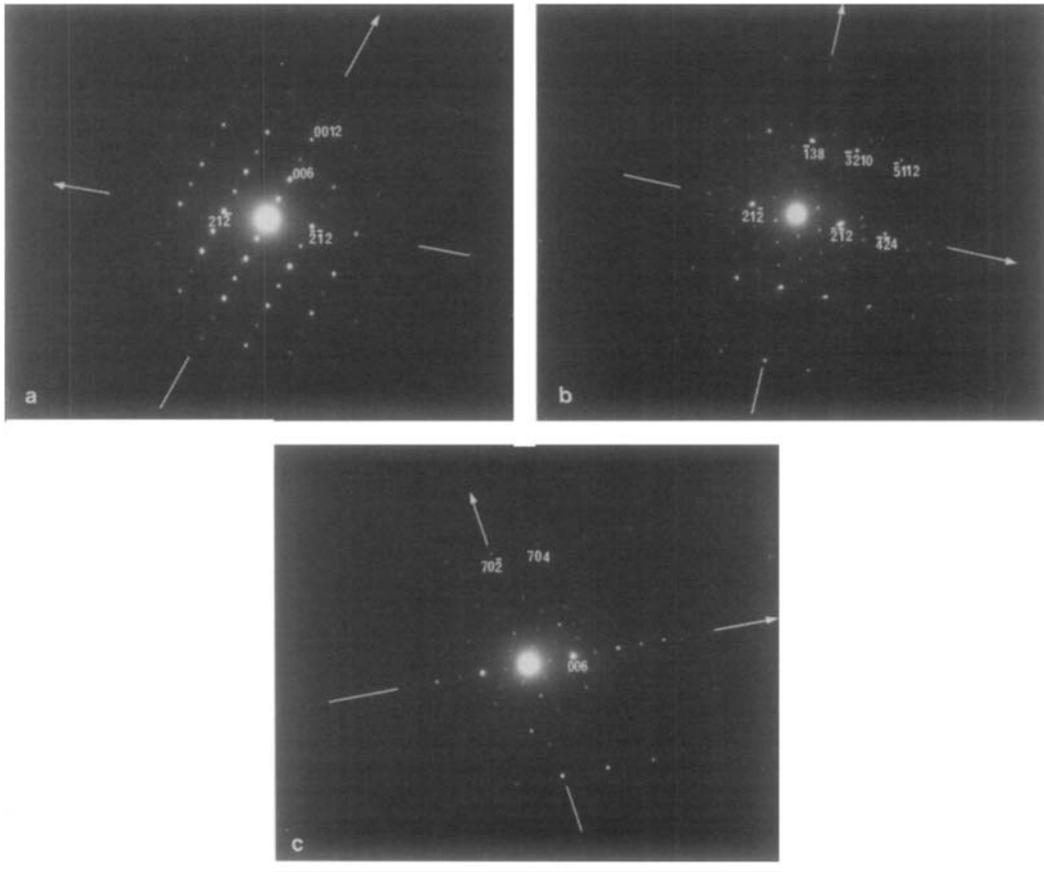


FIG. 3. Phase  $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ . (a) Zone  $[\bar{1}\bar{2}0] = [0\bar{1}1]_F$   $[(006) = (003)_F]$ ,  $(21\bar{2}) = (10\bar{4})_F$ , (b) Zone  $[2\bar{2}1] = [1\bar{1}2]_F$   $[(21\bar{2}) = (10\bar{4})_F]$ ,  $(5112) = (\bar{2}17)_F$ , (c) Zone  $[010] = [\bar{1}2\bar{3}]_F$   $[(006) = (003)_F]$ ,  $(704) = (310)_F$ .

Pour des compositions voisines de  $2\text{PbF}_2 + \text{LnF}_3$ , malgré des recuits prolongés entre 400 et 500°C, aucune phase  $\text{Pb}_2\text{LnF}_7$  n'a encore pu être isolée.

*Solutions solides de type fluorine.* La Fig. 4 reproduit les variations du paramètre  $a_F$  en fonction de  $x$ , après addition des 5 fluorures  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$ ,  $\text{GdF}_3$ ,  $\text{NdF}_3$ , et  $\text{LaF}_3$ . Ces variations sont encore sensiblement linéaires, même dans le domaine  $0 < x < 0,025$  [courbe relative à  $\text{HoF}_3$ ], contrairement à ce qui a été indiqué pour les systèmes  $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$  (20) et  $\text{PbF}_2\text{-ZrF}_4$  (21). L'écart à la linéarité observé par les auteurs est peut-être à attribuer à la température rela-

tivement basse à laquelle ont été effectuées leurs études ( $\approx 550^\circ\text{C}$ ).

En ce qui concerne le lanthane, la diminution de volume de la maille due à la différence des rayons ioniques ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,16 \text{ \AA}$ ) est ici compensée par l'introduction de l'excès d'anions.

La Fig. 5 rend compte de l'augmentation du domaine d'existence de la solution solide avec le rayon ionique de la terre rare, comportement déjà observé lors de l'étude des systèmes  $\text{MF}_2\text{-LnF}_3$  avec  $M = \text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ , et  $\text{Sr}$  (22) et indiqué lors de la comparaison des systèmes  $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$  et  $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$  (2). Il est bien connu que le domaine de solution

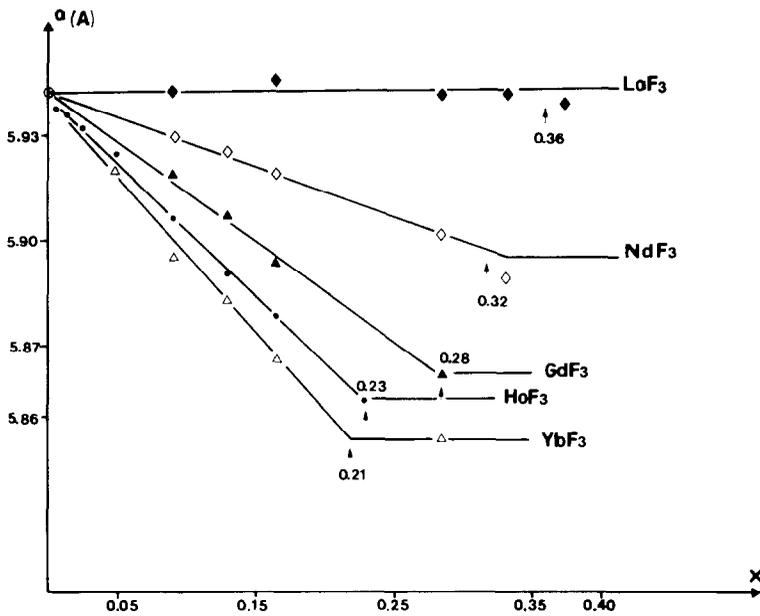


FIG. 4. Variation du paramètre en fonction de  $x$  pour différentes solutions solides  $Pb_{1-x}Ln_xF_{2+x}$ .

solide est d'autant plus étendu qu'est faible la différence entre les rayons ioniques des cations substitués.

Sur la Fig. 6 sont reproduites les variations des paramètres  $a_F$  en fonction du rayon ionique de la terre rare pour des solutions solides de mêmes compositions. Comme le laissait prévoir la proximité des rayons ioniques du plomb et du strontium

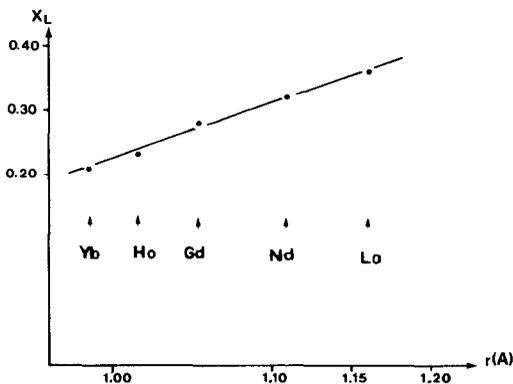


FIG. 5. Domaine d'existence de la solution solide en fonction du rayon ionique de la terre rare.

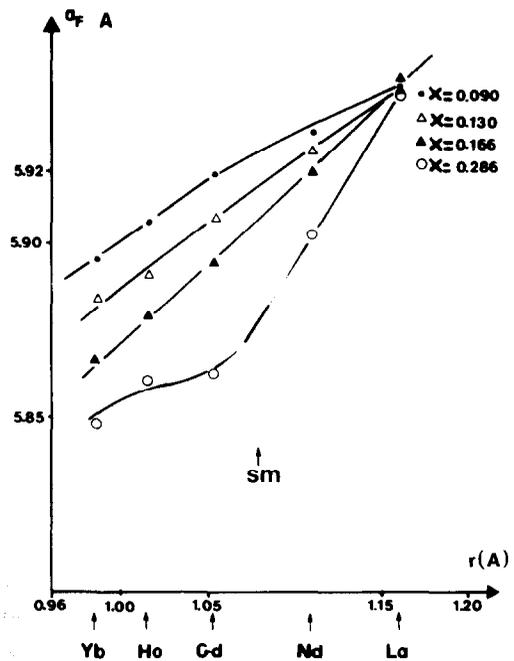


FIG. 6. Variation du paramètre  $a_F$  en fonction du rayon ionique de la terre rare pour des solutions solides de même composition.

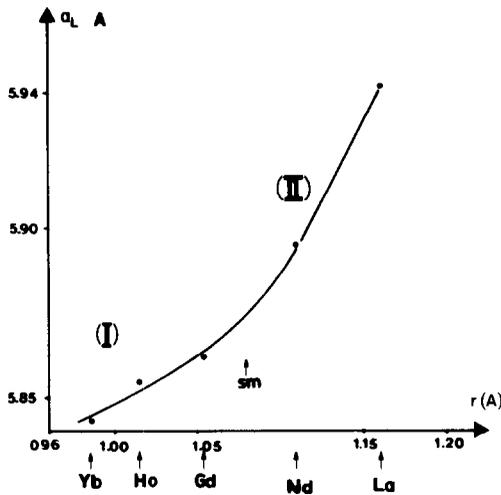


FIG. 7. Variation du paramètre  $a_F$  des solutions solides limites.

(respectivement, 1,29 et 1,26 Å), les courbes obtenues sont comparables à celles indiquées pour les systèmes  $SrF_2-LnF_3$  (22). Le fait que certaines compositions sont celles de solutions solides limites rend ces courbes difficilement interprétables. Par contre, celle représentant la variation des paramètres  $a_F$  des solutions solides limites présente deux parties linéaires (Fig. 7), avec changement de pente sensiblement au niveau du samarium. La partie I de cette courbe correspond à la zone de formation de surstructures.

**Phases  $Pb_4Ln_3F_{17}$ .** A la température de 700°C, ces phases ont été observées avec  $Ln = Sm-Lu$ . Leurs caractéristiques cristallographiques sont indiquées dans le tableau 4. Les paramètres de maille et les volumes moléculaires varient linéairement avec le rayon ionique de la terre rare (Fig. 8). Comme nous l'avons déjà observé pour  $Pb_4Y_3F_{17}$ , dans tous ces composés comme dans les phases  $Ba_4Ln_3F_{17}$  (16), l'établissement de l'ordre se fait pratiquement sans modification de l'angle  $\alpha$  de la maille rhomboédrique de base.

Selon Greis, ces phases feraient partie des structures ordonnées de type fluorine

avec excès d'anions de la série  $M_nX_{2n+6}$  avec  $n = 14$  (16, 13).

Il est à remarquer que dans la série du baryum, elles ont été isolées avec l'yttrium et toutes les terres rares du cérium au lutétium (15, 16). Il est possible que des recuits prolongés à des températures inférieures à 700°C permettent l'obtention de nouvelles phases  $Pb_4Ln_3F_{17}$ . Mais il faut signaler:

—d'une part, qu'avec  $SrF_2$ , un tel composé n'a été isolé jusqu'ici qu'avec  $YbF_3$  (17),

—d'autre part, que dans les systèmes  $SrF_2-LnF_3$  comprenant une terre rare de plus grand rayon ionique et dans les systèmes  $CaF_2-LnF_3$  ont été isolés des composés  $M_9Ln_5F_{33}$ , de mêmes caractéristiques cristallographiques, mais appartenant, selon Greis (23, 24), à la série  $M_nX_{2n+5}$ , caractérisée par la présence d'un seul atome de fluor dans la cavité anionique cuboctaédrique des clusters (24, 26).

Malgré un cation de rayon ionique proche de celui du strontium, la matrice fluorine formée par  $PbF_2$  semble donc avoir un comportement plutôt analogue à celui de la matrice  $BaF_2$ .

## Conclusion

Cette première étude des systèmes  $PbF_2-LnF_3$  confirme l'influence de la température

TABLEAU IV  
PARAMÈTRES DE MAILLE DES PHASES  $Pb_4Ln_3F_{17}$

Composés	(9) $R_{Ln^{3+}}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Volume moléculaire (Å <sup>3</sup> )	Densité calculée (g/cm <sup>3</sup> )
$Pb_4Sm_3F_{17}$	1,079	10,9551(3)	20,283(1)	351,3	7,58
$Pb_4Eu_3F_{17}$	1,066	10,9237(4)	20,227(1)	348,4	7,66
$Pb_4Gd_3F_{17}$	1,053	10,904(1)	20,173(4)	346,2	7,79
$Pb_4Tb_3F_{17}$	1,040	10,856(2)	20,071(4)	341,4	7,92
$Pb_4Dy_3F_{17}$	1,027	10,826(2)	20,094(6)	339,9	8,01
$Pb_4Y_3F_{17}$	1,019	10,817(2)	19,942(5)	336,8	6,99
$Pb_4Ho_3F_{17}$	1,015	10,825(1)	19,967(3)	337,7	8,10
$Pb_4Er_3F_{17}$	1,004	10,766(1)	19,891(4)	332,8	8,25
$Pb_4Tm_3F_{17}$	0,994	10,724(2)	19,905(7)	330,4	8,34
$Pb_4Yb_3F_{17}$	0,985	10,7459(8)	19,854(3)	330,9	8,38
$Pb_4Lu_3F_{17}$	0,977	10,7037(8)	19,848(2)	328,2	8,48

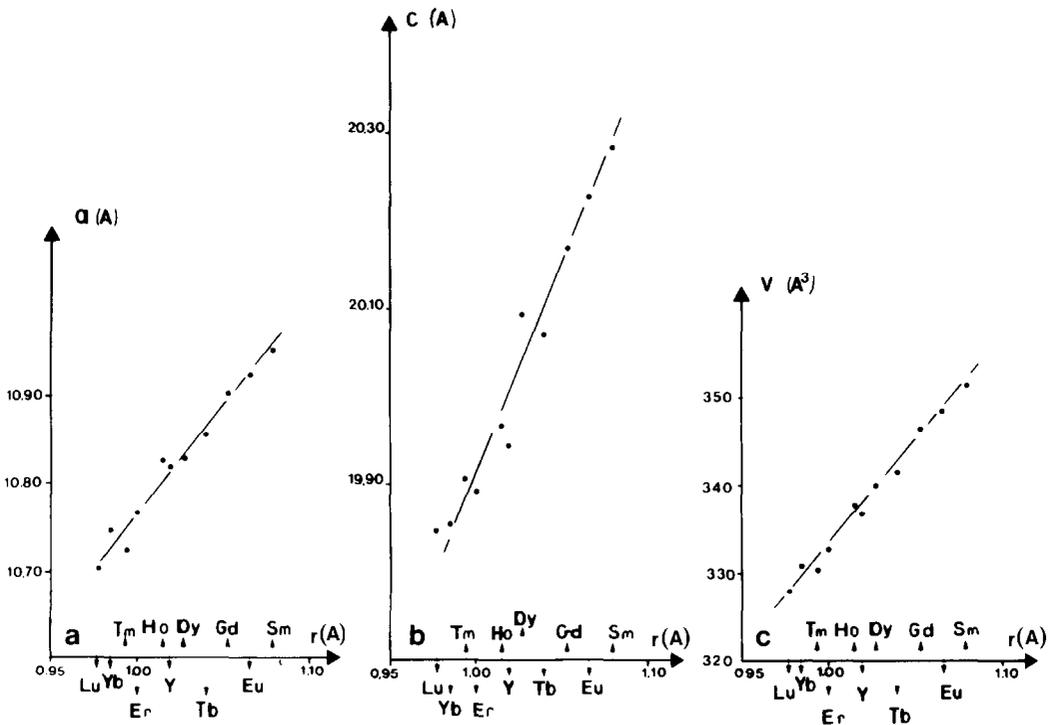


FIG. 8. Variation des caractéristiques cristallographiques des phases  $Pb_4Ln_3F_{17}$  en fonction du rayon ionique de la terre rare.

et des rayons ioniques des deux cations substitués sur l'étendue du domaine de solution solide de type fluorine. De plus, elle rend compte d'un comportement analogue pour les 2 systèmes  $PbF_2-LnF_3$  et  $BaF_2-LnF_3$ . Comme avec le baryum, des six composés ordonnés de type fluorine rencontrés dans l'ensemble des systèmes  $MF_2-LnF_3$  (23), seuls ont pu être isolés ceux de formules  $Pb_2LnF_7$  et  $Pb_4Ln_3F_{17}$ .

Si le premier ne se forme probablement que dans un petit domaine de température, au-dessous de  $500^\circ C$ , l'ordre présenté par les composés  $Pb_4Ln_3F_{17}$  se maintient à température élevée. Des monocristaux ont pu être isolés et ont permis la détermination structurale de cette phase (18), dont seulement un modèle avait été proposé jusqu'ici (19).

Cette étude, qui sera poursuivie, et celle actuellement en cours du comportement

des systèmes  $PbF_2-LnF_3$  du point de vue conductivité ionique s'insèrent dans la série de travaux effectués en vue d'approcher les mécanismes de conduction que présentent les phases "désordonnées" de type fluorine.

#### Remarque

Après avoir achevé la rédaction de cet article, nous avons eu connaissance d'un travail relatif au système  $PbF_2-YF_3$  (27). Nos résultats sont en bon accord en ce qui concerne le domaine d'existence de la solution solide, la variation de ses paramètres  $a_F$  en fonction de la concentration en  $YF_3$ , l'existence et les caractéristiques cristallographiques de la phase  $Pb_4Y_3F_{17}$ . Par contre, à la phase quadratique, les auteurs attribuent la formule  $MX_{2,48}$ . . . . .

## Références

1. J. M. RÉAU, C. LUCAT, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, L. COT, ET S. VILMINOT, *Mater. Res. Bull.* **13**, 877 (1978).
2. J. M. RÉAU, S. MATAR, S. KACIM, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, ET B. FRIT, *Solid State Ionics* **7**, 165-170 (1982).
3. P. DARBON, J. M. RÉAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 273 (1981).
4. C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 167 (1976).
5. P. DARBON, J. M. RÉAU, P. HAGENMULLER, C. DEPIERREFIXE, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Mater. Res. Bull.* **16**, 389 (1981).
6. J. M. RÉAU, A. RHANDOUR, C. LUCAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 827 (1978).
7. M. SATO ET S. FUKUDA, *Ege Kekaisi* **70**, No. 804, 343-348 (1962).
8. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
9. C. LECHTENBÖHMER ET O. GREIS, *J. Less-Common Met.* **61**, 177-187 (1978).
10. W. GETTMANN ET O. GREIS, *J. Solid State Chem.* **26**, 255-263 (1978).
11. O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 39-46 (1978).
12. O. GREIS ET M. KIESER, *Rev. Chim. Minér.* **16**, 520 (1979).
13. M. KIESER ET O. GREIS, *J. Less-Common Met.* **71**, 63-69 (1980).
14. O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **430**, 175-198 (1977).
15. O. GREIS ET M. KIESER, *J. Less-Common Met.* **75**, 119-123 (1980).
16. M. KIESER ET O. GREIS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **469**, 164-171 (1980).
17. O. GREIS, non publié (1981).
18. A. DIB, M. TH. ROUX, ET S. ALÉONARD, *J. Solid State Chem.*, à publier.
19. O. GREIS, 20. Diskussionstagung der Arbeitsgemeinschaft Kristallographie, 8-15 Septembre, 1980 (Göttingen).
20. S. KACIM, J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, ET B. FRIT, *Rev. Chim. Minér.* **19**, 199 (1982).
21. C. DEPIERREFIXE, R. M. AWADALLAH, J. P. LAVAL, ET B. FRIT, *Rev. Chim. Minér.* **20**, 96 (1983).
22. E. G. IPPOLITOV, L. S. GARASHINA, ET A. G. MAKLACHKOR, *Neorg. Mater.* **3**, N° 1, 73-77 (1967).
23. O. GREIS, "Proceedings, 14th Rare Earth Research Conference, Fargo, N.D.," 25-29 Juin (1979).
24. O. GREIS, *Z. Kristallogr.* **154**, 47 (1981).
25. D. J. M. BEVAN, O. GREIS, ET J. STRÄHLE, *Acta Crystallogr. Sect. A* **36**, 889 (1980).
26. D. J. M. BEVAN, J. STRÄHLE, ET O. GREIS, *J. Solid State Chem.* **44**, 75 (1982).
27. J. M. RÉAU, P. P. FEDOROV, L. RABARDEL, S. F. MATAR, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, à publier.