

## Etude par diffraction neutronique de la phase "Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub>" (0 ≤ x ≤ 1): Hypothèse structurale

S. ALÉONARD,\* B. LAMBERT,\* J. PANNETIER,† M. F. GORIUS,\* ET  
M. Th. ROUX\*

\*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche  
Scientifique, Laboratoire associé à l'USMG, et †Institut Laue-Langevin,  
38042 Grenoble Cédex, France

Received April 23, 1984; in revised form October 18, 1984

The structure of the phase Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) has been determined by a single-crystal neutron diffraction study. It has been solved in the space group *P6<sub>3</sub>mc* and refined to the best *R* factor of 0.0535 for the formula Cs<sub>3.4</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>39.4</sub> (324 independent reflections). Three edge-sharing pentagonal bipyramids surrounding three ytterbium atoms form Yb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> groups and the structure is described as the superposition, according to the sequence A<sub>1</sub>A<sub>2</sub>B<sub>1</sub>B<sub>2</sub>A<sub>1</sub>A<sub>2</sub> . . . , of sheets of corner-sharing Yb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> groups with a possible transformation of bipyramids into octahedra in the A<sub>2</sub> and B<sub>2</sub> layers. These sheets are joined together by the axial fluorine atoms of the bipyramids or octahedra. Cesium atoms are located in the tunnels formed by their stacking. It is shown that the Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub> phase (0 ≤ x ≤ 1) is an intermediate step of the Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub> solid solution observed with 0 ≤ x ≤ 2 and corresponds to a superstructure of the high-temperature YbF<sub>3</sub> phase. © 1985 Academic Press, Inc.

### Introduction

L'établissement du diagramme de phases du système CsF-YbF<sub>3</sub> (1) a montré que pour des concentrations en CsF comprises entre 25 et environ 20 moles%, apparaît une phase qui cristallise dans le système hexagonal avec les constantes affinées à partir d'un diagramme de poudre: a<sub>h</sub> = 7,999 Å, c<sub>H</sub> = 17,078 Å, pour la composition correspondant à la formule CsYb<sub>4</sub>F<sub>13</sub>. Des affinements de maille, réalisés sur poudre, n'indiquaient dans cette zone de "solution solide" aucune variation appréciable du paramètre a<sub>h</sub> ≅ 7,999(5) Å, mais une légère diminution du paramètre c<sub>h</sub>, de 17,096(2) à 17,078(3) Å.

Les relations observées entre ces paramètres et ceux du composé orthorhombique CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (1): a<sub>0</sub> = 6,7364, b<sub>0</sub> = 4,2947, c<sub>0</sub> =

16,2376 Å; a<sub>0</sub> ≅ c<sub>0</sub>√3/4 laissaient prévoir de fortes analogies structurales entre ces deux phases. Le fait que c<sub>h</sub> ≅ 4b<sub>0</sub> et a<sub>h</sub> ≅ c<sub>0</sub>/4 indiquait en particulier la superposition probable de quatre feuillets dans lesquels l'ytterbium occuperait les noeuds d'un réseau hexagonal identique à celui observé dans CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (2).

Une étude structurale par diffraction neutronique confirme la présence de ces quatre feuillets et permet d'attribuer à cette phase la formule Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub> avec 0 ≤ x ≤ 1. Elle correspond à une étape intermédiaire dans le domaine de "solution solide" Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub> observé pour 0 ≤ x ≤ 2.

### Conditions expérimentales

Le cristal étudié, de forme ovoïde, d'un volume d'environ 1 mm<sup>3</sup>, a été isolé à partir

d'un mélange contenant 23 moles% de CsF, maintenu 3 semaines à 1100°C. Les intensités ont été collectées sur le diffractomètre à 4 cercles D8 de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble, à la longueur d'onde  $\lambda = 1,263$  Å, et dans les domaines  $-8 \leq h \leq 8$ ,  $-8 \leq k \leq 8$ , et  $0 \leq l \leq 16$  pour  $1^\circ < \theta < 35^\circ$ ; et  $0 \leq h \leq 11$ ,  $0 \leq k \leq 11$ , et  $0 \leq l \leq 23$  pour  $35^\circ < \theta < 55^\circ$ .

Les 1895 intensités collectées montraient les extinctions systématiques pour les réflexions  $hhl$  avec  $l = 2n + 1$ . La structure était donc susceptible de pouvoir être décrite soit dans les deux groupes spatiaux trigonaux  $P31c$  ou  $P\bar{3}1c$  (classe de Laue  $\bar{3}1m$ ), soit dans les trois groupes spatiaux hexagonaux  $P6_3mc$ ,  $P\bar{6}2c$ , ou  $P6_3/mmc$  (classe de Laue  $6/mmm$ ). A priori, le fait que les intensités  $I_{hhl}$  et  $I_{hkl}$  étaient observées équivalentes respectivement aux intensités  $I_{hhl}$  et  $I_{hkl}$  (écart inférieur à 1 ou au plus  $2\sigma$ ) laissait prévoir une description dans la classe de Laue  $6/mmm$ .

Les données expérimentales ont été traitées par le programme SHELX (3).

Les effets d'absorption ont été négligés ( $\mu R_{\text{moy}} \cong 0,02$ ).

### Affinement de la structure

Des sections de Patterson réalisées avec les raies moyennées dans le groupe de Laue  $\bar{3}$  ont confirmé l'existence de quatre feuillet cationiques, perpendiculaires à l'axe  $z$ , aux cotes approximatives  $z = 0$ ,  $\frac{1}{2}$ , et  $\pm\frac{1}{4}$  et montraient que dans ces feuillet les atomes d'ytterbium occupaient des positions sensiblement identiques:  $(\frac{1}{2}, 0, z)$ ;  $(0, \frac{1}{2}, z)$ ; et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, z)$ . Ces premiers résultats indiquaient donc sans ambiguïté la présence de 12 atomes d'ytterbium dans la maille élémentaire et permettaient d'attribuer à la phase hexagonale la formule Cs<sub>4-x</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>40-x</sub> avec  $0 \leq x \leq 1$ . Les synthèses de Fourier obtenues après introduction de ces 12 atomes d'ytterbium dans le groupe spatial  $P3$  le moins symétrique indiquaient:

—pour les atomes de césium, des sites  $(0, 0, z)$ ,  $(0, 0, z + \frac{1}{2})$  avec  $z \cong 0, 12$  et  $0,37$

—pour 12 atomes de fluor, des sites  $(x, y, z)$  et  $(x, y, z + \frac{1}{2})$  aux mêmes cotes  $z \cong 0, 12$  et  $0,37$ , avec  $\cong \frac{1}{2}$ ,  $y \cong 0$ .

—et pour 12 autres atomes de fluor, des sites  $x\bar{x}z$ , dans les feuillet de cotes  $z = 0$  et  $\frac{1}{2}$ , correspondant à deux sites 6(c) du groupe  $P6_3mc$ .

Nos affinements ont alors été conduits dans ce groupe, à partir de 324 réflexions indépendantes, telles que  $|F|/|\sigma F| > 4$ .

Les paramètres de maille, déduits de clichés de Weissenberg réalisés aux neutrons, bien que peu précis, nous ont d'abord fait attribuer la formule Cs<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>F<sub>13</sub> ( $x = 1$ ) au cristal étudié ( $c_h \cong 17,07$  Å).

Après introduction des 12 atomes d'ytterbium, de 3 atomes de césium [répartis statistiquement sur les deux sites  $(0, 0, z)$ ] et des 24 atomes de fluor, des synthèses de Fourier et Fourier-différence indiquaient nettement la présence de deux atomes de fluor supplémentaires  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$  avec  $z \cong \frac{1}{2}$ .

Dans les feuillet de cotes  $\pm\frac{1}{4}$ , elles mettaient également en évidence la présence possible d'atomes de fluor sur 4 sites 6(c)  $[x, \bar{x}, z]$ , deux à deux proches voisins et du dernier atome de fluor sur deux sites  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$  avec  $z \cong \pm\frac{1}{4}$ . Elles révélèrent donc l'existence probable d'un désordre anionique dans ces feuillet.

Une première série d'affinements, portant uniquement sur les positions, a ramené 12 atomes de fluor sur seulement deux sites  $(x, \bar{x}, z)$ . Des affinements ultérieurs, portant à la fois sur les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes ont permis de n'attribuer au dernier atome de fluor qu'un site  $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$  avec  $z \cong \frac{3}{4}$  et ont conduit à un facteur  $R^* = 5,93\%$  [ $R_w^* = 5,48\%$ ]<sup>1</sup> avec les valeurs indiquées dans le Tableau I.<sup>2</sup> Les Fourier-Dif-

<sup>1</sup>  $R^* = \Sigma ||F_0| - |F_c|/|\Sigma F_0|$ .  $R_w^* = [\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{1/2}$  avec  $w = 1$ .

<sup>2</sup> La liste des facteurs de structure peut être fournie par les auteurs.

TABLEAU I  
 PARAMÈTRES ATOMIQUES ET D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES POUR LES COMPOSITIONS (I) Cs<sub>3,4</sub>Yb<sub>7</sub>F<sub>13</sub> (R = 5,93%), (II) Cs<sub>3,4</sub>Yb<sub>7</sub>R<sub>9,4</sub> (R = 5,35%),  
 ET (III) Cs<sub>3</sub>Yb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (R = 5,38%)

Site	Taux d'occupation	x	y	z	u <sub>11</sub>	u <sub>22</sub>	u <sub>33</sub>	u <sub>12</sub>	u <sub>13</sub>	u <sub>23</sub>	Phase
Yb(1)	I	0,5116(3)	-0,5116(3)	0,0023	0,0052(20)	0,0052(20)	0,0097(22)	0,0031(24)	0,0010(11)	-0,0010(11)	I
		0,5116	-0,5116	0,0023	0,0074(13)	0,0074(13)	0,0094(20)	0,0055(16)	0,0029(10)	-0,0029(10)	II
		0,5117(3)	-0,5117(3)	0,0025(4)	0,0067(13)	0,0067(13)	0,0085(21)	0,0056(16)	0,0021(10)	-0,0021(10)	III
Yb(2)	I	0,5061(5)	-0,5061(5)	0,2528(5)	0,0090(22)	0,0090(22)	0,0036(19)	0,0049(26)	0,0002(6)	-0,0002(6)	I
		0,5061	-0,5061	0,2528	0,0071(13)	0,0071(13)	0,0036(17)	0,0030(17)	0,0006(5)	-0,0006(5)	II
		0,5055(4)	-0,5055(4)	0,2523(4)	0,0070(13)	0,0070(13)	0,0034(19)	0,0026(17)	0,0005(5)	-0,0005(5)	III
Cs(1)	0,75 0,89(6)	0	0	0,3725(28)	0,0228(124)	0,0228(124)	0,0064(209)	0,0114(62)	0	0	I
		0	0	0,3711(23)	0,0349(115)	0,0349(115)	0,0001(180)	0,0175(57)	0	0	II
		0	0	0,3668(14)	0,0418(127)	0,0418(127)	0,0066(137)	0,0209(63)	0	0	III
Cs(2)	0,75 0,81(6)	0	0	0,1308(24)	0,0203(121)	0,0203(121)	0,0001(261)	0,0102(60)	0	0	I
		0	0	0,1314(25)	0,0236(110)	0,0236(110)	0,0033(145)	0,0118(55)	0	0	II
		0	0	0,1320(23)	0,0298(92)	0,0298(92)	0,0001(70)	0,0149(46)	0	0	III
F(1)	I	0,4990(19)	-0,4990(19)	0,3795(15)	0,0583(55)	0,0583(55)	0,0074(52)	0,0400(64)	0,0053(15)	-0,0053(15)	I
		0,4983(17)	-0,4983(17)	0,3793(15)	0,0585(57)	0,0585(57)	0,0080(53)	0,0383(65)	0,0054(14)	-0,0054(14)	II
		0,5006(16)	-0,5006(16)	0,3769(15)	0,0587(57)	0,0587(57)	0,0059(47)	0,0399(64)	0,0052(14)	-0,0052(14)	III
F(2)	I	0,5175(9)	-0,5175(9)	0,1246(9)	0,0528(47)	0,0528(47)	0,0050(51)	0,0264(53)	-0,0034(27)	0,0034(27)	I
		0,5176(8)	-0,5176(8)	0,1247(8)	0,0574(50)	0,0574(50)	0,0045(45)	0,0271(56)	-0,0065(28)	0,0065(28)	II
		0,5185(8)	-0,5185(8)	0,1257(10)	0,0558(49)	0,0558(49)	0,0042(42)	0,0285(55)	-0,0058(30)	0,0058(30)	III
F(3)	I	0,2168(8)	-0,2168(8)	0,0010(12)	0,0062(21)	0,0062(21)	0,0498(47)	0,0019(31)	-0,0023(16)	0,0023(16)	I
		0,2131(6)	-0,2131(6)	0,0009(10)	0,0046(22)	0,0046(22)	0,0459(50)	-0,0020(27)	0,0017(28)	0,0017(28)	II
		0,2133(7)	-0,2133(7)	0,0011(11)	0,0036(21)	0,0036(21)	0,0468(52)	-0,0034(26)	0,0008(29)	-0,0008(29)	III
F(4)	I	0,1646(7)	-0,1646(7)	0,4975(9)	0,0052(18)	0,0052(18)	0,0597(55)	0,0041(21)	-0,0043(23)	0,0043(23)	I
		0,1645(6)	-0,1645(6)	0,4988(9)	0,0056(56)	0,0056(56)	0,0482(70)	0,0041(33)	-0,0051(22)	0,0051(22)	II
		0,1645(6)	-0,1645(6)	0,4988(9)	0,0140(37)	0,0140(37)	0,0441(74)	0,0076(37)	-0,0098(25)	0,0098(25)	III
F(5)	I	0,8316(11)	-0,8316(11)	0,2449(8)	0,0186(24)	0,0186(24)	0,0294(41)	0,0073(33)	0,0021(19)	-0,0021(19)	I
		0,8303(10)	-0,8303(10)	0,2449(8)	0,0129(40)	0,0129(40)	0,0547(94)	0,0033(45)	-0,0002(20)	0,0002(20)	II
		0,8303(11)	-0,8303(11)	0,2449(8)	0,0068(34)	0,0068(34)	0,0498(75)	0,0019(39)	-0,0003(18)	0,0003(18)	III
F(6)	I	0,2161(15)	-0,2161(15)	0,2444(10)	0,0335(42)	0,0335(42)	0,0656(82)	0,0285(47)	0,0056(22)	-0,0056(22)	I
		0,2220(9)	-0,2220(9)	0,2454(10)	0,0180(38)	0,0180(38)	0,0756(98)	0,0082(46)	0,0012(25)	-0,0012(25)	II
		0,2214(10)	-0,2214(10)	0,2459(11)	0,0226(44)	0,0226(44)	0,0690(92)	0,0147(51)	0,0012(25)	-0,0012(25)	III
F(7)	I	‡	‡	0,4728(16)	0,0010(50)	0,0010(50)	0,0821(153)	0,0005(25)	0	0	I
		‡	‡	0,4755(15)	0,0006(31)	0,0006(31)	0,1311(256)	0,0003(16)	0	0	II
		‡	‡	0,4796(15)	0,0010(28)	0,0010(28)	0,0621(326)	0,0005(14)	0	0	III
F(7')	0,70(4)	‡	‡	0,7828(20)	0,0312(128)	0,0312(128)	0,0001(109)	0,0156(64)	0	0	I
		‡	‡	0,7842(13)	0,0225(71)	0,0225(71)	0,0001(65)	0,0113(36)	0	0	II
		‡	‡	0,7858(9)	0,0312(54)	0,0312(54)	0,0001(48)	0,0156(27)	0	0	III

TABLEAU II  
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

Environnement de Yb(1)			
Yb(1)-F(1)	2,168(15)	F(3)-F(3)	2,818(23)
Yb(1)-F(2)	2,174(17)	F(3)-F(4)	2,708(20) × 2
Yb(1)-F(3)	2,172(4) × 2	F(4)-F(7)	2,372(13) × 2
Yb(1)-F(4)	2,254(5) × 2		
Yb(1)-F(7)	2,207(10)		
Environnement de Yb(2)			
Yb(2)-F(1)	2,109(19)	F(6)-F(6)	2,784(40)
Yb(2)-F(2)	2,113(16)	F(5)-F(6)	2,732(15) × 2
Yb(2)-F(5)	2,265(7) × 2	F(5)-F(7')	2,401(41) × 2
Yb(2)-F(6)	2,120(6) × 2		
Yb(2)-F(7')	2,294(20)		
F(1)-F(3)	2,901(15) × 2	F(2)-F(3)	3,154(19) × 2
F(1)-F(4)	3,140(16) × 2	F(2)-F(4)	3,166(21) × 2
F(1)-F(7)	2,927(21)	F(2)-F(7)	3,357(22)
Environnement des atomes de césium			
Cs(3)-F(4)	3,116(33) × 3	Cs(4)-F(4)	3,243(33) × 3
-F(5)	3,185(35) × 3	-F(5)	3,019(32) × 3

férences présentent toutefois un léger pic résiduel en ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $z \approx \frac{1}{4}$ ) d'intensité inférieure à 10% de celle du pic de fluor le plus intense.

Une ambiguïté subsistait malgré tout en ce qui concerne la stoechiométrie du cristal étudié pour lequel n'ont pu être effectuées ni analyse chimique ni mesure de densité (sa densité comprise entre 5,6 et 5,9 est en effet supérieure à celle de la liqueur de Clérici). Aussi, deux autres séries d'affinements ont-elles été réalisées: l'une avec la formule CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, la deuxième en débloquent les facteurs d'occupation des sites du césium et des sites ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $z$ ) avec  $z \approx \frac{3}{4}$  des atomes F(7'). Elles ont conduit toutes les deux à des facteurs de véracité sensiblement identiques [soit  $R = 5,38\%$  [ $R_w = 5,15\%$ ] pour la formule CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et  $R = 5,35\%$  [ $R_w = 4,99\%$ ] pour la formule Cs<sub>3,4</sub>Yb<sub>12</sub>F<sub>39,4</sub>], avec les valeurs indiquées dans le Tableau I. Dans les deux cas, les Fourier-Différences présentent encore de légers pics résiduels en ( $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{2}{3}$ ,  $z$ ) avec  $z \approx \frac{1}{4}$ .

Un examen des coordonnées atomiques

rend compte de l'existence d'un pseudomiroir à la cote  $z = \frac{1}{8}$ . L'existence d'un tel miroir conduirait à une description de la structure dans le groupe centrosymétrique  $P6_3/mmc$  et rendrait équivalents des atomes de fluor situés à la fois dans les feuilletts "ordonnés" et "désordonnés," ce qui n'est pas en accord avec les valeurs des ellipsoïdes observées dans l'un et l'autre des feuilletts. Des affinements effectués dans ce groupe avec la formule CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> n'ont d'ailleurs conduit qu'à un facteur  $R = 13,27\%$  [ $R_w = 12,92\%$ ].

## Résultats et discussion

Les trois séries d'affinements effectués dans le groupe  $P6_3mc$  ont conduit à des positions atomiques pratiquement identiques, avec les distances consignées dans le Tableau II.

Sur les Figures 1 et 2 sont représentées les projections (001) des feuilletts de cotes 0 et  $\frac{1}{2}$ . Comme dans CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (2), les atomes d'ytterbium sont au centre de bipyramides pentagonales, liées encore trois par trois en Y: mais ici, chacune d'entre elles partage deux de ses arêtes équatoriales avec celles de ses deux voisines pour former des groupements compacts Yb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> (et non plus Yb<sub>3</sub>F<sub>17</sub>). Mais là encore, les arêtes assurant la liaison entre bipyramides sont plus

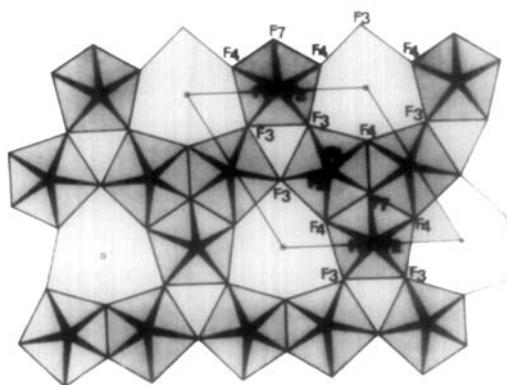


FIG. 1. Projection (001) du feuillet de cote  $z = 0$ .

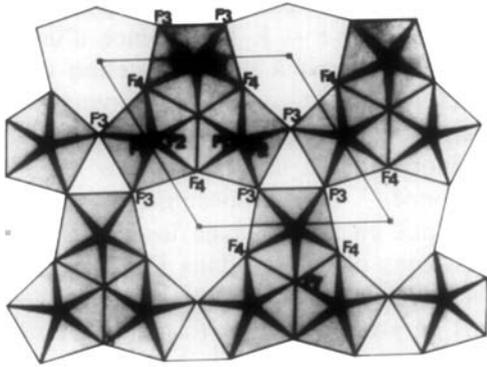


FIG. 2. Projection (001) du feuillet de cote  $z = \frac{1}{2}$ .

courtes que les autres [soit respectivement environ 2,40 et 2,75 Å].

Chaque feuillet est formé par l'enchaînement de ces groupements liés par leurs six sommets libres. On remarque que leurs dispositions relatives dans chacun des feuillets sont observées toutes les deux simultanément dans le feuillet unique de  $\text{CsYb}_3\text{F}_{10}$ .

Comme dans ces derniers, la liaison des quatre feuillets par les atomes de fluor axiaux des bipyramides ménage des cavités, à l'aplomb les unes des autres, et les atomes de césium se logent dans les tunnels ainsi formés.

Mais, comme le laissaient prévoir les Fourier-Différences, les plans de cotes  $\frac{1}{4}$  et

$\frac{3}{4}$  sont affectés par des phénomènes de désordre et de non-stoechiométrie. Leur structure peut être visualisée en considérant les deux cas extrêmes:

—si le site  $F(7')$  était complètement occupé, leur structure serait identique à celle des feuillets de cotes 0 et  $\frac{1}{2}$ ;

—si le site  $F(7')$  était complètement lacunaire, ces feuillets seraient constitués par un enchaînement d'octaèdres liés par leurs sommets, analogues aux plans de la structure bronze hexagonal de tungstène.

Les plans  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  en fait correspondent à une situation intermédiaire, puisque le site  $F(7')$  est seulement partiellement occupé.

Cette différence entre les deux types de plans apparaît également au niveau des facteurs de température.

En effet, les trois séries d'affinement montrent qu'autour de  $\text{Yb}(1)$  les atomes de fluor équatoriaux vibrent essentiellement dans des directions perpendiculaires à la base pentagonale des bipyramides et les atomes de fluor axiaux, parallèlement au plan des feuillets. Ce comportement est identique à celui observé dans  $\text{CsYb}_3\text{F}_{10}$ . Mais la forte amplitude de vibration du fluor  $F(7)$  le long de l'axe  $c$  traduit probablement un désordre de position. La distance  $\text{Yb}-F(7)$  de 2,20 Å est en effet trop courte,

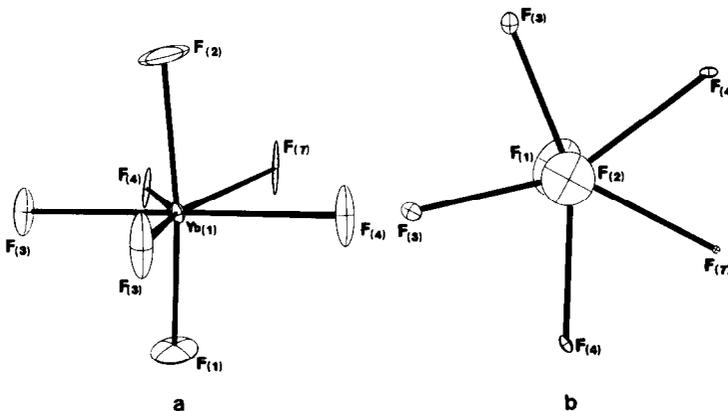


FIG. 3. Environnement de  $\text{Yb}(1)$ : (a) vu parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ ; (b) vu en projection perpendiculairement à  $\bar{c}$ .

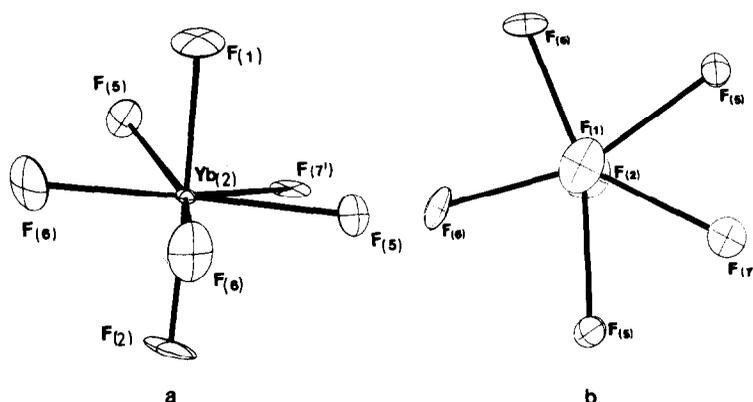


FIG. 4. Environnement de Yb(2): (a) vu parallèlement à l'axe  $\hat{c}$ ; (b) vu en projection perpendiculairement à  $\hat{c}$ .

la distance minimale attendue pour un atome de fluor lié à trois atomes d'ytterbium étant d'environ 2,3 Å, comme observé dans CsYb<sub>3</sub>F<sub>10</sub> (2). Cet atome est donc probablement distribué entre deux positions au-dessus et au-dessous du feuillet (à environ 0,6 Å).

Par contre, autour de Yb(2), quelle que soit la formule attribuée au cristal étudié, les atomes F(5) et surtout F(6) et F(7') présentent de fortes amplitudes de vibration dans le plan des feuillets.

Sur la Figure 3, ont été schématisés, pour la stoechiométrie CsYb<sub>4</sub>F<sub>13</sub> et dans le feuillet de cote  $z = 0,25$ , l'enchaînement des groupements Yb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> et la projection des ellipsoïdes de vibration des atomes F(5), F(6), et F(7'). Dans ces plans, les directions de vibration de ces trois atomes sont complètement modifiées par rapport à celles observées dans les feuillets de cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  (Figs. 3 et 4). Ce sont elles qui traduiraient la transformation possible de quelques groupements Yb<sub>3</sub>F<sub>16</sub> de trois bi-

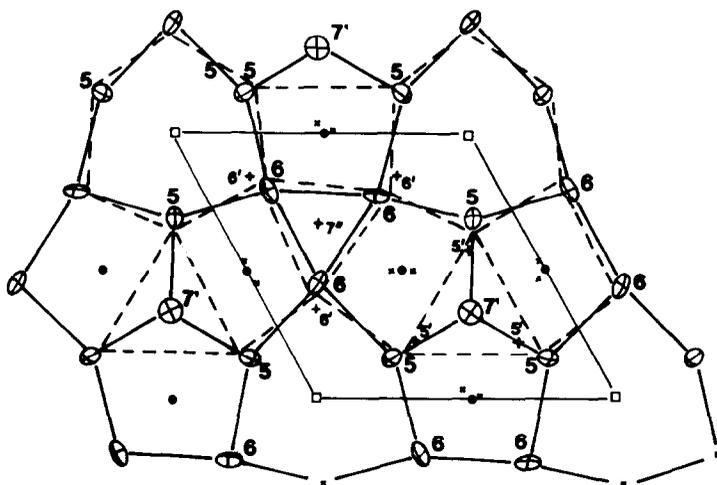


FIG. 5. Projection (001) du feuillet de cote  $z = \frac{1}{4}$ : —, configuration avec enchaînement de bipyramides; ---, configuration avec enchaînement d'octaèdres; +, atomes de fluor conduisant à l'enchaînement observé dans le feuillet de cote  $z = \frac{1}{2}$ .

pyramides en groupements  $\text{Yb}_3\text{F}_{15}$  de trois octaèdres. La formation désordonnée de lacunes de fluor sur les sites F(7') permettant le passage de la formule  $\text{CsYb}_3\text{F}_{10}$  (=  $\text{Cs}_4\text{Yb}_{12}\text{F}_{40}$ ) (pour laquelle ne sont observées que des bipyramides) à la formule  $\text{CsYb}_4\text{F}_{13}$  (=  $\text{Cs}_3\text{Yb}_{12}\text{F}_{39}$ ) (pour laquelle les plans de cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  sont formés par l'enchaînement alternatif et non ordonné d'autant de groupements  $\text{Yb}_3\text{F}_{16}$  que de groupements  $\text{Yb}_3\text{F}_{15}$ ) peut effectivement ne pas s'accompagner d'une perturbation importante de l'environnement (Fig. 5).

La structure de la phase hexagonale  $\text{Cs}_{4-x}\text{Yb}_{12}\text{F}_{40-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) correspondrait donc à l'empilement, selon la séquence  $A_1A_2B_1B_2A_1A_2 \dots$  de couches de composition  $\text{Yb}_3\text{F}_{10}$  pour deux d'entre elles,  $A_1$  et  $B_1$ , formées par l'enchaînement ordonné de groupements de bipyramides, séparées par deux autres couches,  $A_2$  et  $B_2$ , dont la composition peut varier de  $\text{Yb}_3\text{F}_{10}$  à  $\text{Yb}_3\text{F}_{9,5}$  grâce à l'établissement d'un désordre anionique avec formation de lacunes. Cet empilement crée des tunnels dans lesquels se logent des atomes de césium qui assurent la stabilité de la structure dans une proportion de trois à quatre atomes de césium pour douze atomes d'ytterbium dans la maille élémentaire.

Pour  $1 \leq x \leq 2$  apparaît une autre phase hexagonale de caractéristiques  $a = a_{h/2}$  et  $c = c_{h/4}$  qui se révèle être la maille de "base" de toutes les phases  $\text{Cs}_{4-x}\text{Yb}_{12}\text{F}_{40-x}$  observées pour  $0 \leq x \leq 2$ . Ses caractéristiques

sont celles attribuées à la forme haute température de  $\text{YbF}_3$  qui se trouve donc stabilisée par l'introduction d'atomes de césium entre les couches d'ytterbium, mais seulement à partir d'un rapport Cs/Yb d'environ  $\frac{1}{2}$ .

A notre connaissance, la forme haute température de  $\text{YbF}_3$  n'a encore fait l'objet d'aucune étude structurale. Il est généralement admis que cette phase serait isotype de  $\alpha\text{-UO}_3$ , dont la structure serait celle de  $\text{U}_3\text{O}_8$  (4, 5) avec création de lacunes d'uranium (6). Il semblerait alors que c'est l'introduction de césium dans les tunnels créés par la superposition de ces lacunes qui serait susceptible de stabiliser la forme haute température de  $\text{YbF}_3$ .

Des études plus approfondies sont actuellement en cours en vue de préciser la structure des phases  $\text{Cs}_{4-x}\text{Yb}_{12}\text{F}_{40-x}$  et de déterminer celle de la solution solide observée pour  $1 \leq x \leq 2$ .

## Références

1. S. ALÉONARD, M. F. GORIUS, ET M. TH. ROUX, *Mater. Res. Bull.* **17**, 1251-1263 (1982).
2. S. ALÉONARD, M. TH. ROUX, ET B. LAMBERT, *J. Solid State Chem.* **42**, 80-88 (1982).
3. G. M. SHELDRICK, "SHELX, Program for Crystal Structure Determination," Univ. de Cambridge, Angleterre (1976).
4. A. F. ANDRESEN, *Acta Crystallogr.* **11**, 612 (1958).
5. B. O. LOOPSTRA, *Acta Crystallogr. B* **26**, 656 (1970).
6. C. GREAVES ET B. E. F. FENDER, *Acta Crystallogr. B* **28**, 3609 (1972).