

Surstructures de type fluorine observées dans les systèmes KF-LnF₃ (Ln = Pr . . . Er)

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

*Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche
Scientifique, Laboratoire associé à l'USTMG, 166 X,
38042 Grenoble Cédex, France*

Received December 3, 1986

Phases having fluoride-related superstructures are determined in the system $K_{0,5-x}Ln_{0,5+x}F_{2+2x}$ ($0,33 < 2x < 0,5$ and $Ln = Pr . . . Er$). The composition range in which they are observed has been studied by X-ray and electron diffraction at high resolution. (i) $2x = 0,33$ ($Ln = Tb . . . Er$, $t = 1000^\circ C$). A compound $K_{0,33}Ln_{0,67}F_{2,33}$ is observed (monoclinic system, Cm , $a \approx a_F\sqrt{6}$, $b \approx a_F\sqrt{2}$, $c \approx 3a_F/\sqrt{2}$, $\beta = 125^\circ$). (ii) $0,33 < 2x < 0,5$ ($Ln = Gd$ or Eu , $t = 900^\circ C$); Phase A. An incommensurate modulated structure appears, with a wave vector $\mathbf{q} = y\mathbf{b}_q$ ($0,25 < y < 0,33$). This incommensurate structure is limited by two commensurate phases with $y = 0,33$ ($2x \approx 0,33$, orthorhombic system, $a \approx 2a_F$, $b \approx a_F\sqrt{2}$, $c \approx 3a_F\sqrt{2}$) and $y = 0,25$ ($2x > 0,45$, orthorhombic system, $Immm$, $a \approx 2a_F$, $b \approx a_F\sqrt{2}$, $c \approx 4a_F\sqrt{2}$). (iii) $0,33 < 2x < 0,40$ ($Ln = Pr . . . Gd$, $t \approx 800^\circ C$); Phase B. A new compound is obtained (monoclinic system, Cm , $C2$ ou $C2/m$, $a \approx 2a_F\sqrt{3}$, $b \approx a_F\sqrt{2}$, $c \approx \frac{1}{2}a_F\sqrt{114}$, $\beta \approx 97^\circ$). © 1988 Academic Press, Inc.

Des travaux antérieurs ont montré qu'avec les lanthanides $Ln = La . . . Eu$ se formaient des solutions solides $K_{0,5-x}Ln_{0,5+x}F_{2+2x}$ de type fluorine dont le domaine d'existence, compris entre $0 < 2x < 0,5$ vers $700^\circ C$, diminuait avec la température.

Certains auteurs, en particulier Barton (1) et Cousson (2) ont noté que les phases obtenues à 700° , avec le cérium, le néodyme, le samarium, l'euporium et le gadolinium correspondaient en fait à des surstructures de la fluorine. En effet, les diffractogrammes de poudre réalisés aux rayons X présentent souvent un éclatement des raies "fluorine" en même temps qu'apparaissent des raies faibles dont le nombre et la position sont susceptibles de varier

avec la composition, la nature de l'ion Ln^{3+} et la température.

Des études par diffraction électronique réalisées sur des échantillons de concentrations variables en lanthanides ($0,33 \leq 2x \leq 0,5$ avec $Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho$ et Er) nous ont permis de mettre en évidence l'existence effective de surstructures de type fluorine et de les relier aux structures que présentent les composés définis KLn_2F_7 ($2x = 0,33$) avec $Ln = Tb . . . Er$.

Elaboration et caractérisation des échantillons

Les échantillons de différentes compositions ($2x = 0,33; 0,38; 0,40; 0,42; 0,47$ et $0,5$) sont obtenus par frittage ou cristallisa-

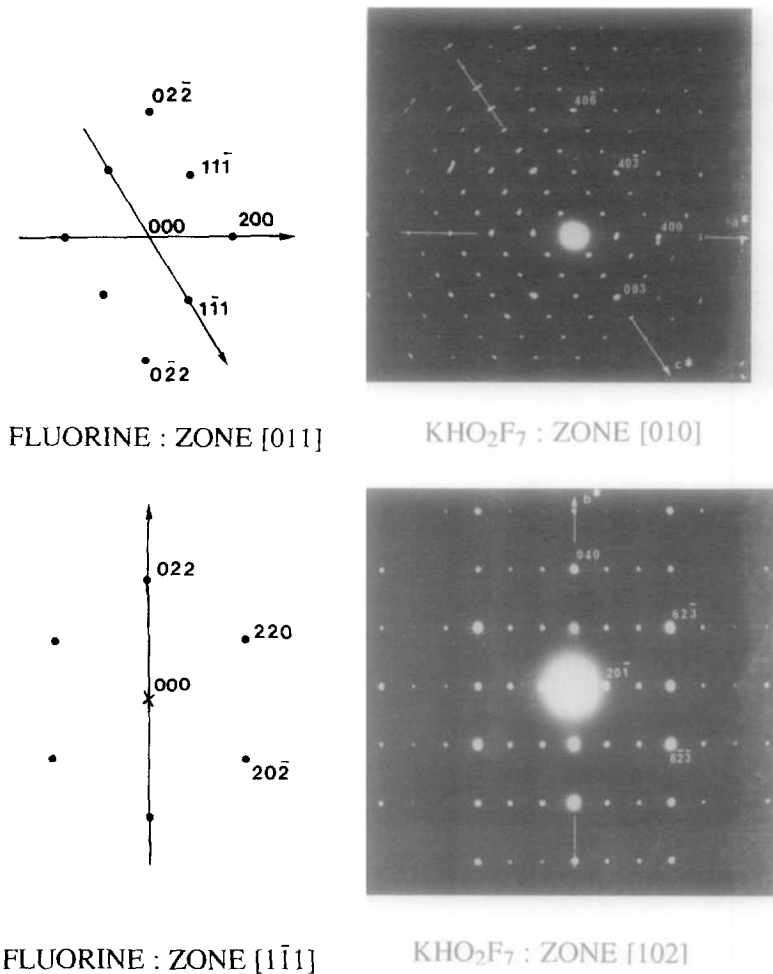
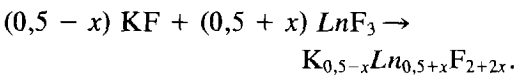


FIG. 1. Relation entre les réseaux réciproques de la fluorine et de KHo_2F_7 .

tion dans un bain fondu, suivant le schéma:



La synthèse est effectuée dans des tubes de platine préalablement dégazés, remplis et scellés dans l'atmosphère d'argon deséché d'une boîte à gants puis chauffés à différentes températures pendant 8 à 10 jours.

La caractérisation des produits obtenus, par diffraction X sur poudre ou monocristaux, a montré l'existence de deux types de surstructures que nous nommerons A et B:

—La phase A existe uniquement avec le gadolinium et l'euprimum pour des compositions $0,33 < 2x < 0,5$, après traitements pendant dix jours à 900°C .

—La phase B existe avec $\text{Ln} = \text{Pr} \dots \text{Gd}$ pour des compositions $0,33 < 2x < 0,40$, après traitements de 10 jours à 750 ou 800°C .

Les clichés de diffraction électronique, réalisés sur microscope Philips EM 400 T (120 kV) à partir d'échantillons à base de gadolinium, de praséodyme et d'holmium ont permis de caractériser ces deux types de surstructures et de les comparer à celui que

présente le composé KHo_2F_7 ($K_{0,33}Ho_{0,66}F_{2,33}$).

Résultats et discussion

1. Composé KHo_2F_7 ($2x = 0,33$)

Deux clichés relatifs aux zones $[011]$ et $[1\bar{1}1]$ de la structure fluorine cubique de base, reproduits sur la figure 1, permettent de définir une maille monoclinique telle que:

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{2}\mathbf{a}_F^*, \quad \mathbf{b}^* = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_F^* + \mathbf{c}_F^*), \\ \mathbf{c}^* = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_F^* - \mathbf{b}_F^* + \mathbf{c}_F^*)$$

dont les axes cristallographiques sont liés à ceux de la maille fluorine par

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -\frac{3}{2} & \frac{3}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_F$$

$$\beta = 120^\circ.$$

La diffraction électronique confirme donc la maille monoclinique centrée (C) trouvée par diffraction X (3). Effectivement, la structure de KHo_2F_7 a été décrite dans le groupe spatial Cm avec les paramètres de maille suivants:

$$a = 14,287(6) \text{ \AA} \approx a_F\sqrt{6}, \\ b = 8,004(3) \text{ \AA} \approx a_F\sqrt{2}$$

$$c = 11,950(4) \text{ \AA} \approx \frac{3a_F}{\sqrt{2}},$$

$$\beta = 125,33(3)^\circ, \quad Z = 8.$$

Cette maille traduit une déformation monoclinique de la maille fluorine. Sa projection sur le plan (010), reproduite sur la figure 2, montre ses relations avec la sous-maille quadratique de la fluorine ($a' = b' = a_F\sqrt{2}$, $c' = a_F$).

2. Phase A

Les diagrammes de diffraction X sur poudre réalisés à partir d'échantillons à base de

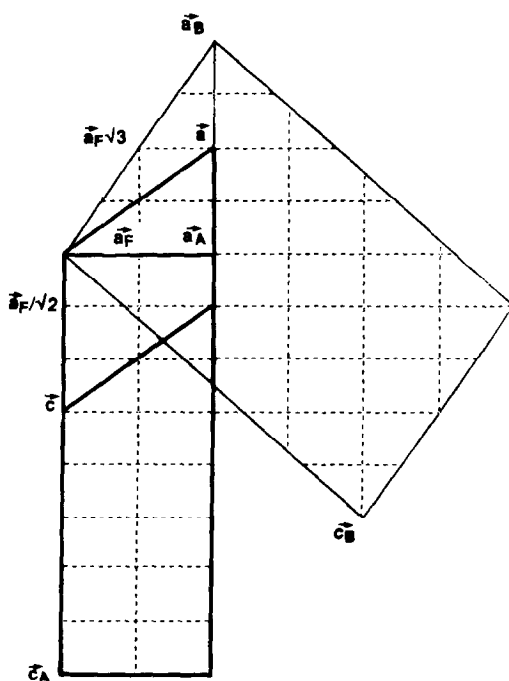


FIG. 2. Projection sur le plan (010) des mailles des différentes phases, montrant leurs relations avec la sous-maille quadratique de la fluorine $a_F/\sqrt{2}$, a_F (en pointillés). KHo_2F_7 : $a \approx a_F\sqrt{6}$, $c \approx 3a_F/\sqrt{2}$; Phase A: $a_A \approx 2a_F$, $c_A \approx 4a_F\sqrt{2}$; Phase B: $a_B \approx 2a_F\sqrt{3}$, $c_B \approx a_F\sqrt{114}$.

gadolinium et d'euporium, de concentration $0,33 \leq 2x < 0,5$ et préparés vers $650^\circ C$ peuvent être indexés dans la sous-maille quadratique dérivant de la fluorine, avec les paramètres

$$a_q = b_q = a_F/\sqrt{2} \approx 4,05 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c_q \\ = a_F \approx 5,8 \text{ \AA}$$

Les diffractogrammes que nous avons obtenus sont en parfait accord avec ceux indiqués par Cousson (2) pour des échantillons de gadolinium et d'euporium préparés à $700^\circ C$ et de concentration $0,28 < 2x < 0,4$.

Mais lorsque ces échantillons sont synthétisés à $900^\circ C$ (10 jours), les clichés de diffraction X et électronique présentent tous des raies de surstructures qui évoluent avec la composition alors que les raies in-

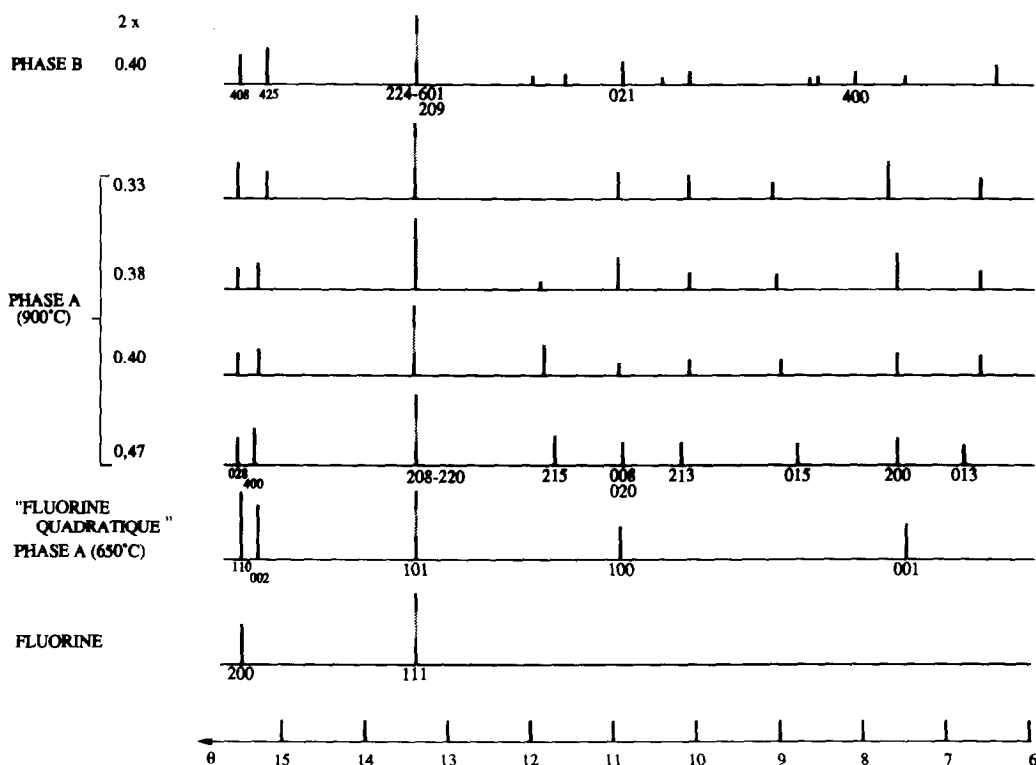


Fig. 3. Diffractogrammes X des composés $K_{0.5-x}Ln_{0.5+x}F_{2+2x}$ pour $(0.33 < 2x < 0.5)$.

tenses correspondant au sous-réseau quadratique restent quasi immuables (Fig. 3).

$2x > 0,45$. L'indexation des clichés de diffraction électronique d'échantillons de gadolinium et d'euprium de composition $2x \approx 0,47$ a permis de définir une maille orthorhombique telle que

$$\mathbf{a}_A^* = \frac{1}{2}\mathbf{a}_F^*, \quad \mathbf{b}_A^* = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_F^* + \mathbf{c}_F^*), \\ \mathbf{c}_A^* = \frac{1}{8}(-\mathbf{b}_F^* + \mathbf{c}_F^*).$$

La figure 4 reproduit, pour le sel de gadolinium, trois clichés relatifs aux zones $[011]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ et $[111]$ de la sous-maille fluorine.

Les axes cristallographiques de la maille orthorhombique sont reliés à ceux de la fluorine par:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_A = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & \bar{4} & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_F$$

Pour le composé $K_{0,265}Gd_{0,735}F_{2,47}$ ($2x = 0,47$), groupe spatial $Immm$, nous avons mesuré:

$$a_A = 11,652(4) \text{ \AA} \approx 2a_F, \quad b_A = 8,152(2) \text{ \AA} \\ \approx a_F\sqrt{2}, \quad c_A = 32,57(1) \text{ \AA} \approx 4a_F\sqrt{2}.$$

Cette maille peut être considérée comme une maille multiple de la maille quadratique observée à 650°C avec $a_A = 2a_F = 2c_q$, $b_A = a_F\sqrt{2} = 2a_q$, $c_A = 4a_F\sqrt{2} = 8b_q$.

Sa projection (010) est comparée à celle de KHo_2F_7 sur la figure 2.

Les extinctions systématiques observées pour les raies hkl avec $h + k + l = 2n + 1$ laissent prévoir pour cette phase A une description structurale dans un groupe spatial centré I .

Des relations entre ses paramètres de maille et ceux de la fluorine de base, il est facile de déduire l'emplacement "idéal" de

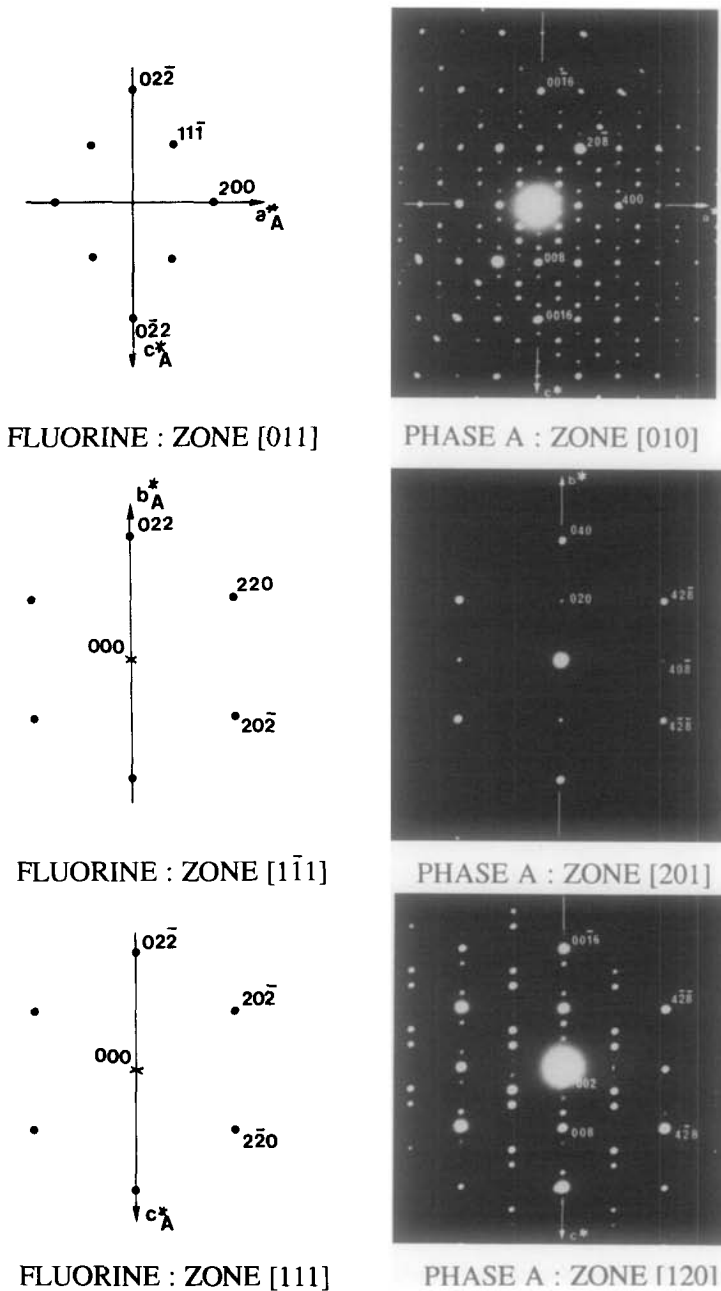


FIG. 4. Relation entre les réseaux réciproques de la fluorine et de la Phase A ($K_{0,265}Gd_{0,735}F_{2,47}$).

64 cations, auxquels on peut attribuer des sites du groupe le plus symétrique $Immm$. Une telle description serait compatible avec la formule KLn_3F_{10} ($2x = 0,5$).

Cependant, sur les diffractogrammes X que nous avons réalisés à partir d'échantillons de composition $2x = 0,5$ (KGd_3F_{10}) apparaît toujours un excès de GdF_3 : les com-

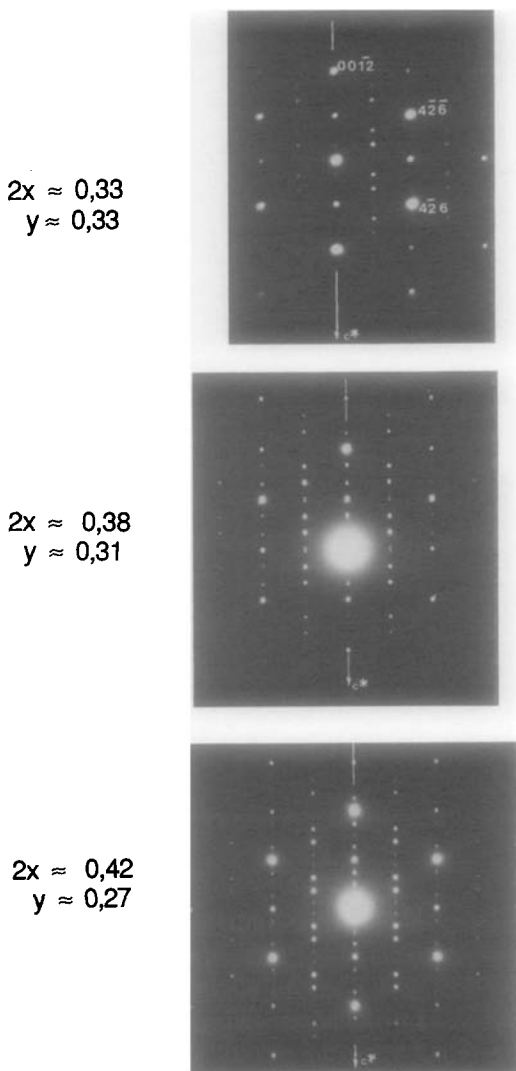


FIG. 5. Phase A: zone (120). Evolution du vecteur d'ordre \mathbf{q} avec la concentration $2x$.

posés présentant la phase A ne semblent pas atteindre la composition $2x = 0,5$.

Des études structurales réalisées à partir de plusieurs monocristaux de compositions différentes montrent qu'effectivement $2x$ est au maximum égal à 0,47 et que les sites cationiques sont affectés d'un certain désordre (4).

$0,45 > 2x > 0,33$ ($Ln = Gd, Eu$). Des clichés de diffraction électronique révèlent

toujours, pour chaque monocristal étudié, l'existence d'une maille multiple de la sous-maille quadratique, de multiplicité deux dans les directions a_q et c_q .

Dans la direction \mathbf{b}_q^* , les taches [040] du sous-réseau quadratique sont encadrées de satellites du 1^{er} et du 2^{ème} ordre indiquant une modulation périodique de ce sous-réseau dans cette direction: les taches de surstructure observées ne sont, en effet, plus équidistantes et on ne peut trouver un nombre rationnel qui permette de déterminer, dans l'espace réciproque, une maille sous-multiple de celle du réseau fluorine quadratique. Nous sommes donc en présence d'une structure modulée incommensurable.

Le vecteur d'ordre $\mathbf{q} = y\mathbf{b}_q^*$, calculé pour différentes concentrations (Fig. 5) semble varier de façon quasi-continue avec $2x$, entre deux limites $0,25 < y < 0,33$, caractéristiques des surstructures obtenues pour $2x > 0,45$ ($c_A = 8b_q$) et $2x \approx 0,33$ ($c'_A \approx 6b_q$).

En fait, la valeur $y = 0,33$ n'a pu être observée. Les collectes de données effectuées aux rayons X sur diffractomètre 4 cercles, à partir de monocristaux de composition $2x \approx 0,33$, rendent toutes compte d'un décentrage significatif des raies de surstructure indiquant que le vecteur d'ordre \mathbf{q} n'est pas rigoureusement égal à 0,33 ($c_A \equiv 6b_q$).

Dans une prochaine publication (4), nous montrerons que l'arrangement correspondant aux différentes structures modulées peut être déduit de l'arrangement des environnements de la terre rare déterminé pour $q = 0,25$ et $x = 0,47$.

3. Phase B

Sur la figure 6 sont reproduits deux clichés de diffraction relatifs à la phase B que présente le composé $K_{0,33}Gd_{0,67}F_{2,33}$ ($2x = 0,33$).

Des clichés analogues ont été obtenus pour $2x = 0,4$, avec le gadolinium et le praséodyme. Ils permettent de définir une maille monoclinique dont les axes récipro-

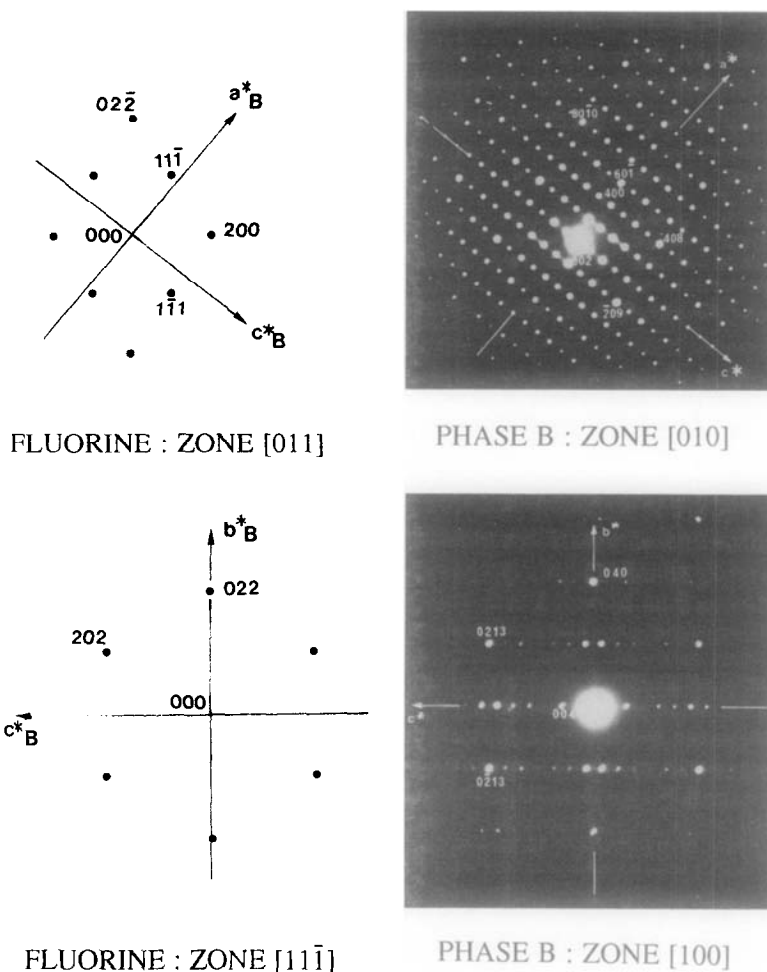


FIG. 6. Relation entre les réseaux réciproques de la fluorine et de la Phase B ($K_{0,33}Gd_{0,67}F_{2,33}$).

ques sont reliés à ceux de la fluorine par les relations:

$$26\mathbf{a}_B^* = 5\mathbf{a}_F^* + 4\mathbf{b}_F^* - 4\mathbf{c}_F^*$$

$$\mathbf{b}_B^* = \frac{1}{2}(\mathbf{b}_F^* + \mathbf{c}_F^*)$$

$$13\mathbf{c}_B^* = 2\mathbf{a}_F^* - \mathbf{b}_F^* + \mathbf{c}_F^*$$

Les paramètres de maille de la phase B sont définis par:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_B = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 4 & -\frac{5}{2} & \frac{5}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_F$$

$$\beta = 96,2^\circ.$$

Pour le composé $K_{0,33}Gd_{0,67}F_{2,33}$, nous avons mesuré

$$a = 20,81(2) \text{ \AA} \approx 2a_F\sqrt{3},$$

$$b = 8,252(6) \text{ \AA} \approx a_F\sqrt{2}$$

$$c = 31,29(2) \text{ \AA} \approx \frac{1}{2}a_F\sqrt{114},$$

$$\beta = 97,42(4)^\circ.$$

Cette maille monoclinique se définit toujours à partir de la sous-maille quadratique de la fluorine. Sa projection (0 1 0) est comparée à celle des phases précédentes sur la figure 2.

Les extinctions systématiques observées pour les raies hkl ($h + k = 2n + 1$) permet-

tent a priori une description de la structure dans un groupe spatial centré Cm , $C2$ ou $C2/m$.

Des relations entre les paramètres de maille de la structure et ceux de la fluorine de base on peut déduire l'emplacement de 104 cations sur des sites parfaitement compatibles avec le groupe spatial le plus symétrique.

Des essais sont actuellement en cours en vue d'obtenir des monocristaux pour en effectuer l'étude structurale.

Cette phase a été obtenue avec $Ln = Gd, Eu, Sm, Nd$ et Pr .

Bibliographie

1. J. BARTON, L. O. GILPATRICK, ET G. D. BRUNTON, *J. Magn. Nucl. Chem.* **33**, 325-335 (1971).
2. A. COUSSON, Thèse, Université de Clermont-Ferrand (1973).
3. Y. LE FUR, S. ALÉONARD, M. F. GORIUS, ET M. T. ROUX, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38**, 1431-1436 (1982).
4. Y. LE FUR, S. ALÉONARD, M. PERROUX, M. F. GORIUS, ET M. T. ROUX, à paraître.