

## Structure cristalline de $K_{0,265}Gd_{0,735}F_{2,47}$

Y. Le Fur, S. Aléonard, M. F. Gorius et M. T. Roux

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique,  
Laboratoire associé à l'U.S.T.M.G., 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

Reçu: Juillet 21, 1987

### *Structure cristalline / $K_{0,265}Gd_{0,735}F_{2,47}$ / Surstructure fluorine excédentaire en anions*

**Abstract.**  $K_{0,265}Gd_{0,735}F_{2,47}$ , the extreme member ( $2x = 0.47$ ) of the series  $K_{0,5-x}Gd_{0,5+x}F_{2+2x}$  of ordered anion excess fluorite-related structures crystallizes in the orthorhombic space group *Immm*, with the unit cell dimensions:  $a = 11.652(4)$  Å,  $b = 8.152(2)$  Å,  $c = 32.57(1)$  Å,  $Z = 64$ .

Structure analysis shows the presence of  $Gd_6F_{37}$  groups. They consist of an arrangement of six  $GdF_8$  square antiprisms sharing corners which surround a cuboctahedron of anions with an additional anion at its center. The  $Gd_6F_{37}$  groups are distributed in an ordered manner within a fluorite-type matrix and form chains parallel to the  $b$  direction. These chains alternate with edge-shared  $GdF_8$  cubes chains to form layers running perpendicular to the  $a$  direction. The layers are connected by the distorted polyhedra surrounding potassium and the mixed-cation [ $K_{0,62}Gd_{0,38}$ ].

## Introduction

L'étude du système  $KF - GdF_3$  a permis de mettre en évidence l'existence de plusieurs phases  $K_{0,5-x}Gd_{0,5+x}F_{2+2x}$  de type fluorine excédentaire en anions dont le domaine d'existence  $0,33 \leq 2x < 0,5$  n'atteint jamais la composition  $2x = 0,5$  [Le Fur, et al. (1987)]. Une étude par diffraction électronique a montré qu'il existait une phase notée A ( $0,33 \leq 2x \leq 0,47$ ) dont la maille orthorhombique peut être reliée à une sous-maille «fluorine» de paramètre  $a_F$ , par les relations:

$$a = 2a_F \quad b = a_F\sqrt{2} \quad c \approx 4a_F\sqrt{2} \quad \text{pour } 2x = 0,47$$

et

$$a = 2a_F \quad b = a_F\sqrt{2} \quad c \approx 3a_F\sqrt{2} \quad \text{pour } 2x = 0,33$$

Les compositions intermédiaires présentent des structures modulées incommensurables.

La détermination de la structure cristalline du terme le plus excédentaire en anions que nous ayons pu obtenir ( $2x = 0,47$ ) fait l'objet du présent mémoire.

### Partie expérimentale

Des cristaux ont été obtenus en chauffant, en tubes scellés de platine, préalablement dégazés, remplis et scellés dans l'atmosphère d'argon desséché d'une boîte à gants, le mélange stoechiométrique de KF et GdF<sub>3</sub> à 1173 K pendant 10 jours. Les cristaux apparaissent sous forme de petites pyramides à bases carrées.

L'examen de clichés de Weissenberg et de diffraction électronique confirme la symétrie orthorhombique, avec la condition d'existence des réflexions  $hkl$ ,  $h+k+l = 2n$ . Le cliché de diffraction électronique, reproduit sur la Figure 1, met en évidence les réflexions fortes correspondant à la sous-

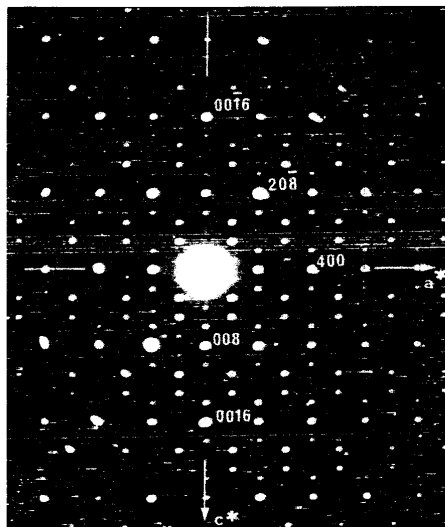


Fig. 1. Cliché de diffraction électronique K<sub>0,265</sub>Gd<sub>0,735</sub>F<sub>2,47</sub>. Zone [010] ≡ Zone fluorine [011].

Tableau 1. Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement.

#### Données physiques et cristallographiques

Formule: K<sub>0,265</sub>Gd<sub>0,735</sub>F<sub>2,47</sub>

Système cristallin: orthorhombique

$a = 11,652(4)$  Å

$b = 8,152(2)$  Å

$c = 32,57(1)$  Å

Coefficient d'absorption  $\mu = 138$  cm<sup>-1</sup>

Morphologie: pyramide à base carrée:  $0,14 \times 0,11 \times 0,11$  mm<sup>3</sup>

Groupe spatial: *Immm*

$\alpha = 90^\circ$

$\beta = 90^\circ$

$\gamma = 90^\circ$

$V = 3094(3)$  Å<sup>3</sup>

#### Conditions d'enregistrement

Température: 293 K

Radiation: (AgK $\alpha$ ) = 0,5608 Å

Monochromateur: cristal de graphite orienté

Fenêtre du détecteur: hauteur: 4 mm; largeur: 3 mm

Mode de balayage:  $\theta/2\theta$

Angle de Bragg maximum:  $25^\circ$  ( $0 \leq h \leq 17$ ,  $-12 \leq k \leq 12$ ,  $-39 \leq l \leq 46$ )

Amplitude de balayage:  $(2+0,45t\theta)^\circ$  en omega

Valeurs déterminant la vitesse de balayage:  $\sigma_{pre}: 0,6$

$\sigma: 0,01$

$V_{pre}: 3,33^*/\text{mn}$

$T_{max}: 200$  s

Temps de mesure du fond continu égal à la moitié du temps de mesure

Périodicité des contrôles: Intensité: toutes les 9000 s d'exposition

Orientation: toutes les 100 taches

Réflexions de référence: 4-68, -468, -46-8

#### Conditions d'affinement

Nombre de réflexions

- pour affinement des paramètres réticulaires: 25 ( $9^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ )

- enregistrées: 10208

- indépendantes: 2600

- utilisées pour affinement: 1168  $I > 3\sigma(I)$

Nombre de variables affinées: 161

maille fluorine ( $a_F \approx 5,78$  Å), entre lesquelles s'intercalent des réflexions de faibles intensités de la surstructure de paramètre  $a = 2a_F$ ,  $b = a_F\sqrt{2}$ ,  $c = 4a_F\sqrt{2}$ .

Les intensités diffractées ont été mesurées sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4. Les intensités  $I(hkl)$  ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

L'ensemble des caractéristiques cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement et d'affinement sont rassemblés dans le Tableau 1. Les calculs ont été effectués à l'aide du système de programme SDP (Enraf-Nonius 1977), avec un schéma de pondération unitaire et des facteurs de diffusion donnés par les International Tables for X-Ray Crystallography (1974).

L'étude de la fonction de Patterson a permis de localiser les 64 cations dans la maille unitaire sur des sites qui nous ont fait retenir le groupe spatial *Immm*.

Des synthèses de Fourier «différence» alternées avec des affinements isotropes (moindres carrés, matrice complète, basés sur F) ont donné une première indication sur la répartition du potassium et du gadolinium sur les sites cationiques et ont fait apparaître 152 fluors.

Une nouvelle série d'affinements a été entreprise, après élimination de 168 réflexions «fluorine» ( $h = 2n, k = 2n, l = 4n$ ). A ce stade, des synthèses de Fourier «différence» alternées avec des affinements ont permis de localiser les 6 atomes de fluor manquants et ont fait apparaître une répartition statistique du potassium et du gadolinium sur un des sites cationiques.

Un résidu minimum est obtenu avec la composition: 17 potassium et 47 gadolinium dans la maille.

Un affinement sur les taux d'occupation du site mixte 8m:  $x, 0, z$  ( $x \approx 1/4, z \approx 1/4$ ) a conduit à la répartition Gd = 38%, K = 62%.

Les six derniers atomes de fluor s'observent sur deux sites différents; 2(a): 0,0,0 et 4(i): 0,0,z [ $z = 0,3529(6)$ ] avec, pour chacun d'eux, un fort coefficient d'agitation thermique isotrope [respectivement  $B_{eq}$  ( $\text{Å}^2$ ) = 6,5 et 4,2] ( $R = 0,04$ ).

Nous avons donc essayé d'affiner les coordonnées de ces atomes en position plus générale  $x, 0, z$  avec une occupation statistique du site. Le facteur  $R$  ne varie pas de façon significative ( $R = 0,039$ ), pour une position finale:

	$x$	$y$	$z$	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )	Position	Occupation
F(27)	0,03588	0,0	0,3516	2,5	8m	4
F(28)	0,02894	0,0	0,0188	2,6	8m	2

Ce résultat implique, en fait, un déplacement de l'atome de fluor dans la direction  $(x, 0, 0)$  d'environ 0,3 Å. Ce déplacement est du même ordre de grandeur que l'amplitude moyenne de vibration thermique dans cette direction ( $\langle \mu_{ii}^2 \rangle^{1/2} = [\beta_{ii}/2\pi^2 a_i^*]^2 \approx 0,33$  Å) pour F(27) et traduit simplement une forte anisotropie des vibrations thermiques. Nous verrons plus loin que ces atomes de fluor sont situés au centre d'un cuboctaèdre de fluor.

Bien que dans les structures de  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$  [Burns et al. (1968)],  $\text{PbZr}_6\text{F}_{22}\text{O}_2$  [Laval et Frit (1983)],  $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$  [Burton (1971)] et la tveitite  $\text{Ca}_{14}\text{Y}_5\text{F}_{43}$  [Bevan et al. (1982)] l'atome de fluor qui occupe la cavité cuboctaédrique (cluster  $\text{M}_6\text{F}_{37}$ ) soit décalé du centre de celle-ci d'une distance variant de 0,5 à 0,7 Å selon le cas et qu'une telle configuration soit énergétiquement favorisée ainsi que l'a montré le calcul des potentiels électrostatiques effectué par Burns et al. (1968) dans le cas de  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ , pour la suite des calculs nous avons laissé ces fluors centraux sur les sites les plus symétriques F(27) en 0,0,z et F(28) en 0,0,0.

**Tableau 2.** Positions atomiques et facteurs thermiques équivalents. Déviations standard entre parenthèses [ $B_{eq}$  ( $\text{Å}^2$ ) =  $4 \sum_i \Sigma_j a_i a_j \beta_{ij}$ ].

Atomes	Position	$x(\sigma)$	$y(\sigma)$	$z(\sigma)$	$B_{eq}(\sigma)$
Gd(1)	8l	0,0	0,2561(1)	0,06620(2)	0,49(2)
Gd(2)	8l	0,0	0,2565(1)	0,43885(2)	0,54(2)
Gd(3)	8l	0,0	0,2579(1)	0,30861(3)	1,06(2)
Gd(4)	8l	0,0	0,24452(9)	0,18712(3)	0,37(2)
Gd(5)	4c	0,2525(1)	0,0	0,0	0,37(2)
Gd(6)	8m	0,2558(1)	0,0	0,37173(3)	0,86(2)
K/Gd(7)	8m	0,2441(2)	0,0	0,25519(7)	0,95(6)
K(8)	8m	0,2601(5)	0,0	0,1240(1)	1,9(1)
K(9)	4f	0,2415(6)	0,5	0,0	2,3(2)
F(10)	8m	0,387(1)	0,0	0,1958(4)	1,8(4)
F(11)	4i	0,0	0,0	0,2758(8)	4(1)
F(12)	16o	0,1705(9)	0,174(1)	0,0445(3)	2,7(3)
F(13)	8m	0,1057(9)	0,5	0,1819(3)	0,8(2)
F(14)	8n	0,615(1)	0,224(1)	0,0	0,5(2)
F(15)	8m	0,386(1)	0,0	0,0566(3)	0,8(2)
F(16)	4i	0,5	0,5	0,0405(6)	1,8(5)
F(17)	4i	0,0	0,0	0,0919(7)	2,6(6)
F(18)	8m	0,109(1)	0,0	0,1869(6)	2,3(3)
F(19)	16o	0,3307(9)	0,327(1)	0,0866(2)	1,8(2)
F(20)	16o	0,3867(9)	0,233(1)	0,3718(2)	1,2(2)
F(21)	8m	0,108(1)	0,5	0,0722(3)	1,1(3)
F(22)	16o	0,113(1)	0,268(1)	0,2431(2)	2,0(2)
F(23)	4g	0,0	0,339(3)	0,0	2,9(6)
F(24)	16o	0,316(1)	0,329(1)	0,1769(4)	3,0(3)
F(26)	8l	0,5	0,162(2)	0,1268(4)	2,4(4)
F(27)	4i	0,0	0,0	0,3523(8)	4(1)
F(28)	2a	0,0	0,0	0,0	6(3)

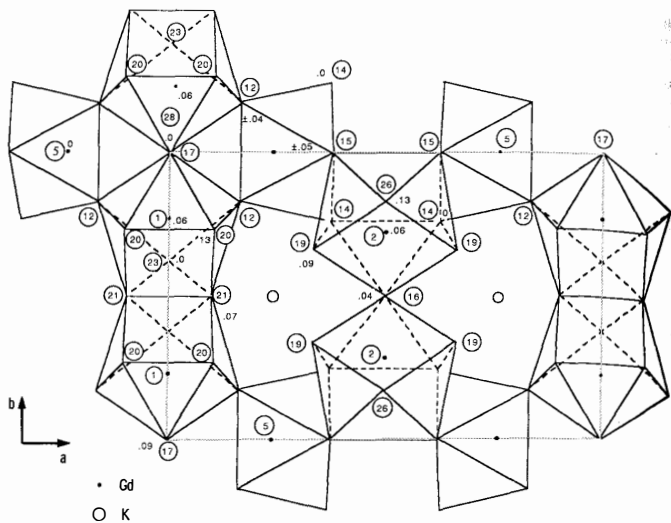
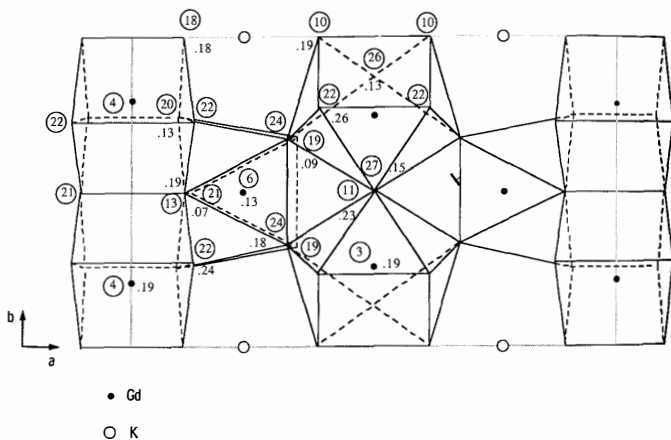
Les coordonnées atomiques finales et les facteurs d'agitation thermique isotropes ( $B_{eq}$ ) sont rassemblés dans le Tableau 2. La liste des coefficients thermiques anisotropes ainsi que celle des facteurs de structure ont été déposées<sup>1</sup>.

Sur les Figures 2 et 3 sont représentés des projections de la structure suivant [001].

## Discussion

L'analyse structurale a clairement indiqué un rapport cations/anions de 64/158 dans la maille unitaire. Le sous-réseau cationique sur lequel se répartissent, avec une distribution quasi ordonnée, le potassium et le gadolinium est très peu déformé par rapport à celui de la fluorine.

<sup>1</sup> Les suppléments de données peuvent être commandés à l'adresse suivante, en mentionnant le n° CSD 53000, les noms des auteurs et le titre de l'article: Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, FRG.

Fig. 2. Projection de la structure suivant [001] à la cote  $z = 0$ .Fig. 3. Projection de la structure suivant [001] à la cote  $z = 1/8$ .

ation-fluor: antiprismes

Fluor-fluor: faces  
carrées des antiprismes  
ou des cubes

Autres distances

d(1)–F(12): 2,213(11) × 2  
F(17): 2,252(9)  
F(23): 2,261(7)  
F(21): 2,360(7) × 2  
F(20): 2,414(8) × 2  
F(28): 3,002  
<2,31>

2,51 &lt; F–F &lt; 2,64

2,80 &lt; F–F &lt; 2,89

2,80 &lt; F–F &lt; 2,97

d(2)–F(16): 2,196(7)  
F(26): 2,240(13)  
F(19): 2,244(16) × 2  
F(15): 2,396(10) × 2  
F(14): 2,405(7) × 2  
F(27): 3,49  
<2,30>

2,59 &lt; F–F &lt; 2,68

2,72 &lt; F–F &lt; 2,85

2,91 &lt; F–F &lt; 3,0

d(3)–F(26): 2,205(13)  
F(24): 2,302(11) × 2  
F(11): 2,351(11)  
F(10): 2,372(8) × 2  
F(22): 2,505(9) × 2  
F(27): 2,55  
<2,36>

2,61 &lt; F–F &lt; 2,74

2,96 &lt; F–F &lt; 3,00

2,77 &lt; F–F &lt; 2,92

d(5)–F(12): 2,245(11) × 4  
F(14): 2,390(12) × 2  
F(15): 2,408(12) × 2  
F(28): 2,96  
<2,32>

F(14)–F(15) ≈ 2,66 × 4

F(12)–F(12) ≈ 2,89 × 4

F–F ≈ 2,91

d(6)–F(19): 2,200(10) × 2  
F(24): 2,272(11) × 2  
F(13): 2,381(11)  
F(21): 2,423(12)  
F(20): 2,443(9) × 2  
F(27): 3,04  
<2,33>

2,58 &lt; F–F &lt; 2,64

2,78 &lt; F–F &lt; 2,81

2,83 &lt; F–F &lt; 2,99

cubes

d(4)–F(22): 2,260(10) × 2  
F(20): 2,333(8) × 2  
F(18): 2,366(8) × 2  
F(13): 2,425(5) × 2  
<2,34>

2,46 &lt; F–F &lt; 2,63

d/K(7)–F(22): 2,515(12) × 2  
F(10): 2,552(14)  
F(13): 2,692(11)  
F(22): 2,700(11) × 2  
F(18): 2,725(15)  
F(11): 2,932(7)  
F(24): 2,705(12) × 2  
<2,67>

2,74 &lt; F–F &lt; 2,86

2,78 &lt; F–F &lt; 3,26

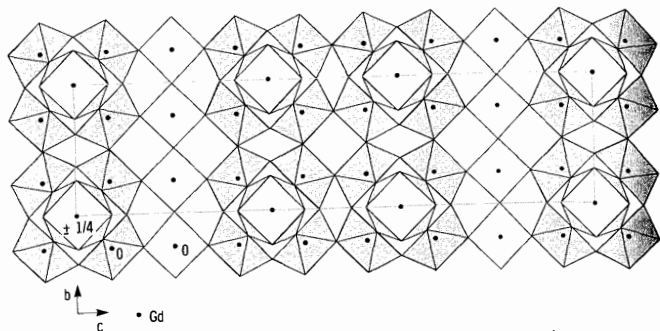


Fig. 4. Projection suivant [100] à la cote  $x \approx 0$  mettant en évidence les chaînes A de clusters  $Gd_6F_{37}$  et les chaînes B de cubes  $GdF_8$ .

Le réseau anionique de  $M_{64}X_{158}$  présente par contre un excédent anionique par rapport à la fluorine (+30 anions). Comme dans toute surstructure de type fluorine excédentaire en anions, on observe donc la conversion d'une partie des cubes anioniques primitifs en un empilement plus compact résultant de la formation d'amas tridimensionnels de 12 ou 13 anions. Ces amas ont la forme de cuboctaédres  $F_{12}$  centrés ou non par un anion.

Dans la structure du composé étudié ces cuboctaédres sont tous centrés par un atome de fluor supplémentaire.

A l'exception des atomes de gadolinium  $Gd(4)$  qui se trouvent au centre de cubes  $GdF_8$  peu déformés, les atomes  $Gd(1)$ ,  $Gd(2)$ ,  $Gd(3)$ ,  $Gd(5)$  et  $Gd(6)$  sont au centre d'antiprismes  $GdF_8$  qui se greffent par six sur les faces carrées des cuboctaédres de fluor pour former des amas  $Gd_6F_{37}$ . Ces atomes de gadolinium se trouvent donc, en fait, au centre d'antiprismes monocapés, l'atome de fluor supplémentaire étant commun aux six antiprismes de l'amas.

Les distances interatomiques données dans le Tableau 3 indiquent, dans les antiprismes, une distance moyenne  $Gd-F \approx 2,32 \text{ \AA}$ , les distances gadolinium-fluor des cuboctaédres  $F_{12}$  étant systématiquement inférieures aux distances gadolinium-fluor formant les faces externes des amas  $Gd_6F_{37}$  (environ  $2,25 \text{ \AA}$  pour  $2,40 \text{ \AA}$ ). Le fluor supplémentaire situé au centre du cuboctaédre  $F_{12}$  se trouve à une distance nettement supérieure ( $Gd-F \approx 3,0 \text{ \AA}$ ). Que ce fluor [F(27) ou F(28)] soit placé au centre du cuboctaédre ou décalé dans les positions calculées par affinement, le décalage n'entraîne pas comme dans les amas  $Zr_6F_{31}O_6$  de  $PbZrF_{22}O_2$  ou  $Zr_6F_{37}$  de  $Na_7Zr_6F_{31}$  l'existence de distances  $F-F$  courtes ( $2,22$  et  $2,24 \text{ \AA}$  dans les amas ci-dessus), mais des distances  $F-F$  du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la tveitite:  $F-F > 2,50 \text{ \AA}$ .

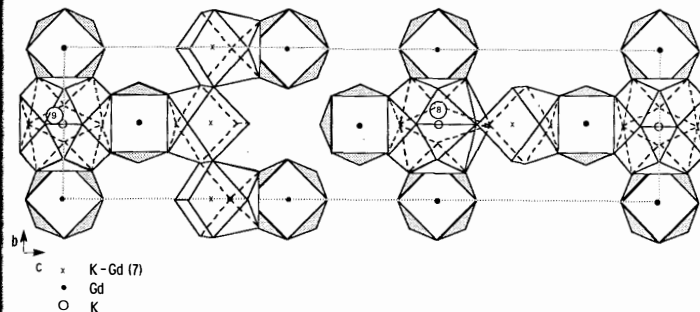


Fig. 5. Projection suivant [100] à la cote  $x \approx 1/4$ , mettant en évidence l'environnement des cations  $K(8)$ ,  $K(9)$  et  $K/Gd(7)$  ainsi que les chaînes de polyèdres  $K/Gd(7)F_{10}$ .

Les cubes  $[Gd(4)F_8]$  sont assez réguliers, avec une distance moyenne  $Gd-F \approx 2,35 \text{ \AA}$  et des distances  $F-F$  variant de  $2,46$  à  $2,89 \text{ \AA}$ .

La maille unitaire contient six amas  $Gd_6F_{37}$ . Sur la projection [100] reproduite sur la Figure 4 nous avons mis en évidence les trois amas centrés à la cote  $x = 0$ . Ils forment des chaînes A qui se déploient parallèlement à l'axe  $b$ . Il en est de même des cubes  $GdF_8$  (chaînes B). Ces deux types de chaînes se superposent le long de l'axe  $c$  selon la séquence ABAABABAA... Le même arrangement est observé à la cote  $x = 1/2$ , décalé de  $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ .

Les deux couches ainsi formées sont reliées entre elles, au niveau des antiprismes  $GdF_8$  centrés en  $x = \pm 1/4$ , par les trois types de polyèdres  $[K(8)F_{14}]$ ,  $[K(9)F_{16}]$  et  $[K/Gd(7)F_{10}]$  isolés sur la Figure 5.

Le polyèdre  $K(9)F_{16}$ , dans lequel l'atome de potassium est entouré d'un tétraèdre pratiquement régulier d'ions fluor à environ  $2,81 \text{ \AA}$  et d'un polyèdre plus complexe de 12 anions à environ  $3,2 \text{ \AA}$  est analogue à celui observé dans  $KY_3F_{10}$  (Pierce et Hong, 1973).

Le polyèdre  $K(8)F_{14}$  est assez peu différent du précédent, bien que comportant cinq atomes de fluor à environ  $2,73 \text{ \AA}$  et seulement neuf autres à environ  $3,14 \text{ \AA}$ .

Quant aux polyèdres  $K/Gd(7)F_{10}$ , ils correspondent à un cube étiré dans une direction, dont un sommet a été remplacé par trois fluor, environnement analogue à celui d'un des atomes de potassium dans la structure  $\alpha KEr_2F_7$  (Le Fur et al., 1982) ou d'un atome de calcium dans la tveitite avec des distances cation-fluor comprises entre  $2,51$  et  $2,93 \text{ \AA}$ .

Ces polyèdres mixtes forment des chaînes parallèles à l'axe  $b$  et relient entre elles les chaînes de cubes  $GdF_8$  appartenant à deux couches consécutives.

## Références

- Bevan, D. J. M., Strähle, J., Greis, O.: The crystal structure of tveitite, an ordered yttrifluorite mineral. *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 75–81.
- Burns, J. H., Ellison, R. D., Levy, H. A.: The crystal structure of  $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ . *Acta Crystallogr.* **B24** (1968) 230–237.
- Burton, G.: The crystal structure of  $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ . *Acta Crystallogr.* **B27** (1971) 245–247.
- Enraf-Nonius: Structure Determination Package RSX 11 M version. Enraf-Nonius, Delft (1977).
- International Tables for X-Ray Crystallography* (Present distribution D. Reidel, Dordrecht), Vol. IV, Birmingham: Kynoch Press (1974).
- Laval, J. P., Frit, B.: Structure cristalline de  $\text{PbZr}_6\text{F}_{22}\text{O}_2$ . Relations structurales avec  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$ ,  $\text{KHo}_2\text{F}_7$ ,  $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$  et le type fluorine. *Rev. Chim. Minér.* **20** (1983) 368–383.
- Le Fur, Y., Aléonard, S., Gorius, M. F., Roux, M. T.: Structure des phases de type  $\alpha\text{-KEr}_2\text{F}_7$ . *Acta Crystallogr.* **B38** (1982) 1431–1436.
- Le Fur, Y., Aléonard, S., Perroux, M., Gorius, M. F., Roux, M. T.: Structures de type fluorine observées dans les systèmes  $\text{KF} - \text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr} \dots \text{Er}$ ). *J. Solid State Chem.* **72** (1988) 173–180.
- Pierce, J. W., Hong, H. Y. P.: Structural studies in the system  $\text{KF} - \text{YF}_3$ . Proceeding of the tenth Rare Earth Research conference. (C. J. Kevan, Ed.) U.S. Tech. Inf. Centre Carefree (1973) 527–537.