HAL
open science

Étude de la non-stoechiométrie dans le système europium-oxygène-fluor

Bernard Tanguy, Marcus Vlasse, Josik Portier

To cite this version:

Bernard Tanguy, Marcus Vlasse, Josik Portier. Étude de la non-stoechiométrie dans le système europium-oxygène-fluor. Revue de Chimie Minerale, 1973, 10, pp.63-73. hal-00126377

HAL Id: hal-00126377

https://hal.science/hal-00126377v1

Submitted on 25 Apr 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Étude de la non-stœchiométrie dans le système europium-oxygène-fluor

par

Bernard TANGUY, Marcus VLASSE et Josik PORTIER

Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,
associé au C. N. R. S.,
351, cours de la Libération, 33405 Talence.

RÉSUMÉ. — De nombreuses études relatives aux phénomènes de non-stœchiométrie par *défaut* d'anions dans les composés de structure fluorine ont été effectuées au cours des dernières années. La non-stoechiométrie par *insertion* d'anions que présente la structure CaF_2 offre un grand intérêt également sur le plan fondamental, mais a été moins étudiée. Ce type de phénomène apparaît dans les oxyfluorures de terres rares. Nous en avons entrepris l'étude dans le cas de l'europium trivalent. Le travail a été étendu à l'ensemble du système europium-oxygène-fluor.

Non stoichiometry investigation in the system Eu-O-F

SUMMARY. — Numerous investigations on non stoichiometry phenomena due to anion defects in fluorite-type compounds have been performed during the last years. Non stoichiometry due to anion insertion into the CaF_2 structure presents a great fundamental interest too, but has been less studied. This phenomenon appears in the rare-earth oxifluorides. Its investigation has been undertaken in the case of tervalent europium. The work has been extended to the whole Eu-O-F system.

En général les oxyfluorures stœchiométriques MOF (M = terres rares) possèdent à basse température une symétrie rhomboédrique mise en évidence par Zachariasen [1]. Cette structure dérive de la fluorine et a été affinée par Mann et Bevan [2] dans le cas de YOF. La coordinence de l'yttrium est huit comme dans la fluorine. Le polyèdre de coordinence est formé de quatre atomes d'oxygène et de quatre atomes de fluor. L'axe du rhomboèdre correspond à la direction [111] du cube fluorine. Les plans d'oxygène et de fluor sont perpendiculaires à cet axe. Leur

séquence serait selon les auteurs antérieurs :

$$-O-O-F-F-$$

A haute température les oxyfluorures de terres rares possèdent une symétrie cubique de type fluorine qui résulterait du désordre des atomes d'oxygène et de fluor.

Si divers travaux se rapportent à des systèmes MOF-MF_3 les résultats obtenus sont fragmentaires ([1], [3], [4] à [12]). Aucun diagramme d'équilibre n'a été établi et du point de vue cristallographique seules deux études se rapportant à quelques phases observées à basse température sont à retenir : celle de Zachariasen [1] et celle de Bevan, Cameron, Mann, Brauer et Roether [11].

Zachariasen, étudiant le système La_2O_3-LaF_3 et Y_2O_3-YF_3, signalait l'existence de phases non-stœchiométriques de formule LaO_nF_{3-2n} et YO_nF_{3-2n} $(0{,}7 < n < 1)$ de symétrie quadratique. Cette structure dériverait de la fluorine. Elle correspondrait à un ordre des atomes d'oxygène et de fluor qui se trouveraient placés dans des plans perpendiculaires à un axe quaternaire du cube fluorine. L'apparition de la symétrie quadratique proviendrait d'un léger déplacement des cations par rapport à leur position idéale dans la maille cubique en raison, selon l'auteur, de la différence de pouvoir polarisant de l'oxygène et du fluor. Les anions supplémentaires correspondant à $n < 1$ occuperaient d'après Zachariasen les sites octaédriques vacants.

Bevan et coll. [11] étudiant les systèmes Y_2O_3-YF_3 et Er_2O_3-ErF_3, suggéraient l'existence de phases de formule générale $(M_nO_{n-1}F_{n+2})_4$. Les auteurs réussirent à caractériser les composés correspondant à $n = 6$ et 7 dans le cas de l'yttrium, à $n = 5$ dans celui de l'erbium. De symétrie orthorhombique ils comportent des paramètres a et c très voisins du paramètre a de la pseudo-maille fluorine, en revanche le paramètre b est n fois plus grand. Ces phases sont susceptibles de syncristalliser (intergrowth) en donnant des solutions solides formées de blocs de composition définie, mais variable le long de l'axe b. Au sein de telles solutions solides la période correspondrait en fait à une composition moyenne. La structure a pu être précisée sur monocristal dans le cas de $(Y_7O_6F_9)_4$ [13]. La maille élémentaire est constituée d'un empilement de sept blocs fluorine. Les anions en excès, vraisemblablement fluorés, occupent des plans cationiques parallèles à (010). Ces plans sont séparés par une distance $b/2$. Chaque anion interstitiel occupe une position proche de celle correspondant au site octaédrique de la structure fluorine, mais ce site est déformé. La distorsion des cubes anioniques proches voisins des anions interstitiels est grande, elle diminue au fur et à mesure qu'on s'en éloigne, elle est minimale à mi-distance de deux plans d'anions interstitiels. La coordinence des atomes d'yttrium situés à proximité des anions interstitiels est égale à 9.

L'analyse des travaux antérieurs relatifs aux systèmes M_2O_3-MF_3 met en évidence la complexité des problèmes de non-stœchiométrie rencontrés. A la notion de solutions solides continues admises par de nombreux auteurs et notamment par Zachariasen pour le système Y_2O_3-YF_3 s'opposent les travaux effectués par Bevan, qui dans ce système met en évidence l'existence de phases homologues susceptibles de donner des microdomaines à succession pseudo-périodique. C'est dans cette perspective que nous avons effectué l'étude du système Eu-O-F que nous compléterons par la suite par une étude spectroscopique donnant des informations sur l'ordre à courte distance. Le choix de l'europium se justifiait sur le plan spectroscopique, mais aussi par l'existence du degré d'oxydation + II qui nous permettait d'étendre notre champ d'investigation à l'ensemble du système europium + II-europium + III-oxygène-fluor.

Méthodes expérimentales

Les fluorures EuF_2 et EuF_3 ont été préparés suivant des méthodes décrites antérieurement [14]. L'oxyde Eu_2O_3 utilisé est un produit Péchiney-Rhône-Poulenc-Progyl; EuO a été préparé par la méthode de Bärnighausen [15].

Les divers échantillons étaient obtenus par broyage de mélanges de fluorures ou de fluorures et d'oxydes, en boîte à gants, sous atmosphère exempte d'oxygène quand ils contenaient de l'europium + II qui est en effet très réducteur. Ces mélanges étaient ensuite placés en tubes d'or ou de platine scellés sous argon. L'or était utilisé jusqu'à 900°C, le platine pour des températures supérieures. Les fours verticaux utilisés permettaient soit de réaliser des trempes rapides par rupture du fil supportant les tubes scellés, soit d'effectuer des refroidissements lents par réduction progressive de la tension.

Nous avons étudié pour chaque système de très nombreuses compositions. Chaque échantillon subissait deux types de traitements thermiques :

— une trempe à l'eau, dans certains cas après un recuit prolongé à température bien déterminée;

— un refroidissement lent de 10° par heure de la température de réaction à 25°C.

Dans le cas du système Eu_2O_3-EuF_3 les échantillons ont été étudiés par ATD et par diffraction X : à haute température à l'aide d'une chambre Norelco, à basse température à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg. Pour les systèmes contenant Eu^{2+} seule la dernière méthode a pu être utilisée.

1. Le système EuF_2-EuF_3

Nous avons étudié ce système dans une publication précédente [14]. Des phases de formule EuF_{2+y} apparaissent : après recuit de 15 h à 1350°C suivi de trempe nous obtenons pour $y \leq 0{,}15$ une phase cubique de type fluorine, pour $y = 0{,}25$ une phase quadratique et pour $0{,}33 \leq y \leq 0{,}40$ une phase rhomboédrique. Ces deux dernières corres-

pondent à une distorsion de la maille fluorine. Si la trempe est remplacée par un refroidissement lent (10° par heure) les compositions des phases ne sont pratiquement pas modifiées.

2. Le système Eu_2O_3-EuF_3

Nous définirons la composition des phases obtenues par le rapport x du nombre d'anions au nombre de cations europium présents.

Au total cinq phases oxyfluorées apparaissent dans le système (*fig.* 1).

— *Une phase cubique* (*domaine c*) *de type fluorine* possédant un large domaine d'existence est mise en évidence à haute température :

$$\text{à } 800^{\circ}\text{C} : \quad 2 \leqq x \leqq 2{,}38.$$

Les trempes les plus rapides ne maintiennent à 25°C qu'un domaine relativement étroit :

$$2 \leqq x \leqq 2{,}06.$$

— *Une phase rhomboédrique r isotype de* YOF. A 25°C cette phase correspond à la composition stœchiométrique $x = 2$. EuOF rhomboédrique est thermiquement stable jusque vers 500°C, température à laquelle il se transforme réversiblement en une variété cubique. Nous n'avons pu mettre en évidence de domaine d'existence à quelque température que ce soit. S'il en existe un, il ne saurait être que très étroit.

— *Une phase orthorhombique o* dont la composition après refroidissement à 25°C correspond selon l'analyse radiocristallographique à :

$$2{,}16 < x < 2{,}19.$$

En fait il pourrait s'agir d'un composé défini.

Comme nous le verrons lors de son étude cristallographique, cette phase se caractérise par une déformation orthorhombique de la maille fluorine et par l'établissement d'un ordre pour les anions en excès par rapport à $x = 2$.

Les techniques mises en œuvre ne permettaient pas de préciser l'évolution du phénomène d'ordre avec la température. La diffraction X à haute température met cependant en évidence l'existence de la symétrie orthorhombique jusqu'à des températures relativement élevées : pour $x = 2{,}17$ on l'observe jusque vers 740°C, température au-dessus de laquelle la variété cubique de l'oxyfluorure apparaît seule.

— *Une phase que nous avons indexée dans le système monoclinique* (*domaine m*). Cette phase présente à 25°C un domaine d'existence bien apparent :

$$2{,}30 \leqq x \leqq 2{,}35.$$

Ce domaine s'élargit avec la température. A 500°C il correspond sensiblement à :

$$2,25 < x < 2,37.$$

Pour des températures plus élevées cette phase se transforme réversiblement en oxyfluorure cubique. Pour la composition $x = 2,33$ la température de transition se situe vers 560°C.

— *Une phase hexagonale de type tysonite* (*domaine h*). Son domaine se rétrécit avec la température pour se limiter finalement à $x = 3$. Mais même pour $x = 3$ les trempes les plus rapides n'ont pas permis de la conserver à basse température.

TABLEAU I

EuOF *rhomboédrique*

$h\ k\ l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	$(I/I_0)_{obs}$	$(I/I_0)_{calc}$	$h\ k\ l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	$(I/I_0)_{obs}$	$(I/I_0)_{calc}$
0 0 3	6,446	6,445	21	28	0 0 12	1,611	1,609	10	13
0 0 6	3,223	3,220	236	271	0 2 4	1,587	1,587	42	62
0 1 2	3,175	3,178	1000	1000	0 1 11	1,557	1,556	21	22
1 0 4	2,759	2,760	347	329	1 1 9	1,440	1,439	28	29
0 1 5	2,537	2,537	28	27	2 0 8	1,379	1,380	62	78
0 0 9	2,148	2,146	14	17	1 0 13	1,360	1,359	17	20
1 0 7	2,134	2,133	35	40	0 0 15	1,289	1,287	10	10
0 1 8	1,962	1,961	264	264	0 1 14	1,277	1,276	17	30
1 1 0	1,940	1,940	312	294	0 2 10	1,268 }	1,267	28	38
1 1 3	1,858	1,857	7	5	2 1 1	1,267 }			
1 0 10	1,676 }	1,675	69	91	1 2 2	1,259	1,260	56	50
0 2 1	1,674 }				1 1 12	1,239	1,238	21	21
1 1 6	1,662	1,661	139	110	2 1 4	1,228	1,229	35	31
2 0 2	1,655	1,655	69	115	2 0 11	1,214	1,214	11	10

Les techniques utilisées ne sont pas assez précises pour permettre de déterminer de manière suffisamment rigoureuse comment évoluent les domaines d'existence avec la température. On ne saurait donc tracer de véritable diagramme d'équilibre, remarque qui justifie le choix de la représentation adoptée à la figure 1.

EuOF RHOMBOÉDRIQUE

Cette phase semble se limiter à la composition $x = 2$.

Le spectre de diffraction X de l'oxyfluorure peut être indexé sans ambiguïté dans le système rhomboédrique avec les paramètres :

$$a = 6,825 \pm 0,005 \text{ Å}; \qquad \alpha = 33,04 \pm 0,01^{\circ} \quad \text{(tableau I)}$$

Les raies répondent à la condition d'existence :

$$-h + k + l = 3\,n.$$

La maille rhomboédrique dérive de la maille fluorine. Cette distorsion provient de l'ordre entre l'oxygène et le fluor comme l'avaient signalé Zachariasen pour LaOF et YOF [1], puis Mann et Bevan pour YOF [2].

La densité mesurée ($d_{exp} = 7{,}33 \pm 0{,}05$) impose deux motifs par maille ($d_{calc} = 7{,}39$).

Les groupes d'espace compatibles avec ce nombre de motifs sont : R 32, R $\bar{3}$ et R $\bar{3}\,m$. Pour tous ces groupes les atomes sont placés en position 2 c ($x\,x\,x$; $\bar{x}\,\bar{x}\,\bar{x}$).

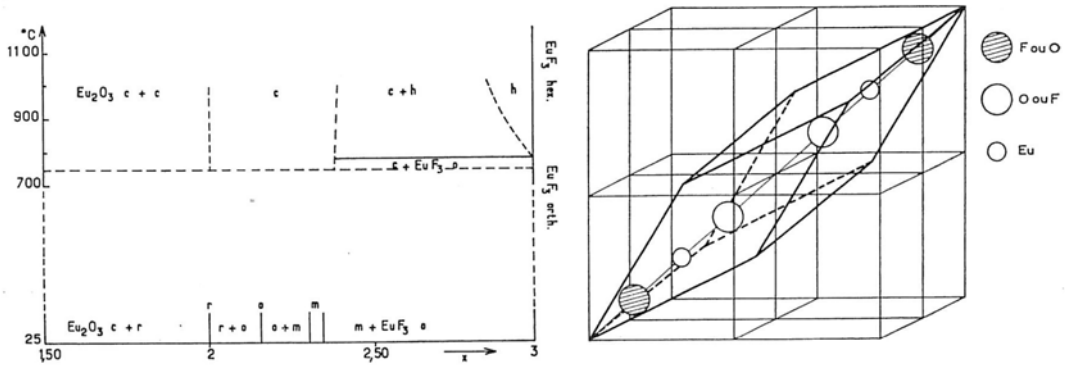

Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1. — Le système Eu_2O_3-EuF_3

Fig. 2. — Structure de EuOF rhomboédrique

Nous avons effectué un calcul d'intensité pour le groupe R $\bar{3}\,m$ utilisé par les auteurs antérieurs. Pour celà nous avons affecté à l'oxygène et au fluor le même facteur de diffusion et nous avons placé les atomes dans les positions proposées par Bevan soit :

$$\begin{aligned} x\ (\mathrm{Eu}) &= 0{,}242, \\ x\ (\mathrm{O\ ou\ F}) &= 0{,}120, \\ x\ (\mathrm{F\ ou\ O}) &= 0{,}372. \end{aligned}$$

Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau I.

Le facteur de reliabilité :

$$R_I = \frac{\sum |\, I_o - I_c \,|}{\sum I_o} = 0{,}091,$$

est très satisfaisant pour un calcul effectué à partir des données d'un spectre de poudre. Il montre que le choix des positions atomiques est judicieux.

La maille cristalline possède un centre d'inversion (*fig.* 2). Dans ces conditions la séquence suivant l'axe ternaire est :

$$-\mathrm{Eu}-\mathrm{O}-\mathrm{O}-\mathrm{Eu}-\mathrm{F}-\mathrm{F}-$$

Cependant l'hypothèse d'une séquence

$$-\mathrm{Eu}-\mathrm{O}-\mathrm{F}-\mathrm{Eu}-\mathrm{O}-\mathrm{F}-$$

qui correspondrait à un ordre plus simple peut également être envisagée, les facteurs de diffusion de l'oxygène et du fluor ne pouvant se distinguer.

L'arrangement structural conduit aux distances anion-cation suivantes :

$$2{,}30 \pm 0{,}03 \text{ Å}; \qquad 2{,}36 \pm 0{,}03 \text{ Å};$$
$$2{,}48 \pm 0{,}03 \text{ Å}; \qquad 2{,}51 \pm 0{,}03 \text{ A}.$$

Il semble logique que les plus courtes (2,30 Å et 2,36 Å) correspondent aux distances Eu—F et les plus longues (2,48 Å et 2,51 Å) aux distances Eu—O. En effet dans l'échelle des rayons ioniques de Shannon et Prewitt [16] qui résulte de la compilation de mille distances interatomiques, les distances cation-oxygène sont toujours plus grandes que les distances cation-fluor. C'est là une conséquence de l'accroissement de la charge effective du noyau lors du passage de l'oxygène au fluor. Il faut noter cependant que Bevan a adopté le point de vue contraire pour YOF, sur la base d'un calcul d'énergie électrostatique effectué par Templeton [17].

On observe trois distances entre les plans anioniques perpendiculaires à l'axe ternaire :

$$1{,}82 \pm 0{,}03 \text{ Å}; \qquad 1{,}56 \pm 0{,}03 \text{ Å}; \qquad 1{,}49 \pm 0{,}03 \text{ Å}.$$

Ces distances représentent respectivement l'espacement entre les plans F—F, F—O, O—O. Le fait que les distances entre plans anioniques sans insertion de cations diffèrent sensiblement (F—F $\gg$ O—O) exclut un ordre simple : Eu—O—F—Eu—O—F.

La figure 3 schématise la structure de EuOF.

Phase orthorhombique

Cette phase semble correspondre à une composition bien déterminée comprise entre $EuX_{2,16}$ et $EuX_{2,19}$. En effet, le spectre obtenu à l'aide d'une chambre Guinier-Hägg ne présente aucune modification quels que soient la composition envisagée entre $x = 2{,}16$ et $x = 2{,}19$ et le traitement thermique.

Les raies principales du spectre Guinier-Hägg s'indexent sur la base d'une maille orthorhombique pseudo fluorine de paramètres :

$$a = 5{,}555 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$b = 5{,}607 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$
$$c = 5{,}630 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Un certain nombre de raies faibles ne peuvent s'indexer cependant de cette façon. Il était logique de penser qu'elles résultaient d'un phénomène d'ordre analogue à celui observé par Bevan dans l'étude du système Y_2O_3-YF_3. Nous avons donc utilisé les hypothèses de cet auteur pour expliquer les raies de surstructure observées ([11], [13]).

TABLEAU II

Phase orthorhombique

$n = 6$

h k l	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
1 0 0...	5,556	5,560	20
1 1 1...	3,927	3,922	10
1 6 1...	3,231	3,235	100
0 0 2...	2,815	2,816	85
0 12 0...	2,803	2,805	85
2 0 0...	2,778	2,780	50
0 5 2...	2,597	2,601	4
1 0 2...	2,511	2,509	5
1 1 2...	2,504		
2 6 1...	2,276	2,275	50
1 7 2...	2,225	2,221	8
1 13 1...	2,165	2,161	4
0 10 2...	2,159		
1 8 2...	2,156		
0 12 2...	1,986	1,987	90
2 0 2...	1,977	1,978	95
2 12 0...	1,973	1,974	95
0 13 2...	1,905	1,901	2
2 5 2...	1,897		
0 0 3...	1,876	1,879	10
1 16 1...	1,856	1,853	10
3 0 0...	1,852		
0 3 3...	1,850		
2 7 2...	1,828	1,825	8
0 14 2...	1,827		
3 3 0...	1,827		
0 19 0...	1,770	1,770	10
1 17 1...	1,769		
1 2 3...	1,768		
1 6 3...	1,695	1,695	65
1 18 1...	1,690	1,691	60
3 6 1...	1,678	1,678	55
2 12 2...	1,616	1,617	35
3 12 0...	1,545	1,546	20
2 6 3...	1,498	1,499	7
2 18 1...	1,495	1,496	7
0 0 4...	1,407	1,407	10
0 24 0...	1,402	1,403	7
4 0 0...	1,389	1,389	4
3 12 2...	1,354	1,354	8
4 6 1...	1,311	1,311	19
1 18 3...	1,288	1,288	23

Comme nous l'avons déjà signalé, l'insertion des anions supplémentaires dans le réseau fluorine entraîne la formation de phases de composition $Y_nO_{n-1}F_{n+2}$. Pour des compositions se situant entre deux valeurs consécutives de n, Bevan observe d'autres phases correspondant à la croissance syntaxique des deux phases de compositions adjacentes. C'est ainsi qu'entre $YX_{2,143}$ ($Y_7O_6F_9$) et $YX_{2,166}$ ($Y_6O_5F_8$) Bevan a montré, par une étude sur monocristal, que la composition $YX_{2,158}$ correspondait à une phase unique formée par syncristallisation de blocs de compositions

$1\ Y_7O_6F_9 + 2\ Y_6O_5F_8$. Mais cette succession le long de l'axe b n'est pas nécessairement régulière.

Ce phénomène de syncristallisation se traduit sur le spectre de diffraction X par le fait que les faibles correspondant aux surstructures sont très sensibles à la composition, alors que les raies intenses correspondant au sous-réseau fluorine apparaissent pour des angles de diffraction sensiblement constants quand la composition varie.

Dans le cas de l'europium la phase o dont la composition est comprise entre $EuX_{2,16}$ et $EuX_{2,19}$ comporte un spectre invariant. On peut penser dans ces conditions qu'il s'agit d'une phase correspondant à $n=6$ ($EuX_{2,166}$). Un composé non défini est difficilement compatible en effet avec la composition fixe que suppose un spectre X insensible aux traitements thermiques très divers subis par les échantillons dans toute l'étendue du domaine radiocristallographique $2,16 < x < 2,19$. L'hypothèse formulée est parfaitement compatible avec le spectre de poudre, mais seule une étude sur monocristal saurait donner une réponse définitive au problème de la structure de la phase orthorhombique (tableau II).

Phase monoclinique

Cette phase dérive également de la fluorine.

Le tableau III réunit les données cristallographiques relatives aux compositions limites observées à 25°C. Le tableau IV donne les distances réticulaires et les indexations correspondantes pour $x = 2,35$. La densité ($d_{exp} = 7,30 \pm 0,05$) pour cette composition impose quatre motifs par maille ($d_{calc} = 7,36$).

Tableau III

$2,30 \leqq x \leqq 2,35$

Symétrie : monoclinique

$$\begin{array}{rcl} 5,572 \pm 0,005\ \text{Å} \leqq a \leqq & 5,592 \pm 0,005\ \text{Å} \\ 5,598 \pm 0,005\ \text{Å} \leqq b \leqq & 5,623 \pm 0,005\ \text{Å} \\ 5,572 \pm 0,005\ \text{Å} \leqq c \leqq & 5,597 \pm 0,005\ \text{Å} \\ 91,71 \pm 0,01^\circ \leqq \beta \leqq & 92,16 \pm 0,01^\circ \end{array}$$

Toutes les raies observées s'indexent sur la base d'une pseudomaille fluorine. A la différence de la phase orthorhombique, quel que soit le traitement thermique subi par les échantillons on n'observe jamais de raies faibles correspondant à une maille multiple traduisant un ordre des anions insérés. Ce résultat n'est pas étonnant. Il peut se justifier en effet par le fait qu'il s'agit d'une phase riche en anions supplémentaires un tiers environ des sites octaédriques de la structure fluorine sont occupés et la diffusion des ions nécessaire à la création de l'ordre devient plus difficile pour des raisons d'encombrement.

TABLEAU IV

$EuX_{2,35}$

$h\ k\ l$	d_{calc} (Å)	d_{obs} (Å)	I/I_0
0 1 0...	5,622	5,626	3
1 1 $\bar{1}$...	3,275	3,276	90
1 1 1...	3,193	3,194	100
0 2 0...	2,811	2,810	30
0 0 $\bar{2}$... / 0 0 2...	2,796	2,796	60
1 2 $\bar{1}$...	2,305	2,306	3
1 2 1...	2,276	2,277	13
2 0 $\bar{2}$...	2,014	2,015	20
0 2 2... / 0 2 $\bar{2}$...	1,982	1,982	60
2 0 2...	1,940	1,941	22
1 1 $\bar{3}$...	1,704	1,704	25
1 3 $\bar{1}$...	1,699	1,699	9
1 3 1...	1,687	1,687	15
1 1 3...	1,669	1,670	30
2 2 $\bar{2}$...	1,637	1,637	7
2 2 2...	1,597	1,597	10
0 3 2... / 0 3 $\bar{2}$...	1,556	1,556	5
0 4 0...	1,406	1,406	5

TABLEAU V

$2 \leqq x \leqq 2,38$ (à 800°C)

Symétrie : cubique

Groupe d'espace : $F\,m\,3\,m$

$5,53 \pm 0,01$ Å $\leqq a \leqq 5,61 \pm 0,01$ Å

TABLEAU VI

EuOF *cubique*

$h\ k\ l$	d_{calc} (Å)	d_{exp} (Å)	I/I_0
1 1 1.....	3,195	3,194	100
2 0 0.....	2,767	2,770	32
2 2 0.....	1,956	1,956	51
3 1 1.....	1,668	1,668	34
2 2 2.....	1,597	1,597	5
4 0 0.....	1,383	1,383	7
3 3 1.....	1,269	1,269	10
4 2 0.....	1,237	1,237	7
4 2 2.....	1,129	1,119	13

PHASE CUBIQUE

Les phases rhomboédrique, orthorhombique et monoclinique deviennent cubiques à haute température. Cette transformation correspond à l'établissement d'un désordre de l'oxygène et du fluor mais aussi des sites octaédriques occupés et vacants.

Le tableau V rassemble les caractéristiques cristallographiques de cette phase.

Le tableau VI donne les distances réticulaires et les indexations correspondantes pour $x = 2$.

Notre étude de EuOF rhomboédrique montre donc que l'ordre oxygène-fluor qui caractérise cette phase correspond suivant l'axe ternaire à la séquence :

—Eu—O—O—Eu—F—F—

Ce résultat est en parfait accord avec ceux de Zachariasen [1] et de Bevan [2] pour LaOF et YOF.

Pour la phase orthorhombique nos résultats sont très proches de ceux obtenus par Bevan pour les oxyfluorures d'yttrium et d'erbium ([11], [13]). Nous avons en effet pu mettre en évidence qu'il s'agit d'une phase analogue à celles observées dans ces systèmes pour des compositions voisines et qu'elle correspond probablement à $n = 6$. Dans le cas de l'yttrium et de l'erbium, Bevan observait l'existence de microphases dans un

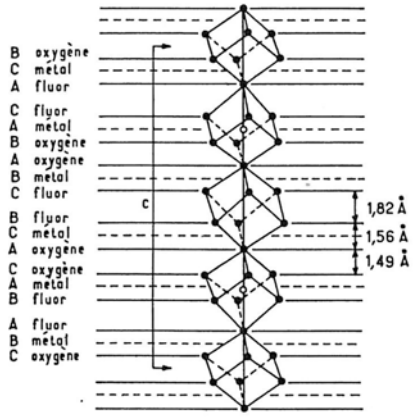

Fig. 3

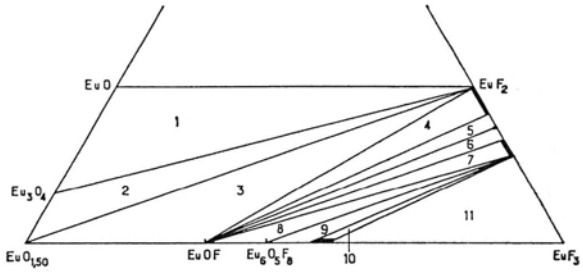

Fig. 4

Fig. 3. — Séquence anionique dans EuOF

Fig. 4. — Représentation schématique du système europium-oxygène-fluor

véritable domaine d'existence ($2{,}13 \leqq x \leqq 2{,}22$ pour l'yttrium; $2{,}11 \leqq x \leqq 2{,}20$ pour l'erbium), ce qui n'est pas le cas pour l'europium.

La phase monoclinique que nous obtenons pour des compositions plus riches en fluor n'a pas été signalée pour les systèmes précédents. Il semble bien que les anions interstitiels ne présentent pas d'ordre, du moins à grande distance.

Les systèmes EuF_3-Eu_2O_3 et EuF_2-EuF_3 présentent certaines analogies : les phases oxyfluorées tout comme les phases fluorées présentent des surstructures dérivées de la fluorine. Cependant l'existence de « phases de Bevan » n'a pu être mise en évidence pour les fluorures. On peut penser que dans les oxyfluorures les ions insérés situés dans les plans préférentiels sont des atomes de fluor, alors que l'oxygène est essentiellement situé dans les sites tétraédriques du sous-réseaux cationique. La migration des fluors dans ces plans serait due à la différence d'électronégativité entre ces ions et l'oxygène. On comprend alors que pour les fluorures la tendance à la ségrégation des ions supplémentaires soit beaucoup moins marquée.

3. Le système europium-oxygène-fluor

Il nous a semblé intéressant de compléter l'étude des binaires EuF_2-EuF_3 et Eu_2O_3-EuF_3 précédemment explorés, par celle du ternaire europium-oxygène-fluor.

Nous avons étudié un grand nombre de mélanges qui placés en tubes de platine scellés étaient portés à 1350°C pendant 15 h puis refroidis à la vitesse de 10° par heure jusqu'à la température ambiante.

Pour exposer nos résultats, nous avions le choix entre plusieurs modes de représentation. Celui qui nous a semblé le plus logique consistait à rapporter les compositions molaires à un triangle de référence équilatéral dont les sommets représentaient les constituants : Eu, $EuO_{1,50}$ et EuF_3 (*fig.* 4) (tableau VII). Les côtés Eu-$Eu_{1,50}$ et Eu-EuF_3 du triangle correspondent au passage du degré 0 au degré + III pour les oxydes et les fluorures respectivement. Sur la base $EuO_{1,50}$-EuF_3 du triangle sont placées les phases oxyfluorées de degré d'oxydation + III, tandis que sur la droite EuO-EuF_2 qui est naturellement parallèle à la précédente, apparaissent d'éventuels oxyfluorures de degré d'oxydation + II. Notre étude est limitée bien entendu aux compositions dont les points représentatifs sont contenus dans le trapèze EuO-EuF_2-EuF_3-$EuO_{1,50}$.

Le diagramme proposé correspond évidemment au système après refroidissement à 25°C. Compte tenu de l'impossibilité d'utiliser l'analyse thermique différentielle et la diffraction X à haute température dans le cas des phases contenant de l'europium divalent, nous ne sommes pas en mesure d'en donner l'évolution thermique. On peut penser cependant que le système subit peu de changement pour des températures comprises entre 25 et 500°C.

On peut noter qu'il n'a pas été possible d'obtenir, avec les méthodes utilisées, de phases oxyfluorées correspondant au degré d'oxydation + II. Le fluorure EuF_2 se distingue donc de $EuCl_2$ et de $EuBr_2$ qui réagissent sur le monoxyde comme nous l'avons montré par ailleurs [18]. Cette absence de réactivité s'explique par la stabilité respective de l'oxyde et du fluorure. En effet aux structures de type NaCl et fluorine correspondent généralement des énergies réticulaires très élevées. A notre

TABLEAU VII

Domaines d'existence au sein du système europium-oxygène-fluor

1...	EuO + Eu_3O_4 + EuF_2
2...	Eu_3O_4 + Eu_2O_3 + EuF_2
3...	Eu_2O_3 + EuOF + EuF_2
4...	EuOF + s. s. cub.
5...	EuOF + $EuF_{2,15}$ + $EuF_{2,25}$ quad.
6...	EuOF + $EuF_{2,25}$ quad. + $EuF_{2,33}$
7...	EuOF + s. s. rhomb.
8...	EuOF + $Eu_6O_5F_8$ + $EuF_{2,40}$
9...	$Eu_6O_5F_8$ + $EuO_{0,70}F_{1,60}$ + $EuF_{2,40}$
10...	s. s. mono. + $EuF_{2,40}$
11...	$EuO_{0,65}F_{1,70}$ + $EuF_{2,40}$ + EuF_3

connaissance les seules réactions que l'on puisse observer interviennent entre deux fluorures conduisant à la formation d'une phase de type perovskite ($BaLiF_3$ par exemple), structure compacte possédant elle-même une énergie réticulaire élevée.

Ce résultat semble très général : il n'existe pas d'oxyfluorures alcalino-terreux alors que les oxychlorures, oxybromures, oxyiodures ont pu être préparés [19], chlorures, bromures et iodures possédant une énergie réticulaire moins grande que les fluorures correspondants.

On pouvait s'attendre à obtenir entre Eu_2O_3 de type bixbyite et EuF_2 de type fluorine soit des solutions solides en raison de l'analogie des structures, soit une phase de type pyrochlore comme on l'observe entre les oxydes de terres rares et la zircone [20]. En fait il n'en est rien; nous n'avons noté aucune réaction entre l'oxyde et le fluorure. Ceux-ci constituent le couple stable des systèmes par rapport à EuO et EuF_3.

La figure 4 et le tableau VII résument les résultats obtenus.

4. Conclusions

Il est surprenant de ne pas observer de solutions solides étendues entre EuF_2 et les oxyfluorures qui, comme nous l'avons montré, possédent des structures proches de la fluorine. On pouvait penser que cette non-miscibilité provenait de la différence de rayon ionique entre Eu^{2+} et Eu^{3+}. En fait il n'en est rien puisque EuF_2 donne des solutions solides avec EuF_3. On est tenté d'en déduire que l'oxygène joue un rôle déterminant dans la formation des oxyfluorures ordonnés dérivés de la structure fluorine.

L'établissement d'un ordre pour les anions insérés tel que le propose Bevan, semble être un phénomène général aux oxyfluorures tout au moins lorsque le rapport anions/cations n'est ni trop grand, la distorsion due à l'insertion étant alors trop importante, ni trop petit (rapport proche de 2), l'ordre s'étendant dans ce cas à une maille trop grande.

Il nous a semblé intéressant de compléter ce travail par l'étude des propriétés optiques des phases oxyfluorées mises en évidence. Ces propriétés caractérisent en effet l'environnement anionique de l'europium + III et sont donc susceptibles d'apporter des éléments d'information sur l'ordre à courte distance. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.*, t. 4, 1951, p. 231.
[2] A. W. Mann et D. J. M. Bevan, *Acta Cryst.*, B 26, 1970, p. 2129.
[3] F. Hund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 265, 1951, p. 62.
[4] W. Klemm et H. A. Klein, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 248, 1941, p. 167.
[5] R. Batsanova et G. N. Kustova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, t. 9 (2), 1964, p. 181.
[6] W. Finkelnburg et A. Stein, *J. Chem. Phys.*, t. 18, 1950, p. 1296.

[7] L. Mazza et A. Jandelli, *Atti. Accad. ligure sci. e lettere* (Pavia), t. 7, 1951, p. 44.
[8] A. Zalkin et D. H. Templeton, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 2453.
[9] N. C. Baenziger, J. R. Holden, G. E. Knudson et A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 4734.
[10] D. H. Templeton et C. H. Dauben, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 76, 1954, p. 5237.
[11] D. J. M. Bevan, R. S. Cameron, A. W. Mann, G. Brauer et V. Roether, *Inorg. nucl. chem. Letters*, t. 4, 1968, p. 241.
[12] R. G. Bedford et E. Catalano, *J. Sol. State Chem.*, t. 2, 1970, p. 585.
[13] D. J. M. Bevan, Communication personnelle.
[14] B. Tanguy, J. Portier, M. Vlasse et M. Pouchard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 3, 1972, p. 946.
[15] Bärnighausen, *J. prakt. Chem.*, t. 1, 1966, p. 14.
[16] R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, t. B 25, 1969, p. 925.
[17] D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, t. 10, 1957, p. 788.
[18] B. Tanguy, B. Frit, A. Levasseur, R. Olazcuaga et C. Fouassier, *C. R. Acad. Sc.*, t. 270, 1970, p. 1239.
[19] B. Frit, B. Tanguy et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 7, 1966, p. 2190.
[20] R. Collongues, M. Perez y Jorba et J. Lefèvre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, t. 1, 1961, p. 70.