

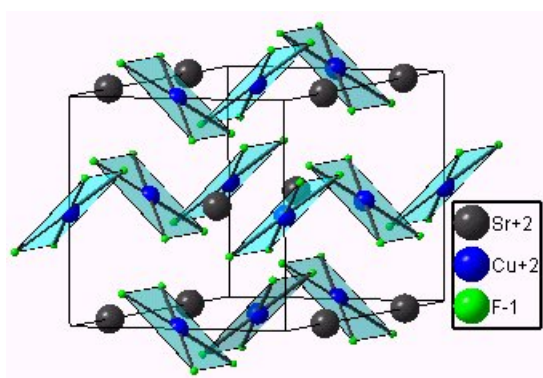
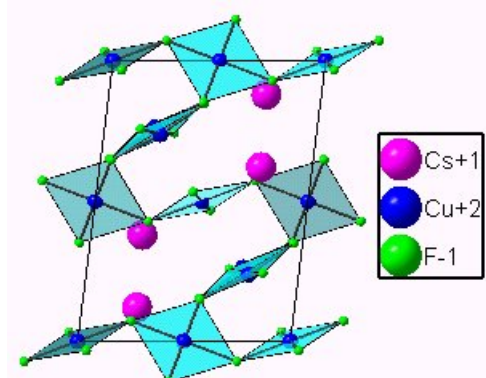
## La cristallographie des fluorures un exemple de structures basées sur des octaèdres

A cause de la forte électronégativité du fluor, la majorité des composés fluorés présentent un caractère ionique ( $\Delta\chi > 2$  pour les métaux alcalins, alcalino-terreux et de transition). Les fluorures moléculaires se rencontrent avec les cations très petits et chargés ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{UF}_6$  ...). Le rayon ionique de l'ion  $\text{F}^-$ , variant de 1.285 Å en coordination 2 à 1.33 Å en coordination 6, on peut appliquer le critère géométrique  $R = r^+ / r^-$  pour déterminer la coordination du cation dans les fluorures.

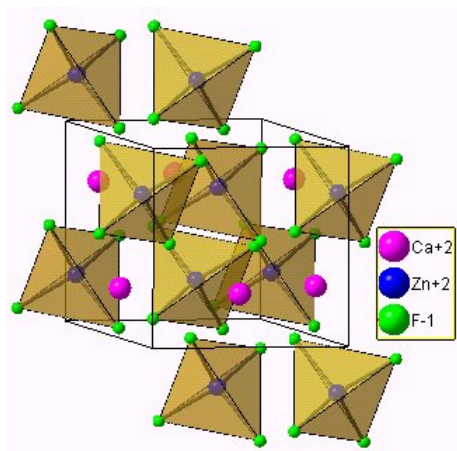
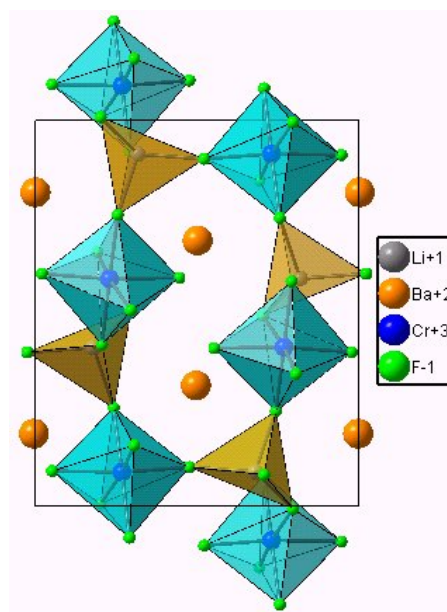
- On observe que la valeur de  $R$  est souvent comprise entre 0.414 et 0.732, valeur caractéristique d'une coordination 6 ; par voie de conséquence la cristallographie des fluorures pourra se décrire à partir d'octaèdres  $\text{MF}_6$ .
- Néanmoins on sait que le critère géométrique n'est pas suffisant pour déterminer la coordination et qu'en dernier lieu c'est le calcul d'énergie réticulaire ( $W_R$ ) qui est déterminant (ex : pour NaF, la valeur de  $R = 1.02/1.33 = 0.77$  prévoit une structure de type CsCl, donc une coordination 8, alors que le calcul de  $W_R$  est en faveur d'une coordination 6).

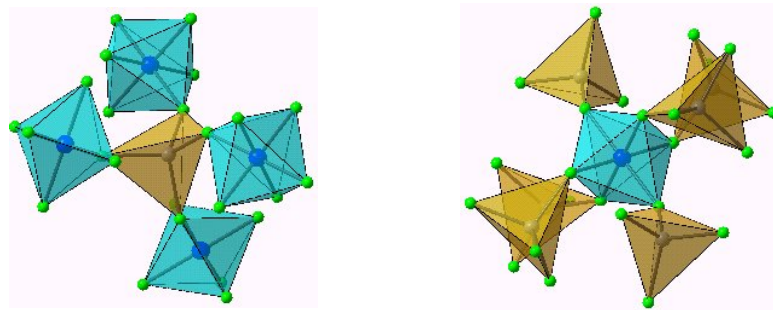
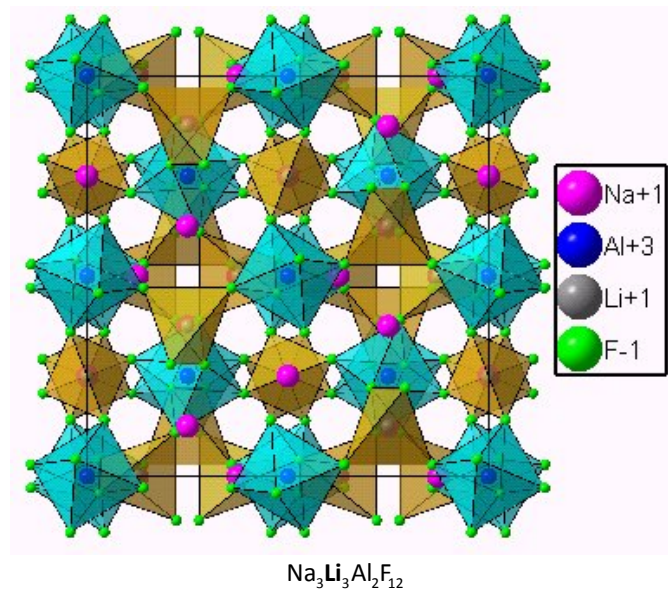
Si on exclut les fluorures de lanthanides qui possèdent une coordination 7 ou 8, on trouve aussi la coordination 4 dans certains fluorures.

- Le plan carré  $\text{MF}_4$  se rencontre dans les composés  $\text{SrCuF}_4$  ou  $\text{CsCuF}_4$  (type structural  $\text{KBrF}_4$ ),  $\text{CsCu}_2\text{F}_5$  ...


 $\text{SrCuF}_4$ 

 $\text{CsCu}_2\text{F}_5$ 

- Le tétraèdre se rencontre presque exclusivement avec les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  (qui peuvent aussi adopter une coordination octaédrique) dans les structures suivantes :  $\text{CaZnF}_4$  (type scheelite),  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  (type spinelle inverse),  $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$  (type grenat) et  $\text{LiBaCrF}_6$ .


 $\text{CaZnF}_4$ 

 $\text{LiBaCrF}_6$



Environnement de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans  $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$

Une manière simple de décrire la structure des fluorures, mais non exhaustive, est de faire un classement en fonction du rapport F/M. On distinguera alors les structures formées à partir :

▪ d'octaèdres isolés ou d'unités poly-octaédriques isolées
▪ de chaînes d'octaèdres
▪ de plans d'octaèdres
▪ d'enchaînements tridimensionnels d'octaèdres
▪ on abordera les structures à fluors indépendants

# Structures formées par des unités mono ou poly-octaédriques

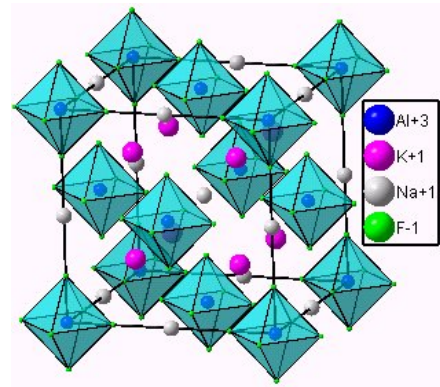
## Fluorures à octaèdres isolés ( $MF_6$ ) ( $F/M = 6$ )

La structure type s'appelle elpasolithe :  $K_2NaAlF_6$ .

Dans cette structure cubique les octaèdres  $[AlF_6]^{3-}$  sont isolés (réseau cubique F) alors que les ions  $Na^+$  et  $K^+$  occupent respectivement la totalité des sites octaédriques et tétraédriques.

La coordination de Na est 6 mais celle de K est 12.

De très nombreux fluorures présentent cette structure ; le fluorure naturel  $Na_3AlF_6$  (cryolithe), de symétrie monoclinique est en fait une elpasolithe déformée.



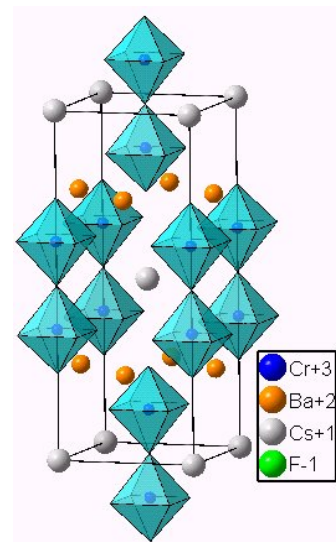
La structure elpasolithe  $K_2NaAlF_6$

## Fluorures à unités bioctaédriques isolées

### Octaèdres liés par un sommet : $M_2F_{11}$ ( $F/M = 5.5$ )

La structure la plus simple consiste à connecter 2 octaèdres par un sommet pour donner l'entité  $M_2F_{11}$ .

La structure type est  $CsBa_2CrF_{11}$ .



$CsBa_2CrF_{11}$

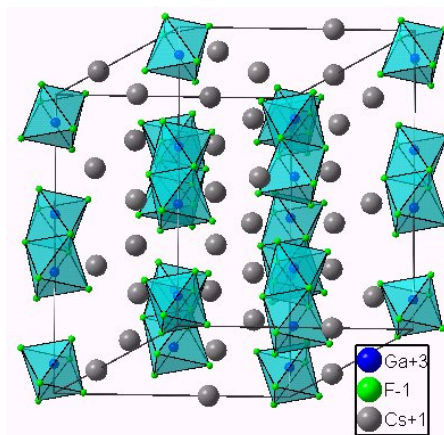
### Octaèdres liés par une arête : $M_2F_{10}$ ( $F/M = 5.0$ )

Aucun fluorure présentant uniquement cette topologie n'a été mis en évidence. On rencontre de telles unités dans des structures plus complexes comme la famille  $Sr_5M^{III}_3F_{19}$ .

Octaèdres liés par une face :  $M_2F_9$  ( $F/M = 4.5$ )

Les fluorures de formulation  $Cs_3M_2^{III}F_9$  ( $M = Fe, Ga$ ) correspondent à ce mode de connexion.

Dans ces structures la distance cation-cation diminue et ce mode de liaison ne devrait pas être favorisé ; curieusement c'est toujours le gros cation  $Cs^+$  qui assure la cohésion entre les octaèdres liés par face.



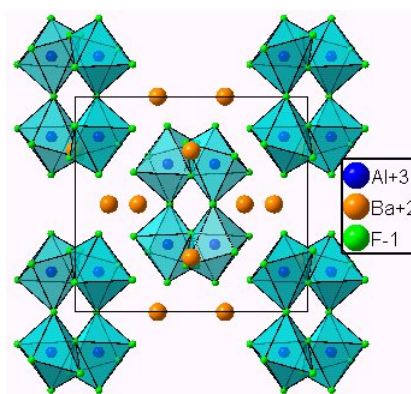
$Cs_3Ga_2F_9$

Fluorures à unités polyoctaédriques isolées (c'est une situation assez peu répandue)

Tétramères d'octaèdres liés par sommets :  $M_4F_{20}$  ( $F/M = 5$ )

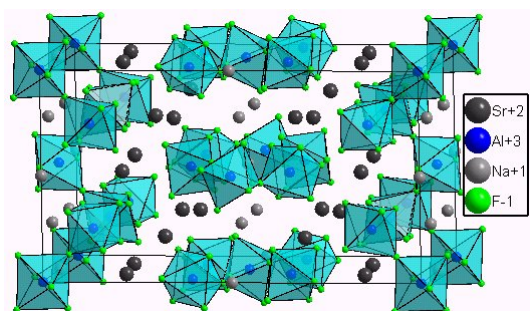
On trouve les composés de formulation  $Ba_3M_2F_{12}$  ( $M = Al$ ).

Dans cette structure il existe des fluors supplémentaires appelés fluors indépendants qui ne participent pas à l'octaèdre d'aluminium.

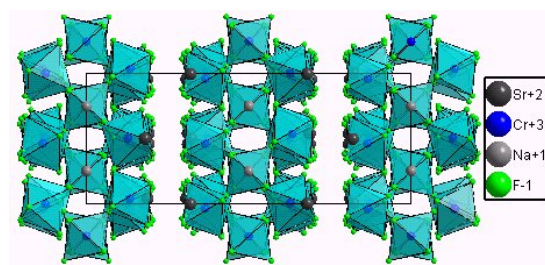


Pentamères d'octaèdres liés par sommets :  $M_5F_{26}$  ( $F/M = 5.2$ )

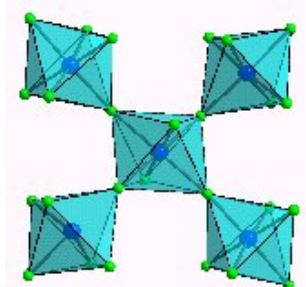
On trouve les composés de formulation  $Na_3Sr_4M_5F_{26}$  ( $M = Al$  et  $Cr$ ). L'unité pentamère est de type plan dans le composé à l'aluminium et de type tétraédrique dans le composé au chrome.



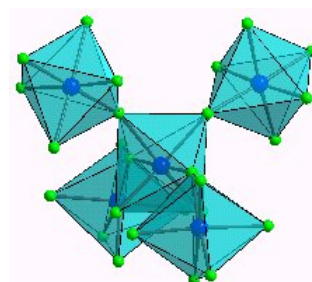
$Na_3Sr_4Al_5F_{26}$



$Na_3Sr_4Cr_5F_{26}$



Unité pentamère  $M_5F_{26}$  dans  $Na_3Sr_4Al_5F_{26}$

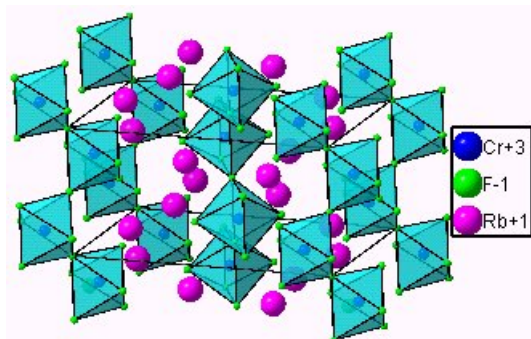
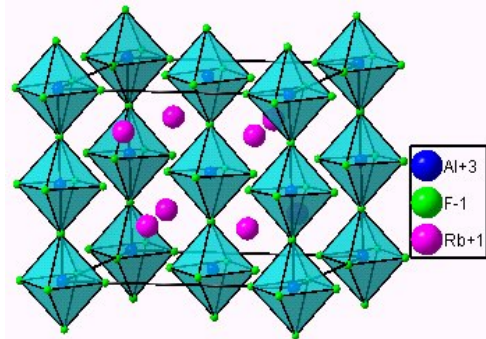


Unité pentamère  $M_5F_{26}$  dans  $Na_3Sr_4Cr_5F_{26}$

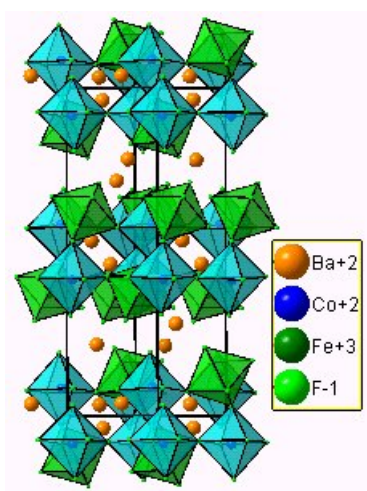
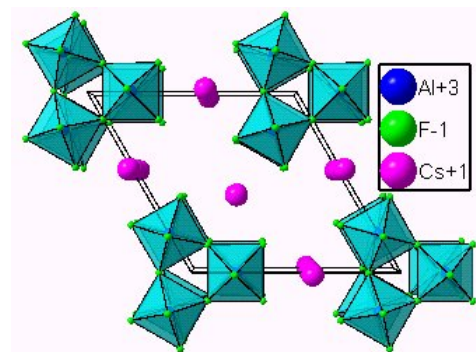
## Fluorures à chaînes d'octaèdres

### Chaînes d'octaèdres liés par sommets : $MF_5$ ( $F/M = 5$ )

Cet enchaînement est fréquent ; il peut conduire à des chaînes simples **-cis** comme dans  $Rb_2CrF_5$  ou des chaînes **-trans** comme dans  $Rb_2AlF_5, H_2O$ . Ces chaînes peuvent aussi former des alternances de sections cis et trans. La formulation des composés est toujours  $A^I_2MF_5$  ou  $A^{II}MF_5$ .

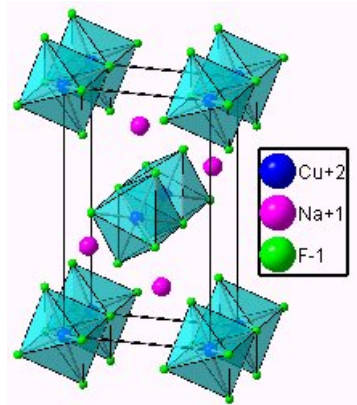
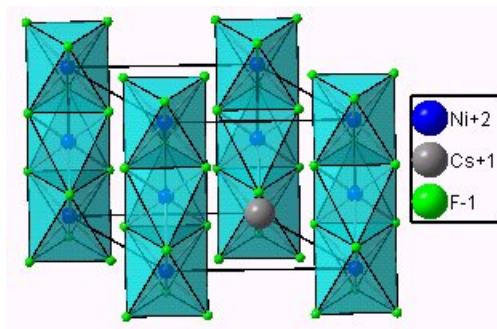

 $Rb_2CrF_5$ 

 $Rb_2AlF_5, H_2O$ 

Dans certains cas on peut former des chaînes **-cis** doubles comme dans  $Ba_2CoFeF_9$  (formulation  $M_2F_9$  :  $F/M = 4.5$ ) ou des chaînes triples comme dans  $CsMF_4$  ( $M = Al, Cr$ ) (formulation  $MF_4$  :  $F/M = 4$ ).


 $Ba_2CoFeF_9$ 

 $CsAlF_4$ 

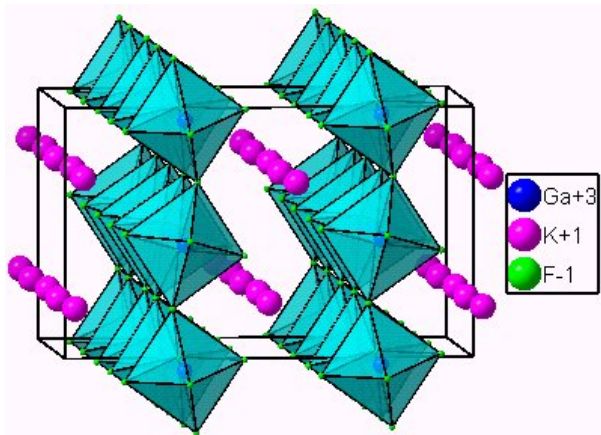
### Chaînes d'octaèdres liées par des arêtes ou des faces

La structure la plus simple pour une file d'octaèdres liés par arêtes correspond à  $Na_2CuF_4$  ( $F/M = 4$ ) et pour une file d'octaèdres liés par faces à  $CsNiF_3$  ( $F/M = 3$ ).

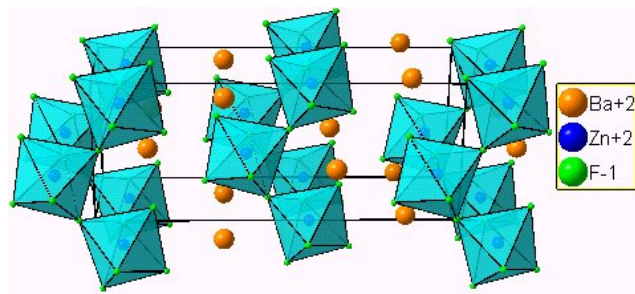

 $Na_2CuF_4$ 

 $CsNiF_3$

### Fluorures à plans d'octaèdres

Chaque octaèdre partage 4 de ses 6 sommets avec un octaèdre voisin. On obtiendra des couches, de formulation  $\text{MF}_4$ , assez planes si les 2 fluorures terminaux (libres) sont en position trans et des couches gaufrées si les fluorures terminaux sont en position cis. Le premier cas correspond au fluorure  $\text{TlAlF}_4$  (ou  $\text{KMf}_4$ ) et le second cas à  $\text{BaZnF}_4$ ; le rapport F/M est toujours égal à 4.

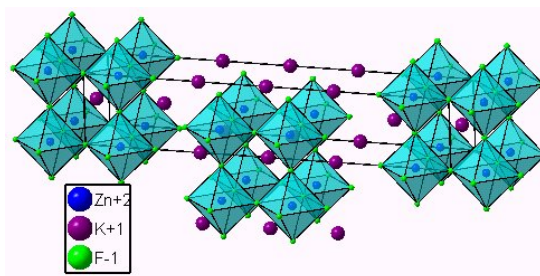


$\text{KGaF}_4$



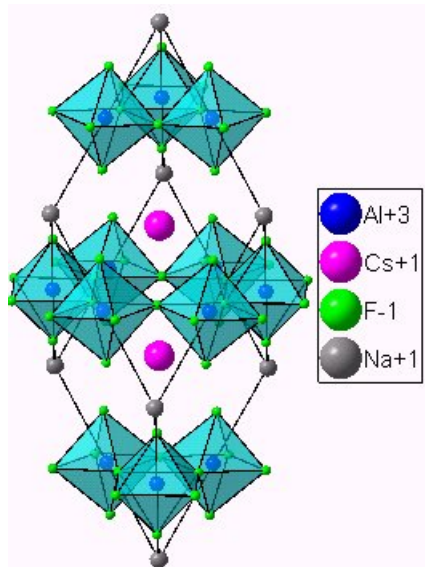
$\text{BaZnF}_4$

Lorsque 2 couches mettent en commun un fluorure terminal on obtient une double couche  $\text{M}_2\text{F}_7$  ( $\text{F/M} = 3.5$ ) correspondant à la famille  $\text{K}_3\text{M}^{\text{II}}\text{F}_7$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ni, Zn}$ ).

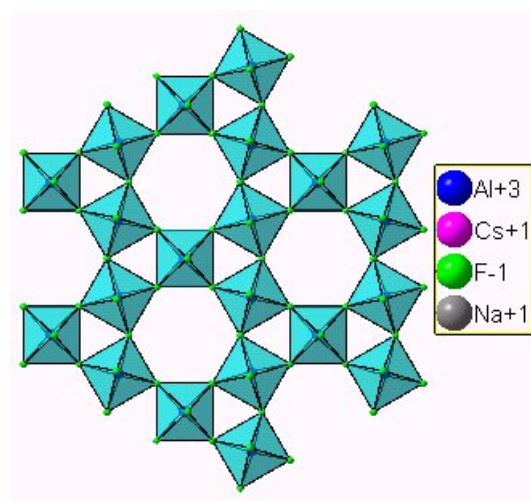


$\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7$

En utilisant des unités triangulaires d'octaèdres liés par sommets on peut construire un plan de formulation  $\text{M}_3\text{F}_{12}$  ou  $\text{MF}_4$  ( $\text{F/M} = 4$ ) présentant une grande lacune hexagonale. Ce plan s'appelle [plan de type bronze hexagonal \(HTB en anglais\)](#) et se rencontre dans le fluorure  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ .

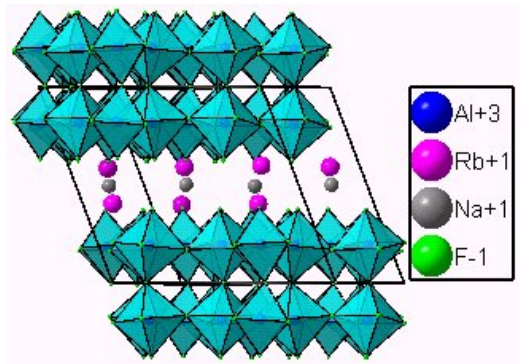


Maille rhomboédrique de  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$

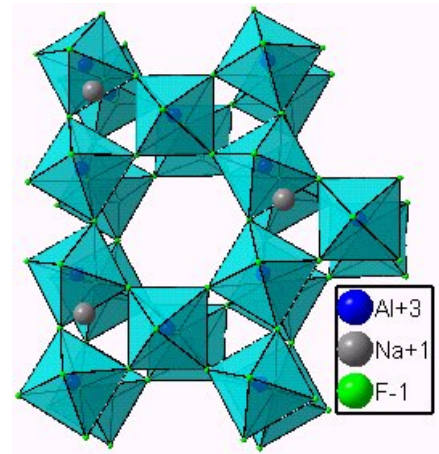


Vue d'une couche de type HTB dans  $\text{Cs}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$   
(les couches HTB sont séparées par les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Na}^+$ )

On peut aussi obtenir une double couche de type HTB (formulation  $M_6F_{21}$  ou  $M_2F_7$  : F/M = 3.5) pour le composé  $Rb_2NaAl_6F_{21}$ .



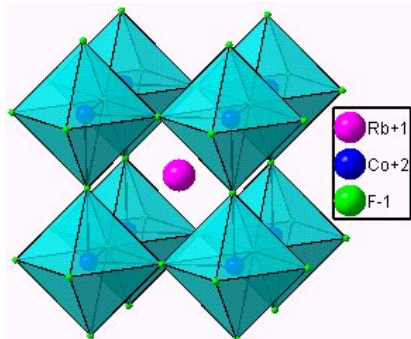
$Rb_2NaAl_6F_{21}$ .



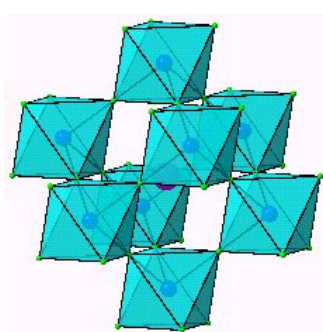
Vue des doubles couches de type HTB :  $M_6F_{21}$

### Fluorures à enchaînements tridimensionnels d'octaèdres

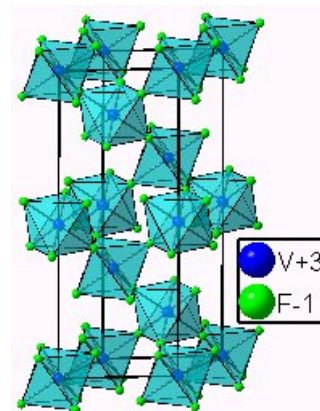
- Le cas le plus simple correspond au partage des 6 sommets de l'octaèdre pour faire une structure perovskite de type  $AM^II F_3$  :  $F/M = 3$  (ex :  $RbCoF_3$  ). On minimise alors les répulsions entre cations. Les fluorures trivalents (variété  $\alpha$  ) adoptent une structure de type  $ReO_3$  déformée (en général rhomboédrique) qui dérive de la perovskite avec le site A vacant.



perovskite  $RbCoF_3$



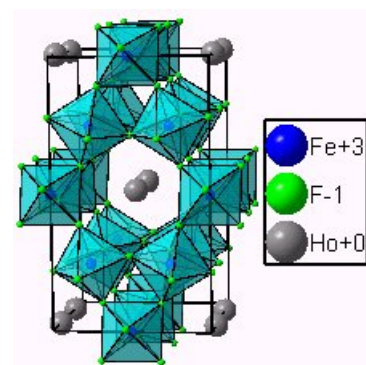
perovskite  
vue perpendiculairement à {111}



$VF_3$  (maille multiple hexagonale)

- Il existe différentes manières de connecter les 6 sommets d'un octaèdre. Une autre structure simple consiste à prendre une couche HTB et à relier chaque sommet libre (en position trans) avec celui d'une autre couche ; on obtient alors [la structure bronze hexagonal tridimensionnelle](#)  $A_{0,33}M^III F_3$  ( $M/F = 3$ ).

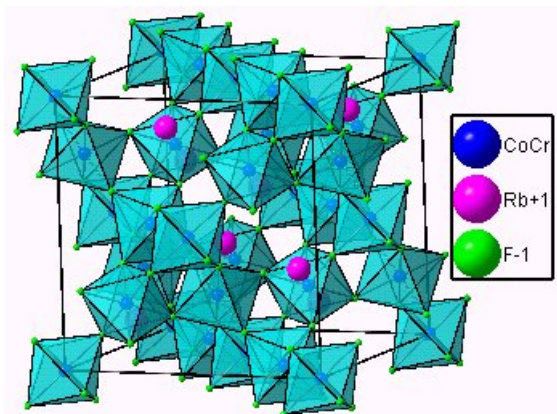
- ✓ Si l'espèce A est une molécule d'eau, M est uniquement au degré +III ;
- ✓ Si A est un ion alcalin (ex :  $K^+$  ) M possède un degré d'oxydation mixte (+II et +III).
- ✓ Enfin on connaît des fluorures pour lesquels le « canal » hexagonal est vide ; il s'agit à nouveau des fluorures  $MF_3$  ( $M = Al, Fe, V \dots$ ).



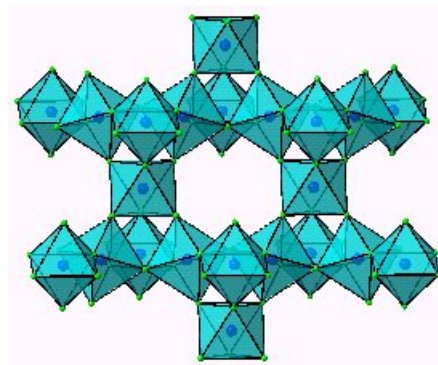
$FeF_3, 0.33 H_2O$

- Lorsque les 6 sommets d'un octaèdre sont partagés avec une couche HTB on forme une structure cubique tridimensionnelle (3 D) appelée pyrochlore :  $AM^II M^III F_6$  ( $F/M = 3$ ).

Dans cette structure on trouve une unité formée par un tétraèdre d'octaèdres ; les ions  $M^II$  et  $M^III$  sont répartis statistiquement sur un site (cas de Co et Cr pour  $RbCoCrF_6$  ).



Pyrochlore  $RbCoCrF_6$



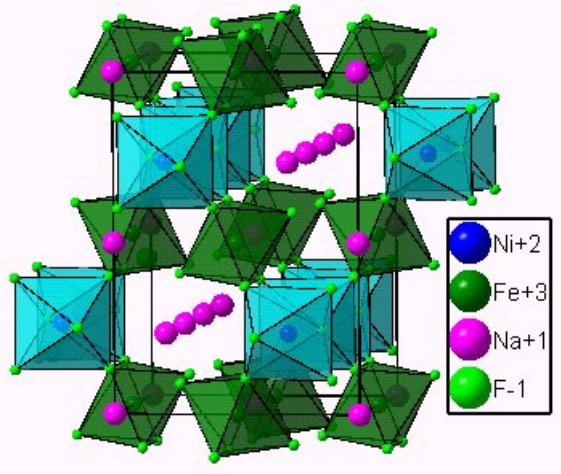
Vue de la couche HTB dans  $RbCoCrF_6$



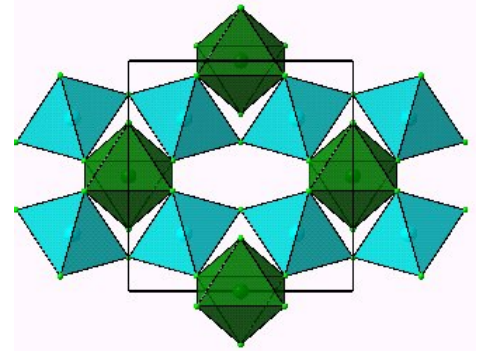
- Lorsque les octaèdres ne partagent pas tous leurs sommets avec un autre octaèdre, mais quatre et six, on obtient une structure 3 D de type weberite  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$  ( $F/M = 3.5$ ).

Dans le composé  $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ , on observe des files d'octaèdres de nickel (6 sommets partagés) et des octaèdres de fer qui raccordent ces files en utilisant 4 de leurs sommets (il reste 2 fluors terminaux en position trans).

Dans cette structure on retrouve encore une fois des plans HTB mixtes ( $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ).



Weberite  $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$



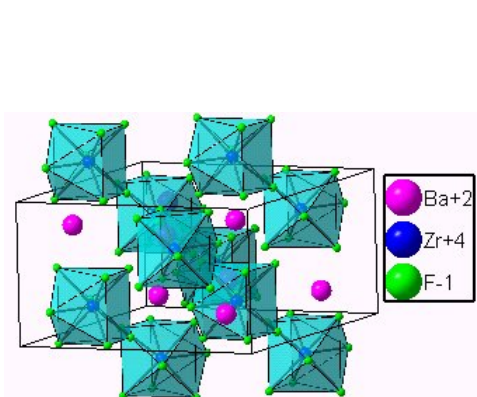
Couche HTB mixte dans  $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$

- Si des octaèdres partagent à la fois des sommets et des arêtes il existe un grand nombre de structures possibles. Nous rappelons, sans la présenter, une des plus simple, la structure rutile qui est adoptée par tous les fluorures divalents des éléments 3d ( $\text{CoF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ , ...).

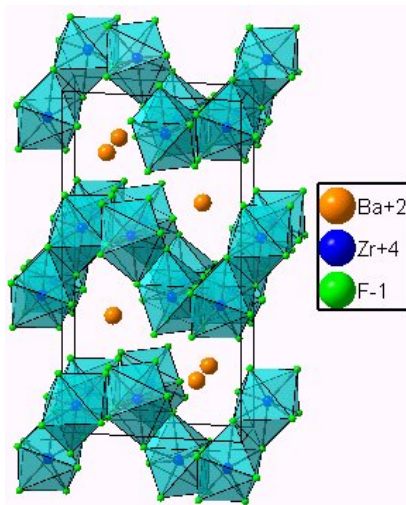
### Fluorures à ions fluorures « indépendants »

Lorsque le rapport F/M est supérieur à 6 deux cas peuvent être observés :

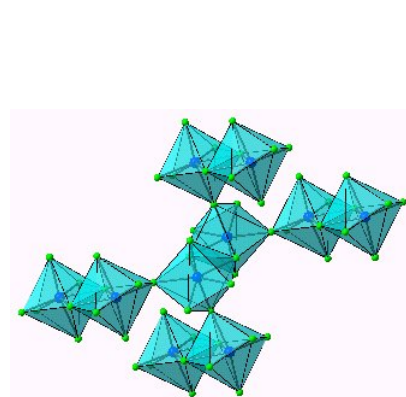
- la coordinnence du métal est supérieure à 6, c'est le cas de  $Ba_2ZrF_8$  où le zirconium adopte une coordinnence 8, de  $BaZr_2F_{10}$  (coordinnence 7 de Zr) avec formation de bipolyèdres  $Zr_2F_{10}^{2-}$  liés entre eux par 4 sommets.



Polyèdres  $ZrF_8^{4-}$  isolés dans  $Ba_2ZrF_8$



$BaZr_2F_{10}$

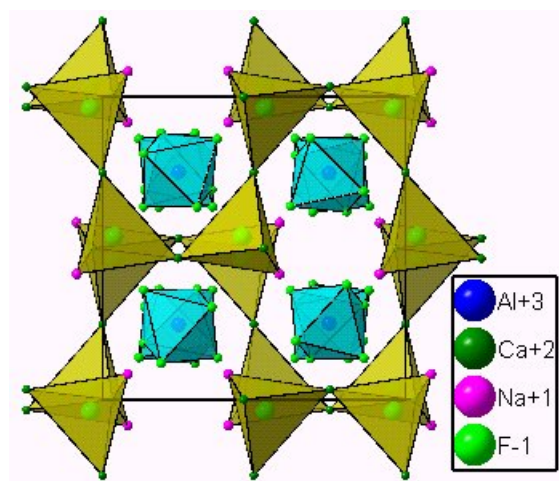


Arrangement des polyèdres  $Zr_2F_{10}^{2-}$  dans  $BaZr_2F_{10}$

- Il existe des fluors supplémentaires (appelés fluors « indépendants ») non liés aux octaèdres ; c'est le cas de  $Ca_2AlF_7$ ,  $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$  (F/M = 7). En général les fluors indépendants se trouvent au centre d'un tétraèdre de cations afin de minimiser les répulsions.

- ✓ La structure cubique de  $Na_2Ca_3Al_2F_{14}$  met en évidence des octaèdres isolés  $[AlF_6]^{3-}$  et des tétraèdres  $[FNaCa_3]^{6+}$ .
- ✓ Les tétraèdres décrivent un réseau 3D de formulation  $[FNaCa_{3/2}]^{3+}$ , par partage des 3 sommets Ca avec un autre tétraèdre (Na reste libre).

La formule structurale qui correspond à cette description est alors  $[AlF_6]_2[FNaCa_{3/2}]_2$ .



$Na_2Ca_3Al_2F_{14}$