



HAL
open science

**Nouveaux matériaux fluorés à chaînes magnétiques.
Etudes physicochimiques de composés fluorés de
palladium(II) de cuivre(II) et d'argent(I)**

Nathalie Ruchaud

► **To cite this version:**

Nathalie Ruchaud. Nouveaux matériaux fluorés à chaînes magnétiques. Etudes physicochimiques de composés fluorés de palladium(II) de cuivre(II) et d'argent(I). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT : 1991BOR10541 . tel-00163900

HAL Id: tel-00163900

<https://theses.hal.science/tel-00163900>

Submitted on 18 Jul 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.

N° d'ordre : 599

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

PAR

Nathalie RUCHAUD

Maître ès-Sciences et Techniques

*NOUVEAUX MATERIAUX FLUORES A CHAINES MAGNETIQUES .
ETUDES PHYSICOCHEMISTIQUES DE COMPOSES FLUORES DE PALLADIUM(II)
DE CUIVRE(II) ET D'ARGENT(I).*

Soutenu le 7 mai 1991 devant la Commission d'examen :

MM. P. HAGENMULLER

Président

D. AVIGNANT
J. ETOURNEAU
J. GRANNEC
J.L. SOUBEYROUX
A. TRESSAUD

Examineurs

- 1991 -

A mes Parents

A tous mes proches

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. à l'Université de BORDEAUX I.

Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse reconnaissance pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de m'avoir accueillie dans son laboratoire et de bien vouloir participer à mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse considération.

Monsieur D. AVIGNANT, Professeur à l'Université de CLERMONT-FERRAND, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur J.L. SOUBEYROUX, Chargé de Recherche au CNRS, me fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance. Je tiens également à le remercier pour sa collaboration et pour l'accueil qu'il m'a réservé à l'ILL.

Monsieur J. GRANNEC, Professeur à l'Université de BORDEAUX I, et Monsieur A. TRESSAUD, Directeur de Recherche au CNRS, ont dirigé mes recherches avec beaucoup de compétences et d'efficacité. Leurs conseils quotidiens et leurs qualités humaines ont été pour moi une aide précieuse tout au long de ce travail. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude et ma profonde estime.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à :

** Messieurs D. BABEL et W. MASSA, Melle G. FRENZEN (Université de Marburg), Monsieur P. NUNEZ (Université de La Laguna) pour leur collaboration à ce travail.*

* *Messieurs G. LE FLEM et C. PARENT pour m'avoir fait bénéficier de leur grande compétence dans le domaine de la spectroscopie optique et leur contribution à la réalisation de ce travail.*

* *Messieurs B. DARRIET et F. WEILL pour les analyses par microscopie électronique.*

Monsieur P. GRAVEREAU m'a aidé dans mes recherches avec beaucoup de gentillesse , de présence et d'efficacité. Qu'il me soit permis de lui adresser mes remerciements pour m'avoir fait bénéficier de sa compétence dans le domaine de la cristallographie.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à Monsieur L. LOZANO pour son aide permanente et sa disponibilité tout au long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs CAZORLA, DANCE, DARRIET J., DURAND, DUPEYRON, FOURNES, LESTIENNE, RABARDEL, TRUT, VIDEAU, et VILLOT.

Je tiens à remercier tout particulièrement certains étudiants du laboratoire : P. BOUTINAUD, C. ESTOURNES, E. HICKEY et F. MIRAMBET.

Aux étudiants du groupe du fluor qui ont séjourné pendant la durée de ma thèse, et en particulier à Mesdemoiselles C. MIRAMBET, C. ROBIN et M. HAMADENE, je dirai simplement Merci.

Je tiens à remercier Madame LAFITTE-BARROU pour la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	4
I - METHODES DE PREPARATION	5
<i>I-1 - FLUORURES DE DEPART</i>	5
I-1-1- Utilisation de HF	5
I-1-2- Utilisation de NH ₄ HF ₂	5
I-1-3- Préparation sous courant de fluor	5
<i>I-2- ELABORATION DES MATERIAUX</i>	6
<i>I-3- TECHNIQUE DE CROISSANCE CRISTALLINE</i>	6
II - TECHNIQUES PHYSICOCHIMIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	7
<i>II-1 - ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE</i>	7
II-1-1- Etude des échantillons pulvérulents	7
II-1-2- Etude sur monocristaux	8
<i>II-2 - DETERMINATION DES TEMPERATURES DE TRANSITION</i>	8
<i>II-3- DIFFRACTION X A HAUTE TEMPERATURE</i>	9
<i>II-4- MESURES MAGNETIQUES</i>	9
<i>II-5- DIFFRACTION DE NEUTRONS</i>	10
<i>II-6- SPECTROSCOPIE OPTIQUE</i>	10
REFERENCES DU CHAPITRE I	14

<u>CHAPITRE II - MATERIAUX FLUORES A CHAINES MAGNETIQUES</u>	15
I - LES COMPOSES DE TYPE WEBERITE	16
I-1- LE TYPE WEBERITE	16
I-2- LA PHASE Na_2NiInF_7	20
I-2-1- Détermination structurale	22
I-2-2- Description de la structure	22
I-2-3- Etude magnétique	27
I-3- LA PHASE Na_2CuInF_7	31
I-3-1- Détermination structurale	32
I-3-2- Description de la structure	34
I-3-3- Etude magnétique	34
I-4- LA PHASE Na_2CuGaF_7	38
I-4-1- Détermination structurale	41
I-4-2- Description de la structure	41
I-4-3- Etude magnétique	46
I-5- RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS GROUPES D'ESPACE	48
II - LES COMPOSES DE TYPE PYROCHLORE	49
II-1- LE TYPE PYROCHLORE	49
II-2- LA PHASE $CsCuFeF_6$	52
II-3- LA PHASE $CsCuAlF_6$	52
II-3-1- Etude magnétique	52
II-3-2- Etude par diffraction de neutrons	54
II-3-3- Description de la structure	59
II-4- LA PHASE $CsPdAlF_6$	61
II-4-1- Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld	61
II-4-2- Description de la structure	62
II-4-3- Etude magnétique	68
REFERENCES DU CHAPITRE II	70

<u>CHAPITRE III - COMPOSES FLUORES A BASE DE PALLADIUM</u>	73
I - LES COMPOSES DE TYPE CsPd₂F₅	74
<i>I-1- LA PHASE CsPd₂F₅</i>	74
I-1-1- Analyse radiocristallographique	74
I-1-2- Etude magnétique	77
I-1-3- Détermination de la structure magnétique par diffraction de neutrons	77
<i>I-2- LA PHASE CsNiPdF₅</i>	85
I-2-1- Analyse radiocristallographique	85
I-2-2- Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld	85
I-2-3- Description de la structure	86
I-2-4- Etude magnétique	89
II - LES COMPOSES DE TYPE LiSbF₆	91
<i>II-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE</i>	95
<i>II-2- ETUDE DES TRANSITIONS STRUCTURALES</i>	96
<i>II-3- ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES PdM^{IV}F₆</i>	101
III - COMPOSES DE TYPE ReO₃ EXCEDENTAIRES EN ANIONS	107
<i>III-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE DU SYSTEME PdF₂-ZrF₄</i>	108
<i>III-2- ETUDE DES TRANSITIONS STRUCTURALES</i>	111
<i>III-3- ETUDE MAGNETIQUE</i>	114
<i>III-4- ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DES CATIONS PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS</i>	117
IV - LA PHASE Na₂PdF₄	125
<i>IV-1- DETERMINATION STRUCTURALE</i>	126
<i>IV-2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE</i>	127
REFERENCES DU CHAPITRE III	134

<u>CHAPITRE IV - COMPOSES FLUORES DE STRUCTURE</u> <u>APPARENTEE A $KBrF_4$</u>	137
I - LA STRUCTURE DE TYPE $KBrF_4$	138
II - LES PHASES $NaLnCu_2F_8$ ($Ln = Eu, Gd, Yb$)	138
II-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	138
II-2- DETERMINATION STRUCTURALE DE LA PHASE $NaEuCu_2F_8$	140
II-3- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	142
II-4- ETUDE DE $NaEuCu_2F_8$ PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	146
II-5- ETUDE MAGNETIQUE DE $NaEuCu_2F_8$	148
REFERENCES DU CHAPITRE IV	152
<u>CHAPITRE V - LUMINESCENCE DE COMPOSES FLUORES D'ARGENT(I)</u> <u>DE STRUCTURES APPARENTEES A LA PEROVSKITE</u>	153
I - SPECTROSCOPIE DE L'ION Ag^+ . TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES HALOGENURES ALCALINS DOPES	154
II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	157
III - ETUDE DE LA LUMINESCENCE DE L'ION Ag^+	159
III-1- MISE EN EVIDENCE DE LA COEXISTENCE DE DEUX CENTRES LUMINESCENTS DISTINCTS DANS LES FLUORURES Ag_2LiAlF_6 et K_2AgGaF_6	160
III-1-1- Spectres d'émission et d'excitation	160
III-1-2- Discussion	160
III-2- CONFIRMATION DE LA NATURE DES CENTRES LUMINESCENTS PAR L'ETUDE DES COMPOSES Ag_3GaF_6 et $K_2Na_{0,95}Ag_{0,05}GaF_6$	163
REFERENCES DU CHAPITRE V	167
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	169

<u>ANNEXE I - TABLEAUX D'INDEXATION</u>	173
<u>ANNEXE II - LA DIFFRACTION DE NEUTRONS</u>	197
<u>LEGENDES DES FIGURES</u>	203
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	208

INTRODUCTION

Une meilleure connaissance de la liaison chimique nécessite l'exploitation de résultats expérimentaux aussi variés que possible et donc l'obtention d'une gamme suffisamment étendue de matériaux. Dans cette optique l'étude des corrélations entre propriétés physiques et cristallographiques constitue un thème particulièrement développé au Laboratoire. Les nombreuses informations acquises au cours des dernières années ont abouti à des classifications structurales et ont permis de dégager des lois générales régissant les propriétés d'un grand nombre de composés fluorés des éléments de transition.

Il était indispensable cependant d'élargir notre champ d'investigation pour apporter des éléments complémentaires à cet ensemble de données. C'est dans cet esprit que nous avons étendu nos recherches à plusieurs familles de fluorures. Nous avons également été amenés à diversifier les techniques d'analyse, qui seront présentées dans la première partie de ce travail.

Un second chapitre sera consacré à l'étude de composés de structures wébérite $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$ et pyrochlore $\text{CsM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$ qui sont toutes deux constituées de chaînes connectées entre elles soit par des octaèdres isolés, soit par d'autres chaînes d'octaèdres. Nous avons cherché à préciser l'influence de la substitution cationique sur les propriétés magnétiques: l'existence d'un ordre dans l'agencement des octaèdres pouvait par ailleurs entraîner des propriétés spécifiques et en particulier conduire à des matériaux de dimensionalité restreinte. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un programme européen de coopération entre le LCS et les Universités de Marburg et de Leiden.

Nous avons ensuite cherché dans une troisième partie à préciser le comportement du palladium divalent dans diverses séries de fluorures : il présente en effet l'intérêt de posséder soit un environnement plan carré, soit une coordinence octaédrique. D'autre part, bien que quelques phases contenant cet élément aient déjà été mises en évidence, aucune étude physique n'avait été approfondie. L'aspect structural et magnétique a donc été examiné par diffraction X et diffraction de neutrons.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux dans lesquels le palladium (II) pouvait être associé soit au sodium, soit à un élément tétravalent. Le système NaF-PdF₂ était en effet totalement inédit. En revanche certains composés de formule PdM^{IV}F₆ avaient déjà été isolés; il semblait cependant intéressant d'élaborer de nouveaux fluorures de structure dérivée de ReO₃ et d'en étudier les propriétés magnétiques. La présence de Zr⁴⁺ dans certains composés permettait également d'envisager la détermination de son environnement dans des phases excédentaires en anions.

La recherche de nouveaux types structuraux était également l'une de nos préoccupations. Nous avons donc tenté de synthétiser pour la première fois des matériaux comportant à la fois un élément lanthanidique et un élément de transition. Cet objectif a été atteint par la caractérisation de phases de structure dérivée de KBrF₄. Ce thème sera développé dans la quatrième partie.

Nous avons enfin entrepris une étude des propriétés de luminescence de l'argent monovalent. Les seuls travaux de ce type relatifs à Ag⁺ n'avaient en effet été réalisés que sur des halogénures alcalins faiblement dopés; aucun résultat ne concernait les fluorures, en raison vraisemblablement des difficultés de synthèse. Ces investigations spectroscopiques devraient fournir ainsi des éléments de base à des études ultérieures.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - METHODES DE PREPARATION

I-1- FLUORURES DE DEPART

Les fluorures de lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et SnF_2 sont des produits commerciaux titrant 99,9%. Avant réaction, ils sont desséchés sous vide dynamique à 150°C et conservés en atmosphère rigoureusement sèche.

Les autres fluorures de départ sont préparés au laboratoire suivant les trois méthodes suivantes :

I-1-1- Utilisation de HF

Les fluorures binaires NiF_2 et FeF_3 sont préparés à partir des chlorures anhydres correspondants sous courant de fluorure d'hydrogène en nacelle d'or à 600°C et 400°C respectivement. La synthèse de YbF_3 est effectuée à partir de l'oxyde : Yb_2O_3 est traité par une solution d'acide fluorhydrique à 40% en creuset de platine jusqu'à sec. La poudre obtenue est ensuite chauffée sous courant de HF gazeux à 800°C pour éviter la présence de traces d'oxyfluorure.

I-1-2- Utilisation de NH_4HF_2

Certains fluorures binaires comme AlF_3 , GaF_3 , ZrF_4 , InF_3 et HfF_4 sont obtenus après chauffage à $200^\circ\text{-}400^\circ\text{C}$ en creuset de platine d'un mélange de NH_4HF_2 en excès et des oxydes correspondants. Un traitement sous courant de HF gazeux à 600°C est nécessaire pour éliminer toute trace résiduelle d'oxyde ou d'oxyfluorure (1.1).

I-1-3- Préparation sous courant de fluor

Cette méthode fait appel à la fluoration directe par le fluor gazeux en nacelle de nickel (1.2).

La synthèse de CuF_2 est réalisée par action sur CuCl de fluor dilué dans l'azote à 200°C pour éviter une action trop brutale. Après homogénéisation en boîte à gants, un nouveau traitement sous fluor pur est effectué à 500°C . Un produit de très haute pureté peut également être obtenu par traitement sous fluor à 500°C d'un fluorure hydraté commercial.

Pd_2F_6 est préparé par action d'un courant de fluor gazeux à pression ordinaire sur du palladium métallique pulvérulent à 450°C . Plusieurs recuits sont effectués sous atmosphère de fluor à la même température pour éliminer toute trace de PdF_2 . Le composé se présente sous forme d'une poudre noire légèrement hygroscopique.

PdF_2 est alors obtenu à partir du mélange en proportions stoechiométriques de Pd_2F_6 et de palladium métallique. La synthèse est effectuée en tube de platine, scellé sous argon sec, pendant 15 heures à 600°C ; elle est suivie d'une trempe.

AgF est préparé par action de fluor très dilué dans l'azote à pression ordinaire sur de la poudre d'argent à une température suffisamment basse (60 à 70°C) pour limiter une réaction brutale conduisant à la formation de AgF_2 . Après homogénéisation en boîte à gants, plusieurs recuits dans les mêmes conditions sont nécessaires pour éliminer quelques traces de Ag_2F résiduel. Le composé obtenu est ensuite dégazé à 100°C pour favoriser le départ du fluor en excès dû à la présence fréquente de faibles quantités de AgF_2 . AgF se présente sous la forme d'une poudre jaune pâle extrêmement hygroscopique.

SnF_4 est synthétisé par action du fluor dilué à 200°C sur SnF_2 . Après cette réaction douce, suivie d'un broyage du mélange obtenu, un second traitement sous 2 bar de fluor à 400°C permet d'obtenir le tétrafluorure pur.

La préparation de EuF_3 et GdF_3 se fait à partir des oxydes correspondants sous 2 bar de fluor à 500°C .

I-2- ELABORATION DES MATERIAUX

Toutes les manipulations sont effectuées en boîte à gants ultrasèche en raison de la très grande hygroscopicité de la plupart des fluorures de départ.

Les composés sont préparés par des méthodes classiques de synthèse à l'état solide. Les mélanges en proportions stoechiométriques de fluorures sont généralement soumis à un dégazage à 100 ou 150°C selon les constituants. Les synthèses sont alors effectuées en tubes de platine, scellés sous argon sec, pendant 15 heures à des températures variant de 450 à 850°C selon le système étudié. Une nouvelle homogénéisation suivie de recuit à température appropriée permet d'obtenir des phases pures.

I-3- TECHNIQUE DE CROISSANCE CRISTALLINE

La méthode de croissance cristalline utilisée est celle de Bridgman : le composé à cristalliser, contenu dans un creuset de platine, est porté à fusion pour être ensuite refroidi très progressivement jusqu'à solidification totale.

Environ 10 g de produit sont introduits dans le creuset, qui est ensuite scellé. Celui-ci est porté à une température $T = T_{\text{fusion}} + 50^\circ\text{C}$ puis est déplacé relativement

à un gradient de température jusqu'à la température ambiante : la vitesse de refroidissement est égale à 3°C/heure.

II - TECHNIQUES PHYSICOCHEMIOUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

II-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

II-1-1- Etude des échantillons pulvérulents

Les diverses phases obtenues ont été identifiées par analyse radiocristallographique effectuée à l'aide de diffractogrammes obtenus sur spectrogoniomètre Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie $K\alpha$ du cuivre sélectionnée par un monochromateur graphite arrière. En raison de l'hygroscopicité de la plupart des composés, la caractérisation est effectuée à l'aide d'une cellule spéciale pouvant être remplie en boîte à gants. Une parfaite étanchéité est assurée au moyen d'un joint torique et d'une fenêtre en mylar. Compte tenu de la forme cylindrique de la cellule et de la géométrie de la technique Bragg-Brentano utilisée, l'épaisseur de mylar traversée est quasi constante pour tout l'enregistrement.

Les paramètres des différentes mailles cristallines ont été déterminés à partir de diffractogrammes à déroulement lent en utilisant un étalon interne de silicium ou de germanium. Après un calcul approché, des affinements ont été réalisés sur ordinateur par la méthode des moindres carrés.

Un affinement des paramètres structuraux à partir d'un diffractogramme de poudre peut être effectué par la méthode des profils de Rietveld (1.3). Pour cela une acquisition en pas à pas ($\Delta 2\theta = 0,02$ et $t \approx 40s$) est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1050 en géométrie Bragg-Brentano. La préparation de l'échantillon est importante et conditionne la qualité de l'acquisition. La couche supérieure du porte-échantillon est remplie par tamisage ($20\mu m$) pour minimiser les effets d'orientations préférentielles.

L'affinement est alors réalisé à l'aide du programme DBW3.2S (1.4). Il est nécessaire dans ce cas de connaître le type structural de la phase étudiée. Les différentes opérations à effectuer sont :

- l'optimisation du fond continu par un fichier de "points de fond" (et interpolation linéaire) ou une fonction polynomiale (ordre 5 en 2θ).

- l'utilisation d'une seule loi de variation de la largeur à mi-hauteur H_k des pics pour l'ensemble du diffractogramme (1.5) : $H_k^2 = U \text{tg}^2 \theta_k + V \text{tg} \theta_k + W$.

- le choix d'une fonction analytique de profil des pics. Dans notre cas les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide de la fonction de Pseudo-Voigt, mélange de fonction gaussienne (G) et de lorentzienne (L): $(PV = \eta L + (1-\eta)G)$.

Les facteurs de reliabilité utilisés sont ceux communément employés dans les affinements par la méthode de Rietveld :

$$R_I = \sum_i | "I_{\text{obs}}" - I_{\text{cal}} | / \sum_i "I_{\text{obs}}" \quad \text{pour les intensités intégrées.}$$

$$R_p = \sum_i | Y_{\text{iobs}} - Y_{\text{ical}} | / \sum_i Y_{\text{iobs}} \quad \text{pour les profils.}$$

$$R_{\text{wp}} = \left[\sum_i w_i [Y_{\text{iobs}} - Y_{\text{ical}}]^2 / \sum_i w_i (Y_{\text{iobs}})^2 \right]^{1/2} \quad \text{pour les profils pondérés.}$$

II-1-2- Etude sur monocristaux

Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont déduits des études sur films (cristal tournant, Buerger, Weissenberg). L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Les corrections d'absorption et de Lorentz polarisation sont appliquées aux réflexions non nulles. L'affinement de la structure est effectué grâce aux programmes SHELX (1.6). Le schéma de pondération $w = 1/\sigma^2(F_o)$ a été adopté.

Les facteurs de diffusion et les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales (1.7).

Les facteurs de reliabilité utilisés dans ce cas sont :

$$R = \sum (|F_o| - |F_c|) / \sum F_o$$

$$R_w = \left[\sum w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2 \right]^{1/2}$$

II-2- DETERMINATION DES TEMPERATURES DE TRANSITION

Les températures de transition des phases obtenues ont été déterminées par analyse thermique différentielle (ATD). La technique de microcalorimétrie a également été utilisée lorsque les transitions n'étaient pas nettement décelables par ATD; elle permet d'autre part la détermination des enthalpies de transformation.

Toutes les analyses ont été effectuées sur des produits placés en tube de platine de très faible épaisseur, scellés sous atmosphère d'argon sec.

II-3- DIFFRACTION X A HAUTE TEMPERATURE

Les spectres de haute température ont été obtenus à l'aide d'une chambre de type Guinier-Simon mise au point au laboratoire par Cros.

L'échantillon est placé dans un capillaire de verre ou de quartz (suivant la température maximale de travail) de 0,3 ou 0,5 mm de diamètre, scellé sous atmosphère inerte puis fixé à une tige métallique. Les spectres peuvent être enregistrés soit en continu, le déplacement du film et la variation de température ayant alors lieu simultanément, soit par paliers à températures fixes.

II-4- MESURES MAGNETIQUES

Le comportement magnétique d'un certain nombre de phases a été étudié entre 1,8K et 300K au moyen de deux appareillages :

- *Balance de Faraday*

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de chacune des phases étudiées a été mesurée à l'aide d'une microbalance de type Faraday de 4,2 à 300K. En raison de la très grande hygroscopicité de la plupart des composés étudiés, les mesures ont été effectuées sur des échantillons contenus dans des tubes d'or de faible épaisseur scellés sous argon et préalablement étalonnés afin d'en déterminer la composante diamagnétique.

- *Magnétomètre*

Dans le domaine ordonné les aimantations ont été déterminées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner, pour un champ appliqué variant de 0 à 20 kOe.

Un magnétomètre de type SQUID permet d'obtenir une meilleure sensibilité et reproductibilité. Deux gammes de champs magnétiques peuvent être utilisées : un mode dit de haute résolution de 0 à 999,9 Oe et un mode de basse résolution de 0 à 60 kOe. En outre, deux échelles de températures sont disponibles : un mode 2K (1,8 - 10K) et un mode normal (4,2 - 300K).

II-5- DIFFRACTION DE NEUTRONS

Les spectres de diffraction de neutrons ont été enregistrés sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble) (1.8). Il s'agit d'un diffractomètre deux axes à poudre, équipé d'un multidétecteur (Fig.1). Il bénéficie d'un flux de neutrons important et permet d'obtenir une bonne résolution aux petits angles. Deux types de monochromateurs peuvent être utilisés pour sélectionner l'énergie incidente des neutrons thermiques. Le premier, en graphite pyrolytique (002), donne un flux important ($6,5 \times 10^6 \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à la longueur d'onde caractéristique $\lambda = 2,522 \text{ \AA}$. Le second est un cristal de germanium (311) donnant un flux moindre ($0,4 \times 10^6 \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) à la longueur d'onde $\lambda = 1,285 \text{ \AA}$. Le bloc de détection de forme courbe contient 400 électrodes, plongées dans un mélange gazeux He/Xe, couvrant une gamme angulaire de 80° avec une résolution de $0,2^\circ$ en 2θ . Les composés sont placés dans un porte-échantillon étanche en vanadium et introduits dans un cryostat rempli d'hélium ou un four, ce qui permet l'enregistrement des spectres de 1,5 à 800K.

La résolution et l'affinement des structures nucléaire et magnétique sont réalisés à l'aide de programmes basés sur la méthode de Rietveld (1.9) sur un des ordinateurs VAX de l'Institut Laue-Langevin. Les divers paramètres sont affinés de telle façon que la différence entre les diffractogrammes calculés et observés soit la plus faible possible.

II-6- SPECTROSCOPIE OPTIQUE

• Spectres d'émission

L'étude de l'émission a été effectuée à l'aide de deux monochromateurs JOBIN-YVON.

Les fluorescences dans les domaines spectraux de l'ultraviolet et du visible ont été étudiées avec un monochromateur de type HRS2 équipé de deux réseaux comportant chacun 1220 traits par millimètre, l'un blazé à 250 nm (2M29) et l'autre à 630 nm (20M29). Ils permettent d'analyser respectivement des domaines 180-550 nm et 450-800 nm.

Le montage est de type CZERNY-TURNER; il comporte deux fentes rectilignes, réglables en largeur et en hauteur et deux miroirs concaves de distance focale $f = 600 \text{ nm}$. Le signal qui sort du monochromateur est détecté par un photomultiplicateur HAMAMATSU de type R 928. Un compteur de photons muni d'un discriminateur à seuil qui améliore le rapport signal sur bruit, permettant la détection de très faibles niveaux lumineux, envoie des impulsions tous les 16 photons.

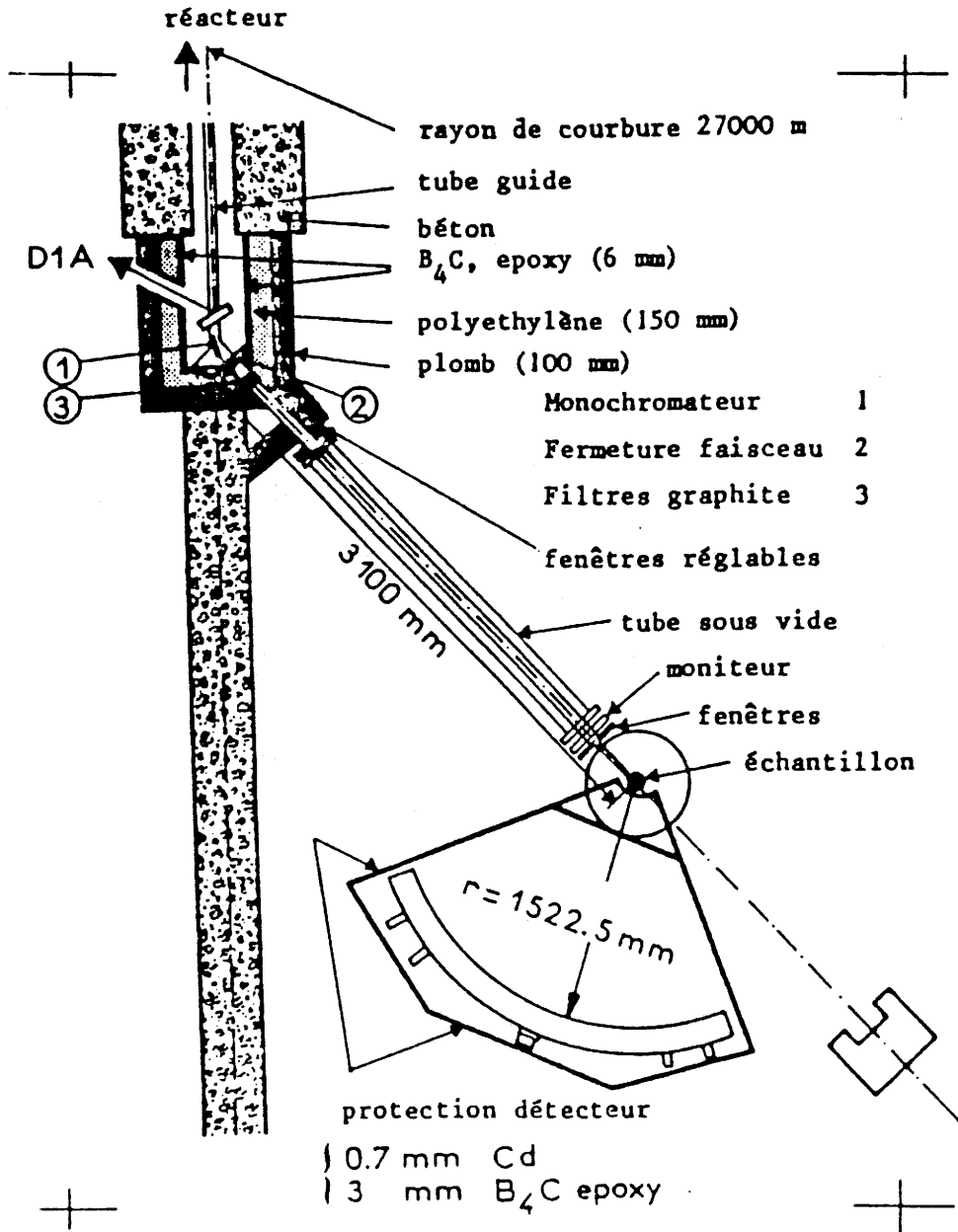


Fig.1 - Vue schématique du diffractomètre D1B.

Un microprocesseur (INTEL D 8253-5) intègre les impulsions. Le contrôle des spectres ainsi que leur stockage sont réalisés par un microordinateur. Les spectres ont été corrigés pour la variation de réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde à l'aide de programmes réalisés par Garcia (Fig.2).

• *Spectres d'excitation*

Le spectrofluorimètre utilisé pour les émissions ultraviolette ou visible, décrit dans le paragraphe précédent, permet également l'enregistrement des spectres d'excitation (variation de l'intensité de la luminescence en fonction de la longueur d'onde du rayonnement d'excitation).

La source d'excitation utilisée est une lampe à arc de xénon à haute pression dont la puissance est de 150 W. La lampe émet dans un large domaine de longueur d'onde qui s'étend de 200 à 1000 nm. Son intensité décroît en dessous de 400 nm. Les longueurs d'ondes d'excitation sont sélectionnées à l'aide d'un monochromateur à prisme en quartz. Une fente rectiligne permet de régler la largeur.

Les spectres sont corrigés pour la variation du flux incident. Le salicylate de sodium et la rhodamine β ont été utilisés comme références, l'un au-dessous de 340 nm et l'autre au-dessus.

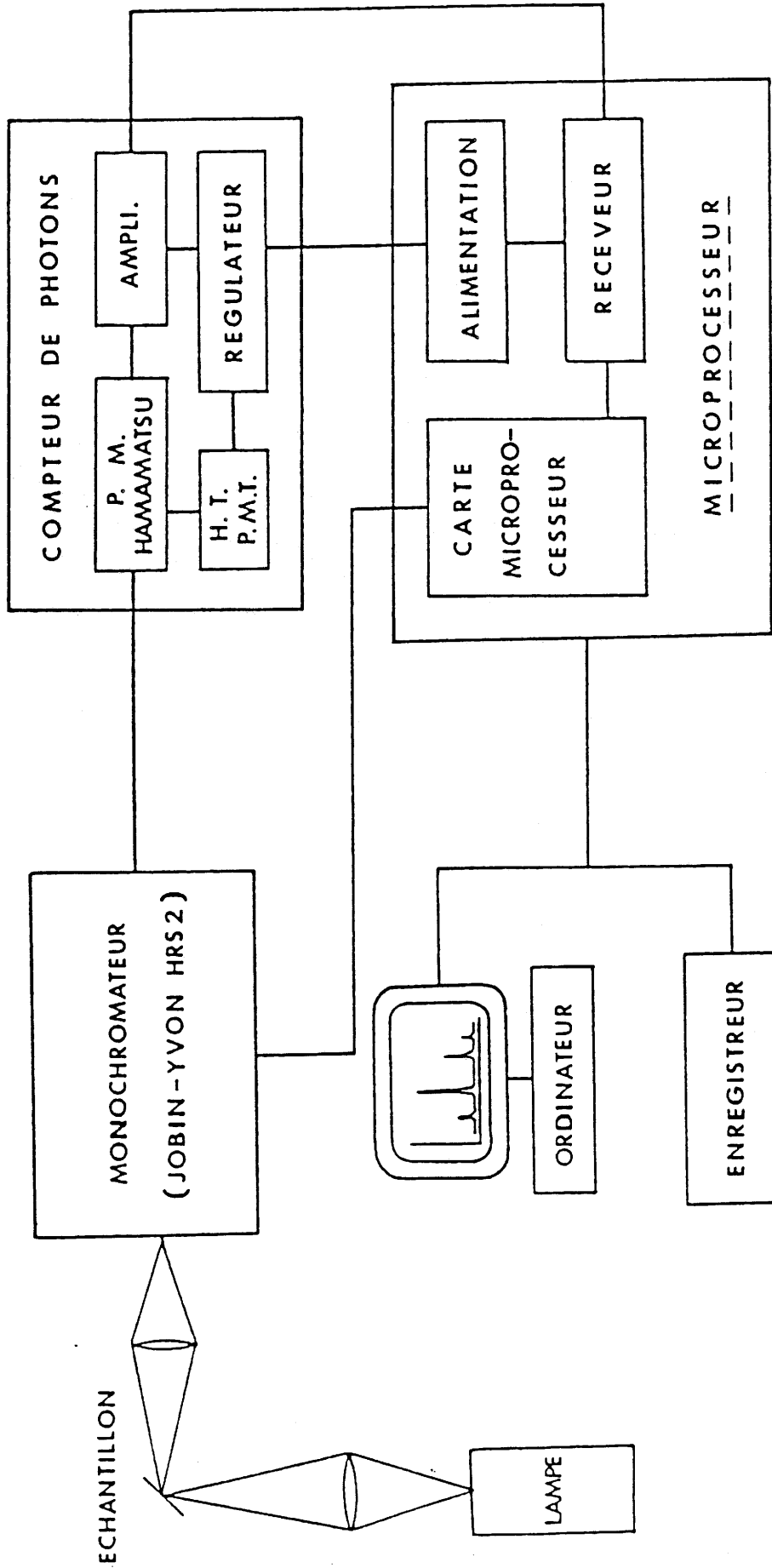


Fig.2 - Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la luminescence.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- 1.1 - J. GRANNEC,
Thèse de Doctorat ès Science, Université Bordeaux I (1970).
- 1.2 - J. GRANNEC, L. LOZANO, J. PORTIER et P. HAGENMULLER,
Z. anorg. allg. Chem., 325, 26 (1971).
- 1.3 - H.M. RIETVELD,
J. Appl. Cryst., 2, 65 (1969).
- 1.4 - D.B. WILES et R.A. YOUNG,
J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981).
- 1.5 - G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F.P. RICCI,
Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958).
- 1.6 - G.M. SHELDRICK,
SHELX-76 : Program for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976).
SHELXS-86 : Program for Crystal Structure Solution, Gottingen (1986).
- 1.7 - International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV (1974).
- 1.8 - "Neutron Research Facilities at the ILL High Flux Reactor", Grenoble France,
Technic Color (1986).
- 1.9 - A.W. HEWAT,
Profile Refinement of Neutron Powder Patterns, Crystals and
Magnetic Structures, Harwell report, 73, 273 (1973).

CHAPITRE II

MATERIAUX FLUORES A CHAINES MAGNETIQUES

L'étude des interactions magnétiques dans des familles structurales caractéristiques est susceptible de fournir d'importants renseignements pour une meilleure connaissance de la liaison chimique (2.1; 2.2). A cet égard les fluorures constituent des matériaux appropriés pour le développement de modèles magnétiques en raison de l'absence de délocalisation électronique. De plus, les éléments de transition d mis en jeu dans les composés fluorés adoptent très souvent une coordinence [6] : les caractéristiques cristallographiques peuvent ainsi se déduire de l'agencement des octaèdres MF_6 (2.3; 2.4).

Par ailleurs, l'utilisation de modèles théoriques a rendu possible une approche des propriétés physiques de certains composés : c'est le cas en particulier des matériaux de dimensionalité restreinte (2.5-2.7).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de structures tridimensionnelles susceptibles de comporter des chaînes infinies de spins 1 (Ni^{2+} , Pd^{2+}) et $1/2$ (Cu^{2+}) de type Heisenberg. Notre choix s'est porté sur deux familles structurales présentant entre elles de nombreuses analogies : les types wébérite et pyrochlore. Grâce à des substitutions cationiques appropriées dans les octaèdres des réseaux tridimensionnels, des matériaux magnétiques de basse dimensionalité ont pu ainsi être isolés.

I - LES COMPOSES DE TYPE WEBERITE

I-1- LE TYPE WEBERITE

La structure de la wébérite naturelle, Na_2MgAlF_7 , a été déterminée par Bystrom en 1944 (2.8); cette phase cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Imm2$).

Le magnésium est localisé au sein d'un octaèdre distordu [site (4c)]. L'aluminium, également entouré de 6 atomes de fluor formant un octaèdre déformé, occupe les sites (4d). La figure 3 montre le mode d'association des octaèdres $(MgF_6)^{4-}$: ceux-ci mettent tous leurs sommets en commun avec les octaèdres adjacents alors que les octaèdres $(AlF_6)^{3-}$ ne partagent que quatre de leurs sommets. L'agencement de ces octaèdres forme une charpente tridimensionnelle de formule $(MgAlF_7)^{2-}$ représentée à la figure 4.

La structure wébérite possède de nombreux points communs avec la variété hexagonale des bronzes de tungstène et avec la structure pyrochlore qui sera décrite

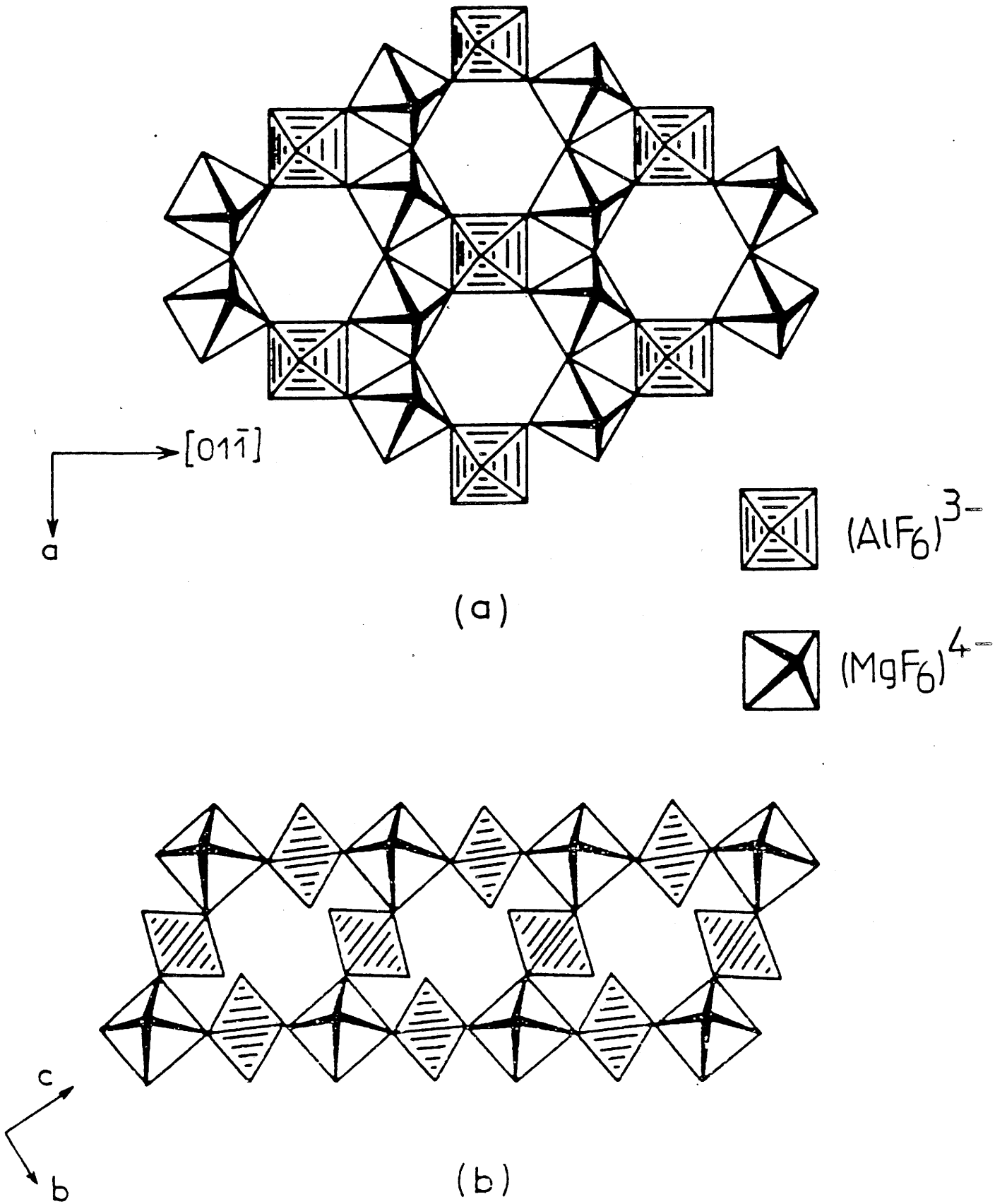


Fig.3 -a) Projection idéalisée des couches d'octaèdres sur le plan $(01\bar{1})$.
b) Connexion des couches par les octaèdres $(AlF_6)^{3-}$.

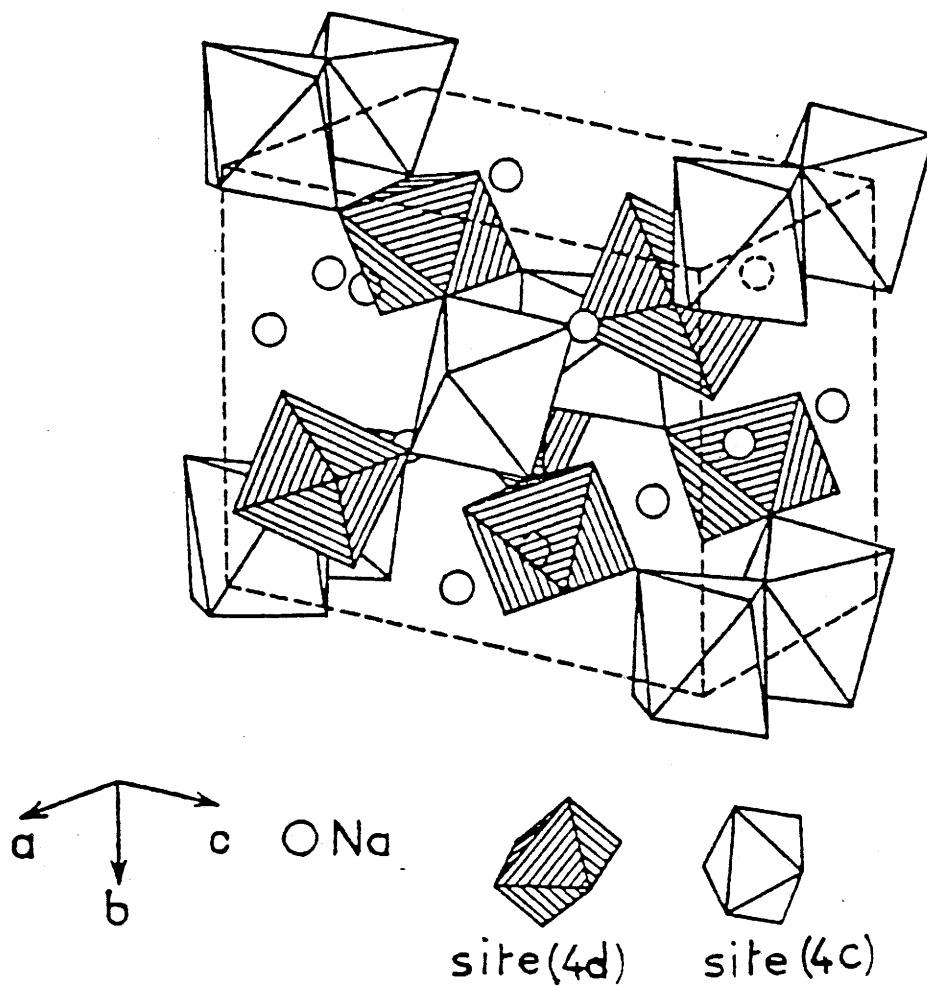


Fig.4 - Structure de la wébérite.

dans la partie II (2.9; 2.10). Dans ces trois types structuraux, les motifs octaédriques des couches présentent des sites de sections hexagonales et triangulaires (Fig.3a). Dans les bronzes hexagonaux, ces couches sont directement liées entre elles par les sommets. Dans la wébérite, elles sont associées par des octaèdres $(M^{III}F_6)^{3-}$ mettant en commun quatre de leurs sommets (Fig.3b). Ces octaèdres interviennent en revanche par leurs six sommets dans la structure pyrochlore.

Le mode d'enchaînement des polyèdres dans la wébérite naturelle fait apparaître deux types de sites pour les atomes de sodium : un site (4d) localisé au centre de la section hexagonale (coordinnence [2+6]); un site (4c) dans lequel l'atome de sodium, situé entre les couches, est entouré de huit atomes de fluor formant un cube distordu (coordinnence [4+4]) (Fig.5).

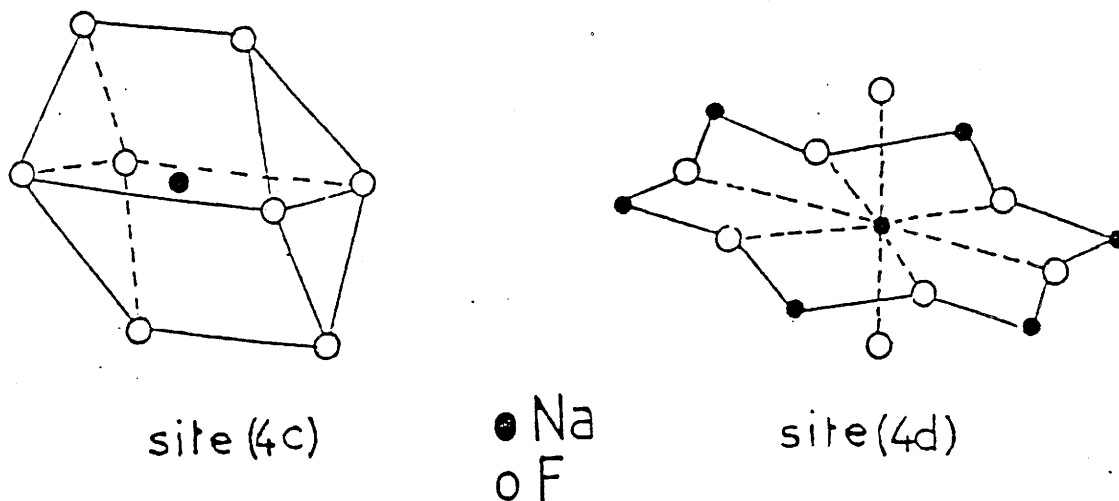


Fig.5 -Environnements du sodium dans Na_2MgAlF_7 .

A la suite des travaux de Byström, de nombreuses études ont été consacrées à des fluorures quaternaires homologues $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$: la plupart de ces composés présentent une symétrie orthorhombique (2.11-2.15). Cependant certaines phases de formulation $\text{Na}_2\text{MnM}^{\text{III}}\text{F}_7$ possèdent une symétrie trigonale, favorisée probablement par la présence d'ions Mn^{2+} de plus grande taille (2.16; 2.17) alors que d'autres arrangements structuraux sont observés dans le cas des composés du cuivre (2.18-2.20). Si certaines ambiguïtés concernant le groupe d'espace adopté par les wébérites orthorhombiques subsistent encore, elles ont été levées dans certains cas, comme par exemple pour $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ dont le comportement magnétique conduit à un phénomène de frustration (2.21).

Dans la mesure où de nouveaux types d'agencement de chaînes ont été récemment mis en évidence, il semblait vraisemblable que de nouvelles modifications puissent être induites par la présence dans certains sites octaédriques, soit de cations trivalents de plus grande taille, soit de cuivre divalent. L'étude structurale de trois nouvelles phases $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$, $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ et $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ a donc été entreprise. Celles-ci présentent en outre l'intérêt de comporter des ions M^{3+} diamagnétiques susceptibles de modifier la dimensionalité du réseau magnétique et de conduire à des chaînes magnétiques de Ni(II) et de Cu(II) quasi isolées.

I-2- LA PHASE $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$

Les échantillons polycristallins de $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ ont été préparés à l'état solide à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques des fluorures élémentaires. La réaction est effectuée en tube scellé de platine à 600°C pendant 15 heures. Après broyage en atmosphère sèche, le mélange est recuit pendant 24 heures dans les mêmes conditions afin d'éliminer toute trace de Na_3InF_6 et de NiF_2 . Le traitement thermique est suivi d'une trempe.

Dans un second temps, des monocristaux ont été obtenus après fusion d'environ 10 g de poudre à 810°C , suivie d'un refroidissement de $3^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à la température ambiante. Un cristal sphérique d'environ 0,1 mm de diamètre a été choisi pour la détermination structurale.

L'examen des clichés de Weissenberg et de précession, mettant en oeuvre respectivement les radiations $\text{Cu K}\alpha$ et $\text{Mo K}\alpha$, fait apparaître une symétrie orthorhombique; les extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe d'espace Pmnb .

Les paramètres de maille sont affinés à partir de 55 réflexions du spectre de poudre par la méthode des moindres carrés. L'indexation du spectre est donnée en annexe dans le tableau A-I-1. Les intensités, enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius CAD-4, sont corrigées des effets de Lorentz-polarisation; une correction d'absorption est ensuite effectuée.

Le tableau I résume les caractéristiques cristallographiques et les conditions de l'enregistrement des données.

TABLEAU I - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour Na₂NiInF₇.

<u>Données cristallographiques</u>	
Symétrie	orthorhombique
Conditions d'existence	$h0l:h+1=2n; hk0:k=2n$
Groupe d'espace	Pmnb, Z=4
Paramètres de maille	$a=7,356(1)\text{Å}$ $b=10,334(2)\text{Å}$ $c=7,523(1)\text{Å}$ $V=571,9(4)\text{Å}^3$ $\rho_{\text{calc.}}=4,09\text{g/cm}^3$
<u>Conditions d'enregistrement des données</u>	
Radiation	Mo K α
Gamme de balayage(°)	$4 < 2\theta < 60$
Mode de balayage	mode ω
Angle de balayage (°)	$0,9+0,35 \text{ tg}\theta$
Gamme de mesures	$-10 < h < 10$ $-14 < k < 14$ $-10 < l < 10$
Réflexions mesurées	3003
symétrie indépendante	868
utilisées pour l'affinement	831
$[F_0 > 3\sigma(F_0)]$	
Coefficient d'absorption	$\mu=71,2 \text{ cm}^{-1}$
Coefficient d'extinction	$\epsilon=7,5 \times 10^{-8}$

I-2-1- Détermination structurale

Tous les calculs sont réalisés à l'aide des programmes SHELX (cf. Chapitre I). Les coefficients de diffusion atomique ainsi que les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales de Cristallographie (cf. Chapitre I).

Les positions atomiques déterminées par Kummer et al. pour $\text{Na}_2\text{CuCrF}_7$ (2.18) ont été choisies comme données de départ. L'affinement converge rapidement vers une valeur de $R=0,026$ ($R_w=0,017$) pour 831 réflexions, avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Le tableau II présente les résultats pour les neuf positions indépendantes. Les distances et les angles de liaison caractéristiques sont rassemblés dans le tableau III.

I-2-2- Description de la structure

La figure 6 représente une vue stéréographique de la structure de $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$, montrant l'agencement des polyèdres dans la maille.

La caractéristique essentielle apparaissant dans ce composé est l'abaissement de symétrie par rapport à la wébérite prototype. Un tel résultat, inusuel en l'absence d'ion Jahn-Teller, peut être corrélé à la valeur du rapport $r(\text{M}^{2+})/r(\text{M}^{3+})$ des rayons ioniques : alors que pour les wébérites orthorhombiques étudiées précédemment ce rapport est supérieur à 1, il est plus faible dans le cas présent : $r(\text{Ni}^{2+})/r(\text{In}^{3+}) \approx 0,86$ (2.23). Il en résulte une distance intr chaîne Ni-Ni de 3,678 Å alors qu'elle est égale à 3,617 Å pour $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ par exemple (2.21). La distance moyenne Ni-F (tableau III) est en revanche du même ordre de grandeur que celle obtenue pour d'autres wébérites de nickel.

La taille importante de l'indium trivalent perturbe l'environnement octaédrique du nickel par l'intermédiaire des atomes pontants F5 et F6 (Fig.7) : l'atome de fluor F1 qui relie deux octaèdres de nickel voisins se rapproche alors du polyèdre de l'indium. Ce cation adopte ainsi une coordinence [6+1] originale. La distance In-F1, bien que relativement élevée (2,730 Å) est bien plus courte que les distances $\text{M}^{\text{III}}\text{-F1}$ généralement rencontrées dans les autres wébérites ($\text{M}^{\text{III}}\text{-F1} > 3$ Å). Une telle particularité résulte d'un basculement différent des octaèdres à l'intérieur des chaînes en $z=0$ et $z=1/2$. La figure 7 permet de comparer le mode d'association des octaèdres dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ à celui de $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ (2.24).

L'atome Na1 possède une coordinence huit, comme dans les autres wébérites orthorhombiques et trigonales. Deux distances ($\text{Na1-F3} = 2,349$ Å) sont plus courtes que la somme des rayons ioniques ($d_{\text{Na-F}} = 2,51$ Å pour Na^+ en coordinence [8]) (2.23). Elles sont cependant supérieures à certaines valeurs observées dans des environnements de type bipyramide hexagonale : de tels polyèdres font apparaître en effet des distances Na-F axiales égales à 2,111 Å et à 2,124 Å respectivement dans

TABLEAU II - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na1	4b	0	0	0,5	0,022(1)	0,026(1)	0,044(1)	0,002(1)	0,003(1)	-0,004(1)
Na2	4c	0,25	0,2323(2)	0,2475(2)	0,0215(6)	0,0243(8)	0,018(1)	0,0022(8)	0	0
Ni	4a	0	0	0	0,0074(2)	0,0100(2)	0,0110(3)	-0,0003(2)	-0,0009(2)	-0,0011(2)
In	4c	0,25	0,23484(3)	0,76607(4)	0,0097(1)	0,0147(2)	0,0145(2)	-0,0026(1)	0	0
F1	4c	0,25	0,0575(3)	0,0350(4)	0,007(1)	0,040(2)	0,056(2)	-0,027(2)	0	0
F3	4c	0,25	0,3415(2)	-0,0050(3)	0,028(1)	0,019(1)	0,013(1)	-0,001(1)	0	0
F4	4c	0,25	0,1404(2)	0,5227(3)	0,023(1)	0,023(1)	0,017(1)	-0,004(1)	0	0
F5	8d	-0,0556(2)	0,1299(2)	0,1880(3)	0,019(1)	0,022(1)	0,027(1)	-0,0114(8)	-0,0036(8)	0,0015(7)
F6	8d	0,0063(2)	0,1323(2)	0,8053(3)	0,021(1)	0,021(1)	0,023(1)	0,0090(8)	-0,0016(8)	-0,0038(7)

Tableau III - Distances interatomiques et angles de liaison pour Na₂NiInF₇.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>					
Ni-F1	2x	1,951(1)	In-F4	2,047(3)	
Ni-F5	2x	1,992(2)	In-F3	2,075(3)	
Ni-F6	2x	2,004(2)	In-F6	2x	2,085(2)
			In-F5	2x	2,103(2)
		<Ni-F> 1,983		<In-F>	2,083
			In-F1		2,730(3)
Na1-F3	2x	2,349(2)	Na2-F4		2,211(3)
Na1-F4	2x	2,461(2)	Na2-F3		2,277(3)
Na1-F6	2x	2,673(2)	Na2-F6	2x	2,388(2)
Na1-F5	2x	2,734(2)	Na2-F1		2,412(2)
		<Na1-F> 2,554	Na2-F5	2x	2,524(2)
				<Na2-F>	2,389
<u>Angles de liaison (°)</u>					
F1-Ni-F6		82,5/97,5(1)	F1-In-F3		109,8(1)
F1-Ni-F5		83,8/96,2(1)	F1-In-F4		74,9(1)
F5-Ni-F6		86,3/93,7(1)	F1-In-F6		63,8(1)
			F1-In-F5		131,2(1)
			F3-In-F4		175,4(1)
			F3-In-F6		83,5(1)
			F3-In-F5		93,8(1)
Ni-F1-Ni		141,1(2)	F4-In-F6		98,9(1)
Ni-F6-In		117,8(1)	F4-In-F5		82,8(1)
Ni-F5-In		142,4(1)	F6-In-F6		116,9(1)
			F5-In-F6		78,1/164,2(1)
			F5-In-F5		86,7(1)

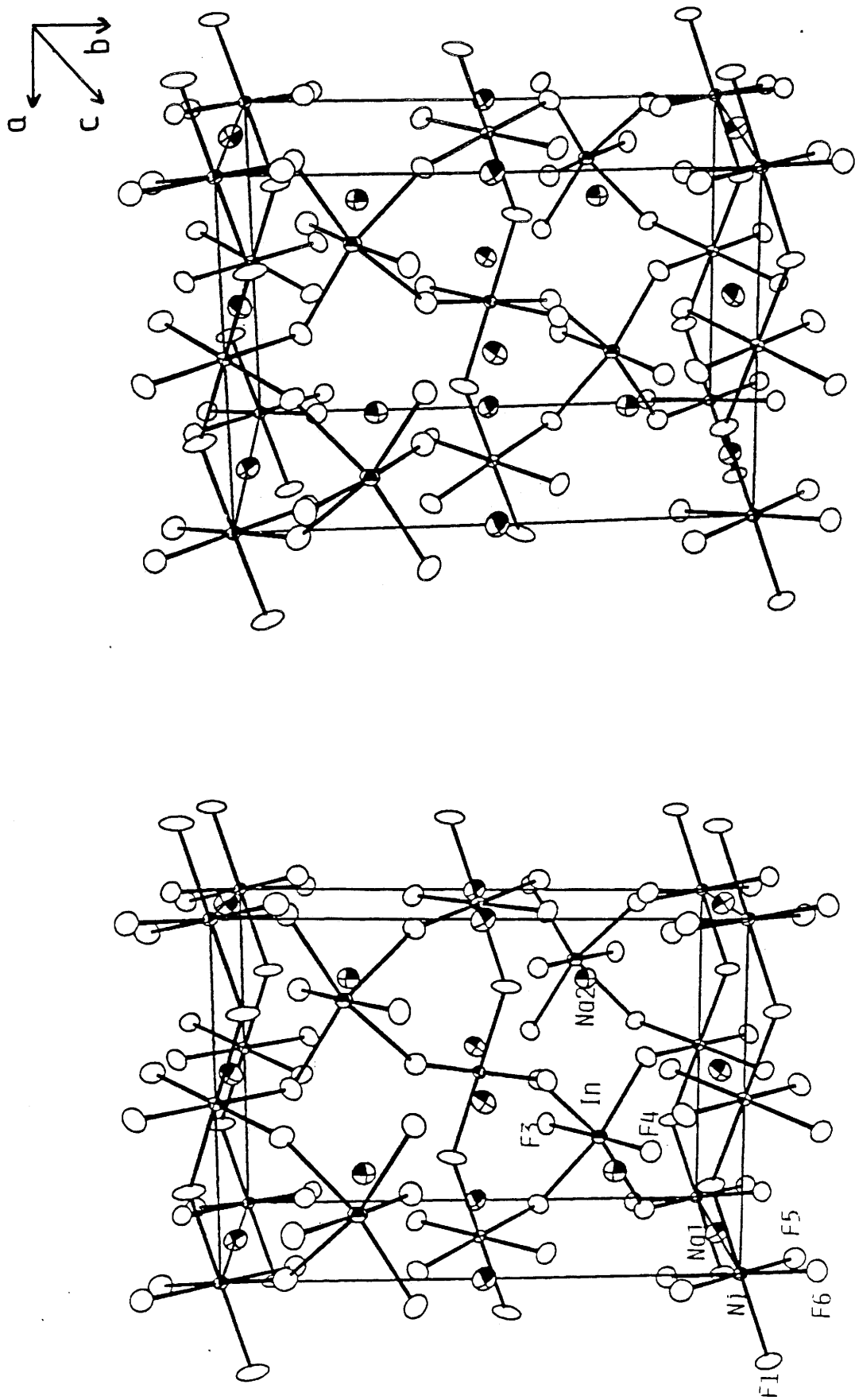


Fig.6 - Vue stéréographique de la structure de Na₂NiInF₇, montrant l'agencement des polyèdres dans la maille [ORTEP(2.22)].

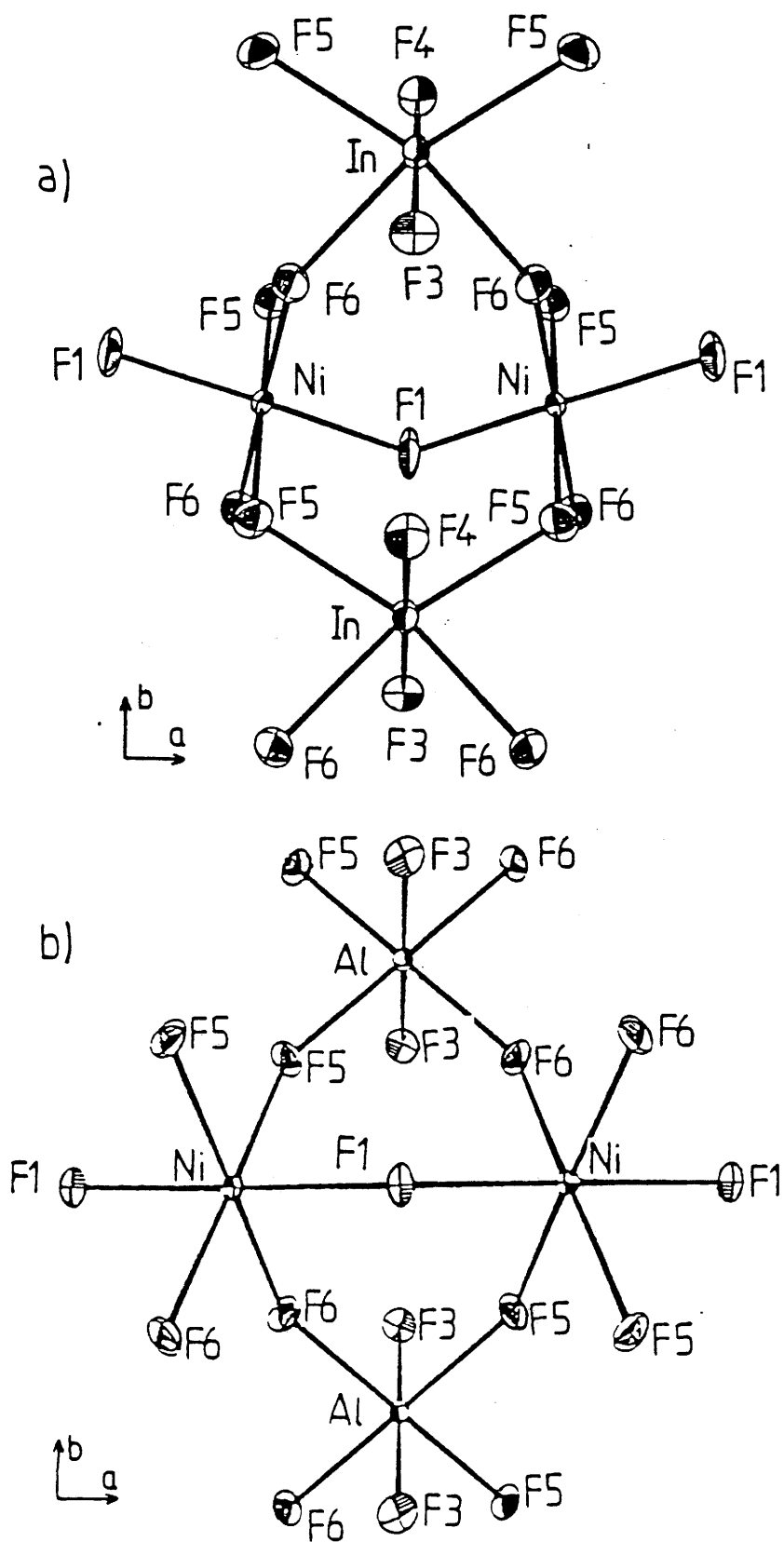


Fig.7 - Comparaison du mode d'association des octaèdres $(NiF_6)^{4-}$ et $(M^{III}F_6)^{3-}$ dans Na_2NiInF_7 (a) et Na_2NiAlF_7 (b).

$\text{Na}_2\text{MnCrF}_7$ (2.17) et $\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$ (2.16) de symétrie trigonale; il en est de même pour le composé orthorhombique $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$ dans lequel cette même distance axiale n'atteint que 2,215 Å (2.21). L'écart maximal entre ces huit distances est en fait beaucoup plus faible dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ que dans les cas précédents : le polyèdre entourant l'atome Na1 peut donc être considéré comme un prisme distordu (Fig.8).

En revanche, la distance moyenne Na2-F est considérablement plus courte que la précédente, avec deux valeurs relativement faibles : $\text{Na2-F3} = 2,277$ Å et $\text{Na2-F4} = 2,211$ Å. Le polyèdre entourant l'atome Na2 peut ainsi être décrit comme une bipyramide pentagonale (Fig.8). Une telle coordinence sept du sodium différencie ainsi $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ de toutes les wébérites précédemment isolées. Contrairement à la wébérite prototype, $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ n'appartient plus au mode I, mais l'agencement général du réseau orthorhombique est conservé : les chaînes $[\text{NiF}_5]_n^{3n-}$ sont constituées d'octaèdres $(\text{NiF}_6)^{4-}$ connectés par les sommets en position trans, parallèlement à la direction [100] (Fig.9).

I-2-3- Etude magnétique

Les mesures magnétiques effectuées sur poudre ont été réalisées à l'aide d'une balance de Faraday dans la gamme de température 4-300K et d'un magnétomètre de type SQUID pour l'étude jusqu'à 2K.

Une dépendance linéaire de l'inverse de la susceptibilité molaire avec la température est observée de 300 à environ 100K (Fig.10). La constante de Curie molaire $C_M = 1,20$ est très proche des valeurs obtenues pour d'autres wébérites de nickel comme $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ (2.11) ou $\text{Ag}_2\text{NiInF}_7$ (2.26). Pour des températures inférieures à 100K, la déviation de la courbe par rapport à la droite de Curie-Weiss indique un comportement magnétique de basse dimensionalité.

La figure 10 permet de comparer le comportement magnétique de $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ et de $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$. Le tableau IV rassemble leurs caractéristiques magnétiques ainsi que celles de $\text{Ag}_2\text{NiInF}_7$. L'intégrale d'échange intr chaîne a été calculée à partir de l'hamiltonien isotrope d'Heisenberg pour une chaîne de spins $S=1$: la valeur estimée est $J/k = -24 \pm 2\text{K}$ pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ et $J/k = -11 \pm 2\text{K}$ pour $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$.

A plus basse température apparaît un ordre tridimensionnel. La température d'ordre antiferromagnétique a été déterminée à partir de la courbe $\sigma_0 = f(T)$ (Fig.10). La valeur plus faible obtenue pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ par rapport à celles observées soit pour $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$, soit également pour $\text{Na}_2\text{FeAlF}_7$ ($T_N = 19\text{K}$) (2.11) est vraisemblablement due à la présence du cation In^{3+} de plus grande taille qui accroît la distance entre deux chaînes, réduisant ainsi les interactions magnétiques interchaînes.

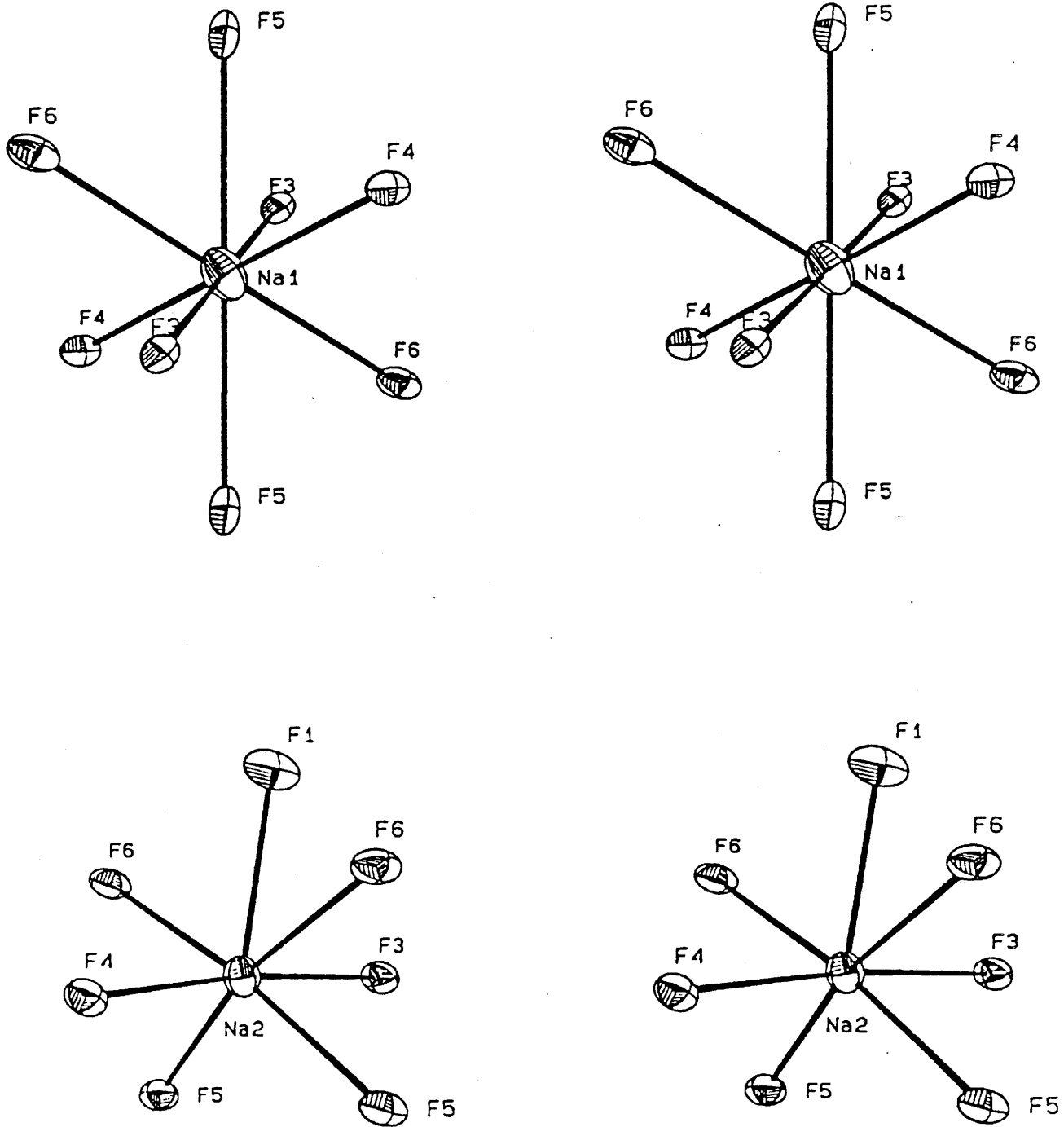


Fig.8 - Vue stéréographique des polyèdres distordus entourant les atomes Na1 et Na2 dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$.

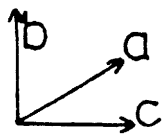
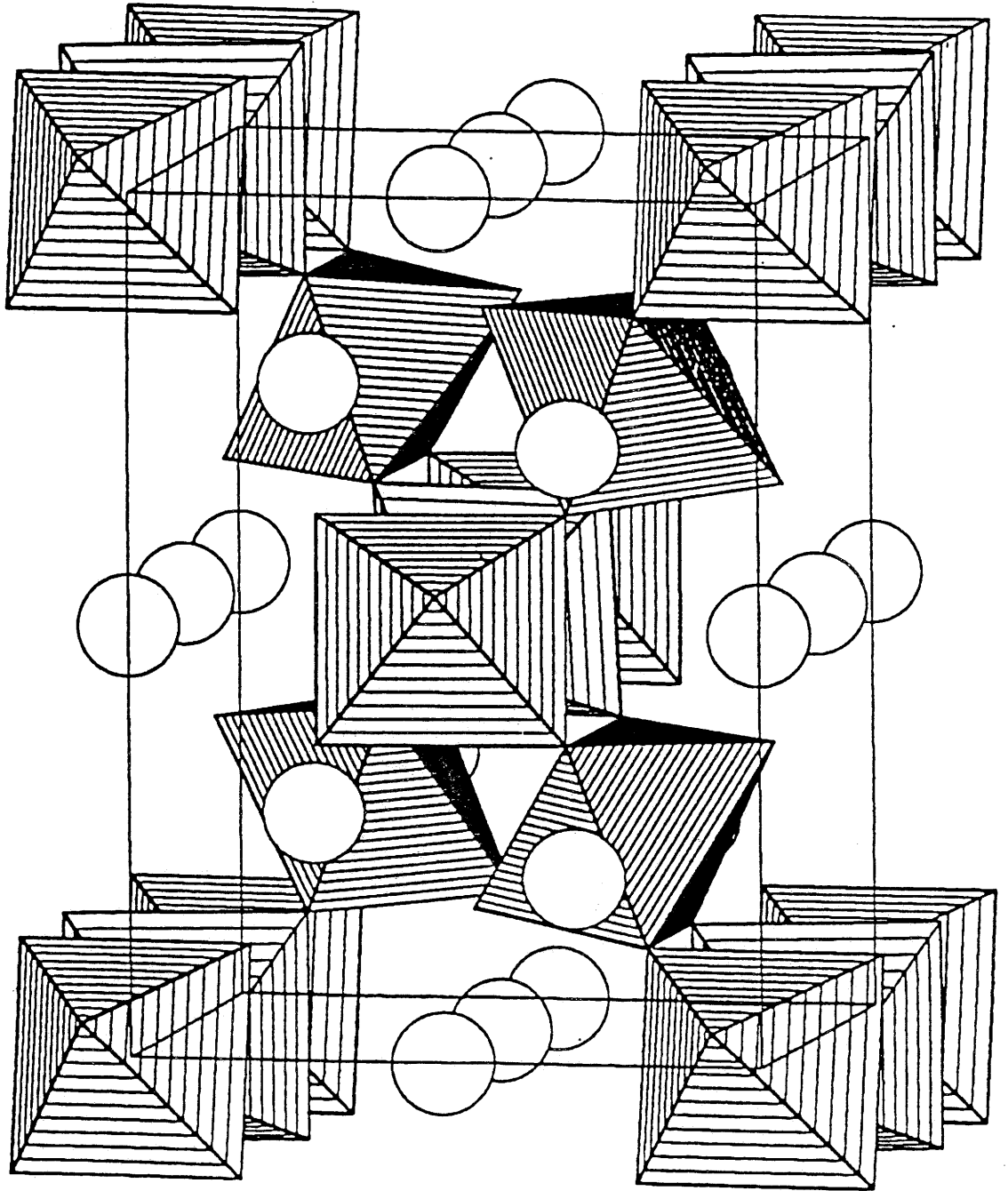


Fig.9 -Vue en perspective de $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ montrant les chaînes $[\text{NiF}_5]_n^{3n-}$. Les octaèdres $(\text{InF}_6)^{3-}$ comportent plus de hachures que les octaèdres $(\text{NiF}_6)^{4-}$ [Programme STRUPLO (2.25)].

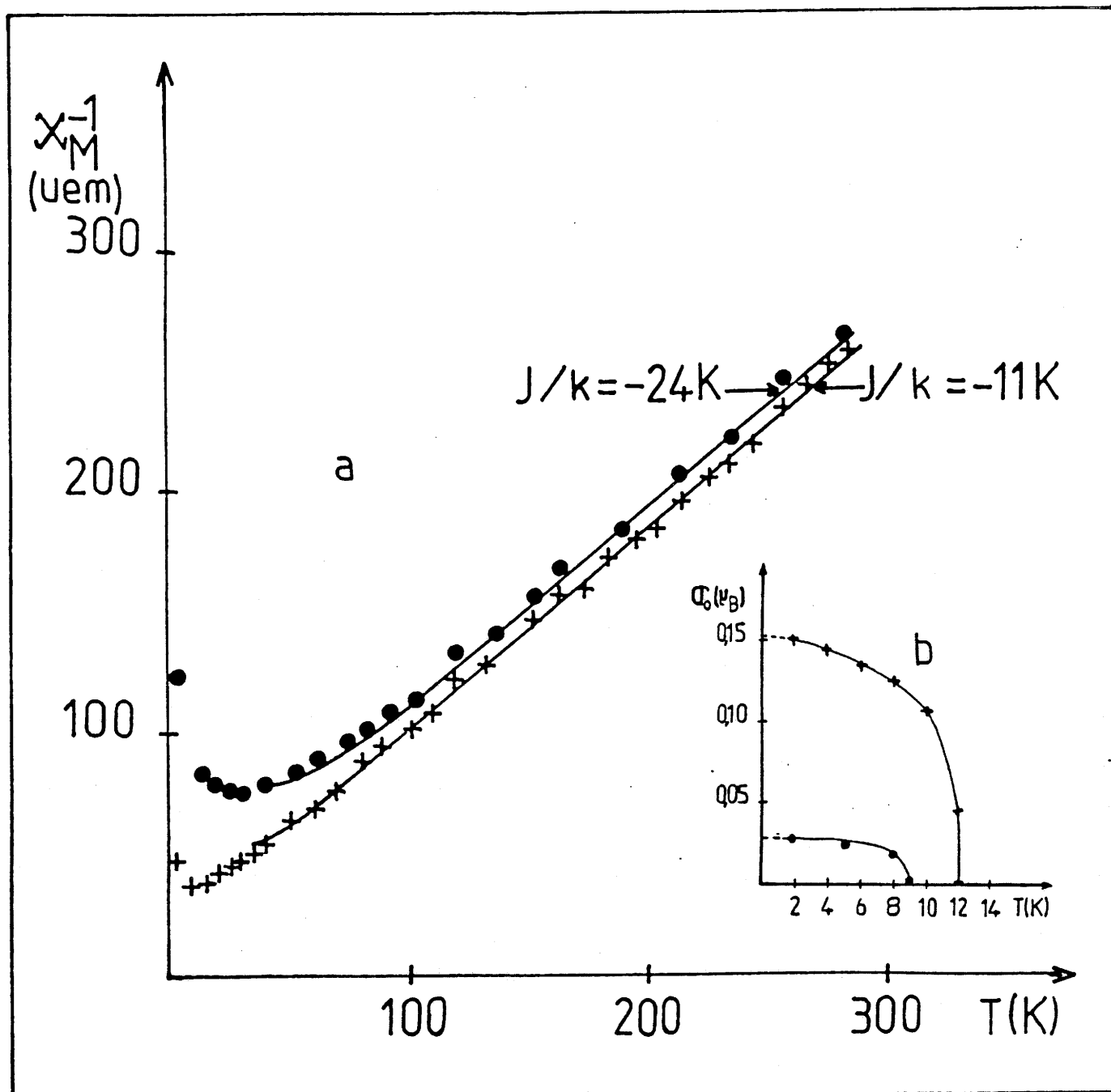


Fig.10 - a) Variation thermique des susceptibilités molaires réciproques des phases $\text{Na}_2\text{NiM}^{\text{III}}\text{F}_7$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al, In}$)

- $\bullet\bullet$ points expérimentaux pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$.
- $++$ points expérimentaux pour $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$.
- courbes calculées avec $J/k = -24\text{K}$ pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ et $J/k = -11\text{K}$ pour $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$.

b) Variation de l'aimantation à champ nul en fonction de la température pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ (\bullet) et $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ ($+$).

Tableau IV - Caractéristiques magnétiques de Na₂NiInF₇, Na₂NiAlF₇ et Ag₂NiInF₇.

	Domaine antiferromagnétique		Domaine paramagnétique				
	T _N (K)	σ ₀ (μ _B) 2K	C _M (th)	C _M (exp.)	θ _p (K)	J/k(K)	Réf.
Na ₂ NiInF ₇	9±2	0,027±0,003	1	1,20±0,05	-35±2	-24±2	*
Na ₂ NiAlF ₇	12±2	0,150±0,003	1	1,25±0,05	-20±2	-11±2	*
Ag ₂ NiInF ₇	18±1	0,028±0,005	1	1,19±0,05	-29±2	-	2.26

* Ce travail

Les variations de l'aimantation à champ nul pour Na₂NiInF₇ et Na₂NiAlF₇ ont été obtenues par extrapolation à $H = 0$ des courbes $\sigma = f(H)$. Cette faible composante ferromagnétique atteint 0,027 μ_B à 2K pour Na₂NiInF₇ : un tel comportement peut être corrélé à un antiferromagnétisme canté, comme cela a été précédemment établi pour Na₂NiAlF₇ (2.27).

I-3- LA PHASE Na₂CuInF₇

Cette phase a été synthétisée à l'état solide à partir d'un mélange des fluorures binaires en proportions stoechiométriques. La réaction est effectuée en tube de platine, scellé sous argon sec, pendant 15 heures à 600°C. Plusieurs recuits dans les mêmes conditions sont nécessaires pour obtenir une phase pure. Tous les traitements thermiques sont suivis de trempe.

Des monocristaux ont été isolés après fusion à 700°C d'environ 15 g de poudre de Na₂CuInF₇, suivie d'un refroidissement de 3°C/h jusqu'à la température ambiante. Ils sont de forme irrégulière.

L'examen des clichés de Weissenberg et de précession révèle une symétrie orthorhombique : les extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe d'espace Pmnb, comme pour Na₂NiInF₇.

Les paramètres de maille sont affinés à partir de 25 réflexions du spectre de poudre par la méthode des moindres carrés. L'indexation du spectre est donnée en an -

nexe dans le tableau A-I-2. Les intensités, enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius CAD-4, sont corrigées des effets de Lorentz - polarisation et d'absorption.

Le tableau V résume les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'acquisition des données.

TABLEAU V - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour Na₂CuInF₇.

<u>Données cristallographiques</u>	
Symétrie	orthorhombique
Conditions d'existence	h0l:h+1=2n; hk0:k=2n
Groupe d'espace	Pmnb, Z=4
Paramètres de maille	a=7,318(1)Å b=10,602(2)Å c=7,712(1)Å V=598,3Å ³ ρ _{calc.} =3,97g/cm ³
<u>Conditions d'acquisition des données</u>	
Taille du cristal	0,065x0,194x0,216 mm ³
Radiation	Mo Kα
Gamme de balayage (°)	4 < 2θ < 80
Mode de balayage	mode ω
Angle de balayage (°)	1,2+0,35 tgθ
Gamme de mesures	-13 < h < 13 -19 < k < 19 -13 < l < 13
Réflexions mesurées	13375
symétrie indépendante	1929
utilisées pour l'affinement	1917
[F ₀ > 2σ(F ₀)]	
Coefficient d'absorption	μ=72,2 cm ⁻¹
Coefficient d'extinction	ε=25,7x10 ⁻⁸

I-3-1- Détermination structurale

Le traitement des intensités et les affinements sont réalisés en utilisant le même processus que pour Na₂NiInF₇.

Les positions atomiques de Na₂CuCrF₇ (2.18) sont également choisies comme paramètres de départ pour la détermination de la structure. L'application de facteurs d'agitation thermique anisotrope conduit aux facteurs de reliabilité R=0,034 et R_w=0,025 pour 1917 réflexions. Le tableau VI rassemble les coordonnées atomiques

Tableau VI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	Site	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	4b	0	0	0,5	0,027(1)	0,034(1)	0,037(1)	-0,0155(8)	0,0034(8)	-0,0120(8)
Na2	4c	0,25	0,2378(1)	0,2181(2)	0,0218(7)	0,0262(8)	0,0171(7)	0,0048(6)	0	0
Cu	4a	0	0	0	0,0062(2)	0,0078(1)	0,0115(2)	-0,0013(1)	0,0010(1)	-0,0003(1)
In	4c	0,25	0,23215(2)	0,72653(3)	0,0090(1)	0,0089(1)	0,0121(1)	0,0001(1)	0	0
F1	4c	0,25	0,0368(2)	0,0434(3)	0,008(1)	0,036(2)	0,045(2)	-0,022(1)	0	0
F3	4c	0,25	0,3314(2)	0,9561(3)	0,031(1)	0,019(1)	0,014(1)	-0,0026(8)	0	0
F4	4c	0,25	0,1429(2)	0,4843(3)	0,023(1)	0,021(1)	0,014(1)	-0,0032(8)	0	0
F5	8d	-0,0481(2)	0,1409(1)	0,1499(2)	0,0162(7)	0,0186(7)	0,038(1)	-0,0138(7)	0,0038(7)	-0,0028(6)
F6	8d	0,0205(2)	0,1219(1)	0,7680(2)	0,0196(7)	0,0190(7)	0,0211(7)	0,066(6)	0,0001(6)	-0,0070(5)

et les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les distances et angles de liaison sont donnés dans le tableau VII.

I-3-2- Description de la structure

La vue en perspective de la structure est représentée à la figure 11 : elle met en évidence les chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3-}$, constituées d'octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ liés par les sommets en position trans. Comme dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$, ces chaînes sont parallèles à la direction [100]; cependant un basculement différent des octaèdres à l'intérieur des chaînes en $z=0$ et $z=1/2$ entraîne un abaissement de symétrie par rapport à la wébérite prototype.

Au sein des octaèdres $(\text{InF}_6)^{3-}$ les distances In-F sont usuelles (2,060 à 2,094 Å) et du même ordre de grandeur que celles observées dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$. En revanche la distance In-F1, correspondant à l'atome de fluor le plus proche de ces polyèdres $(\text{InF}_6)^{3-}$, permet de différencier nettement les deux wébérites d'indium : alors qu'elle est égale à 2,730 Å dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ (ce qui a conduit à envisager une coordinence [6+1]), elle est beaucoup plus longue dans $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ ($d_{\text{In-F1}} = 3,203$ Å). La disparition du mode I est en conséquence vraisemblablement due ici à l'effet Jahn-Teller. L'élongation des octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ se produit dans une direction perpendiculaire à celle des chaînes (Fig.12) : le rapport distance axiale/distance équatoriale moyenne est égal à 1,157. Malgré des longueurs de liaison In-F homogènes, la présence de Cu^{2+} perturbe l'environnement de l'indium, ce qui se traduit par une disparité relativement importante des angles F-In-F (tableau VII) : la même caractéristique avait d'ailleurs été précédemment observée pour le composé isotype $\text{Na}_2\text{CuCrF}_7$ (2.18).

Les deux polyèdres de sodium diffèrent sensiblement puisque Na1 et Na2 présentent respectivement une coordinence huit et sept. Comme dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$, le sodium Na2 adopte un environnement particulier qui peut être décrit comme une bipyramide pentagonale comportant deux distances Na-F courtes (2,251 et 2,286 Å). En revanche le polyèdre NaF_8 entourant l'atome Na1 ne présente pas les mêmes caractéristiques dans les deux wébérites d'indium : dans $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ en effet deux distances (Na1-F5 = 3,106 Å) sont beaucoup plus longues que les six autres et s'écartent considérablement de la somme des rayons ioniques ($d = 2,51$ Å pour Na^+ en coordinence [8]) (2.23). Il paraît donc plus approprié de prendre en compte ici une coordinence [6+2].

I-3-3- Etude magnétique

Les études magnétiques sur poudre ont été réalisées à l'aide d'une balance de Faraday de 4 à 300 K et d'un magnétomètre de type SQUID jusqu'à 2K.

Tableau VII - Distances interatomiques et angles de liaison pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>					
Cu-F1	2x	1,900(1)	In-F3	2,060(2)	
Cu-F5	2x	1,922(2)	In-F4	2,094(2)	
Cu-F6	2x	2,212(2)	In-F5	2x 2,084(2)	
			In-F6	2x 2,071(2)	
	<Cu-F>	2,012(2)		<In-F>	2,078
			In-F1	3,203(3)	
Na1-F4	2x	2,379(1)	Na2-F3	2,251(3)	
Na1-F6	2x	2,442(2)	Na2-F4	2,286(3)	
Na1-F3	2x	2,580(2)	Na2-F5	2x 2,468(2)	
Na1-F5	2x	3,106(2)	Na2-F6	2x 2,506(2)	
			Na2-F1	2,521(3)	
	<Na1-F>	2,627		<Na2-F>	2,429
<u>Angles de liaison (°)</u>					
F1-Cu-F5		84,9/95,1(1)	F3-In-F4	176,1(1)	
F1-Cu-F6		87,6/92,5(1)	F3-In-F5	85,1(1)	
F5-Cu-F6		87,4/92,6(1)	F3-In-F6	99,0(1)	
			F4-In-F5	92,2(1)	
			F4-In-F6	83,3(1)	
Cu-F1-Cu		148,6(2)	F5-In-F5	90,3(1)	
Cu-F5-In		143,4(1)	F5-In-F6	80,4/169,5(1)	
Cu-F6-In		120,4(1)	F6-In-F6	108,4(1)	

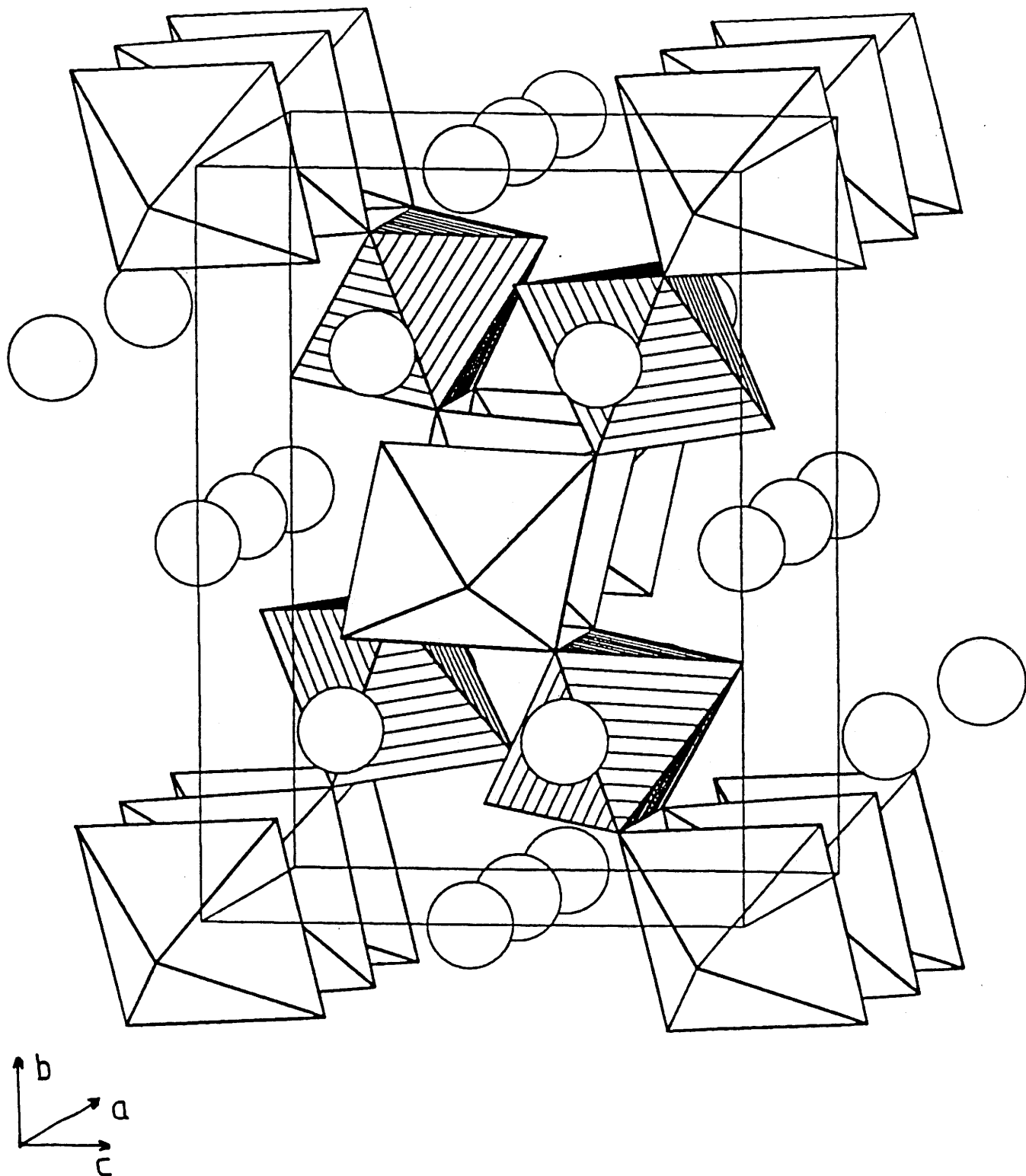


Fig.11 - Vue en perspective de $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ montrant les chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3-}$. Les octaèdres $(\text{InF}_6)^{3-}$ sont hachurés; les octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ sont blancs [STRUPLO (2.25)].

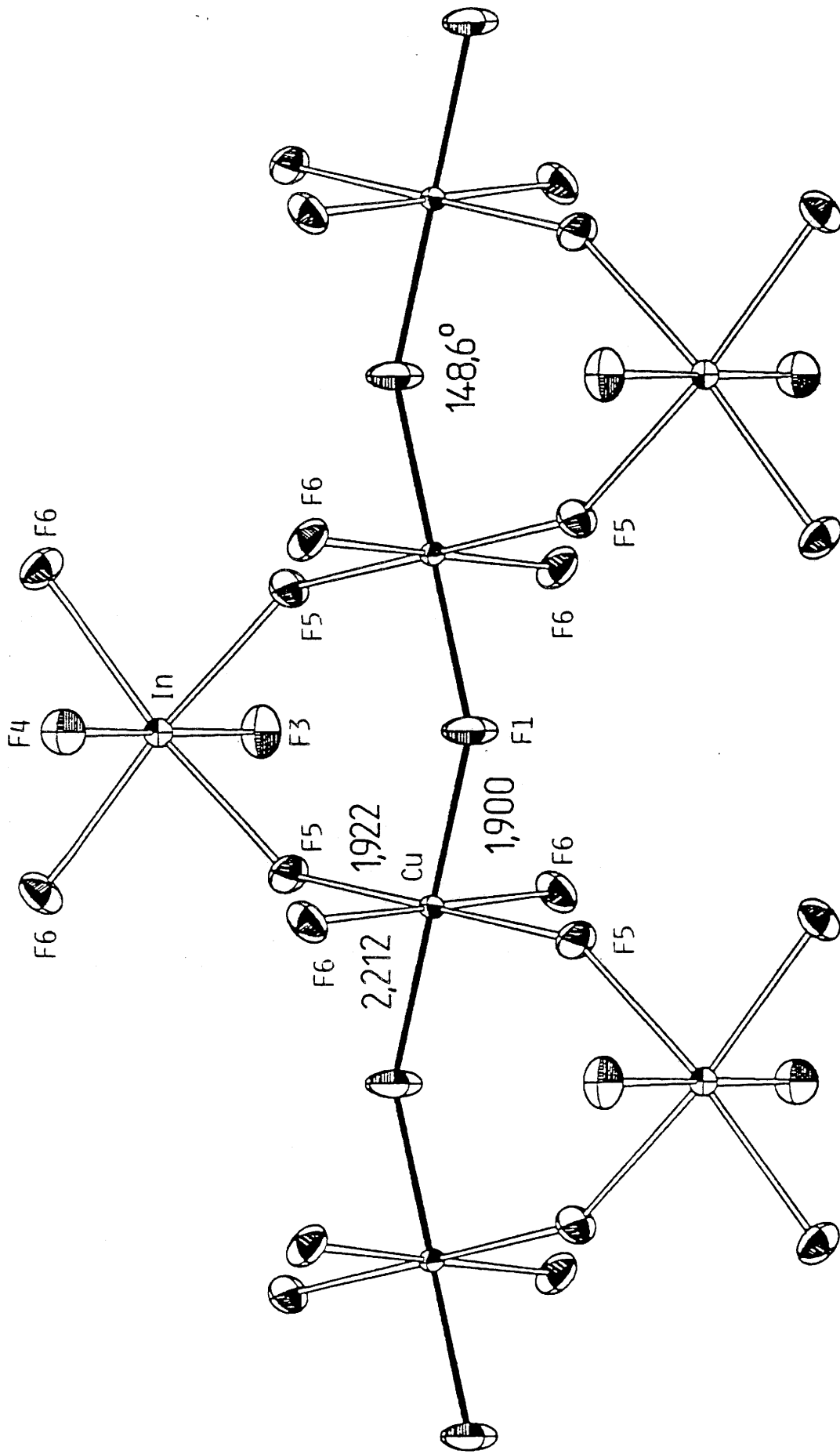


Fig.12 - Projection des chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3-}$ selon $[001]$ dans $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$.

La figure 13 représente la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque. L'allure de la courbe montre qu'aucun ordre magnétique tridimensionnel ne peut être détecté jusqu'à 2K. La valeur extrapolée particulièrement élevée de la température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -400 \pm 10K$) caractérise de très fortes interactions antiferromagnétiques intrachânes. Le moment effectif déduit des mesures effectuées au-dessus de 150K est égal à $1,60 \mu_B$ ($\mu_{calc.} = 1,73 \mu_B$ pour Cu^{2+} spin seul).

En supposant pour le composé un comportement magnétique monodimensionnel, des calculs ont été conduits sur la base des relations proposées par Bonner et Fisher (2.28, 2.29) pour des chaînes infinies de type Heisenberg avec $S = 1/2$. Cependant afin de tenir compte du fait que les mesures ont été effectuées sur poudre et que les chaînes ont donc une longueur finie (nombre pair ou impair d'ions), nous avons rajouté un terme correctif supplémentaire dans l'affinement : celui-ci a été introduit sous forme d'une contribution paramagnétique de spin $S=1/2$. Les résultats de l'affinement conduisent à une valeur de $J/k = -120 K$, ce qui traduit de fortes interactions antiferromagnétiques au sein des chaînes : Un tel résultat est à corrélérer à la valeur élevée de θ_p observée ($\theta_p = -400K$). La contribution des chaînes à nombre impair d'ions, est d'autant plus importante à basse température que l'interaction d'échange antiferromagnétique est élevée. Dans ces conditions le meilleur paramétrage de la courbe est obtenu pour 12,5% de contribution paramagnétique.

Une étude par diffraction de neutrons réalisée sur Na_2CuInF_7 n'a pas permis par ailleurs d'obtenir de meilleures informations sur son comportement magnétique : en particulier aucun ordre tridimensionnel n'a pu être mis en évidence jusqu'à 2K. Les limites de cette technique pourraient dans ce cas être corrélées au faible nombre d'électrons célibataires présents dans ce composé de Cu^{2+} , comme cela a déjà été suggéré par d'autres auteurs (2.30).

I-4- LA PHASE Na_2CuGaF_7

Comme les autres phases homologues, elle a été synthétisée par réaction à l'état solide pendant 15 heures à $600^\circ C$ en tube scellé de platine. Plusieurs recuits sont nécessaires pour obtenir une phase pure. Le traitement thermique est suivi d'une trempe.

Des cristaux ont été obtenus après fusion à $750^\circ C$ d'environ 15 g de poudre de Na_2CuGaF_7 , suivie d'un refroidissement de $3^\circ C/h$ jusqu'à la température ambiante. Des monocristaux de forme irrégulière ont été isolés.

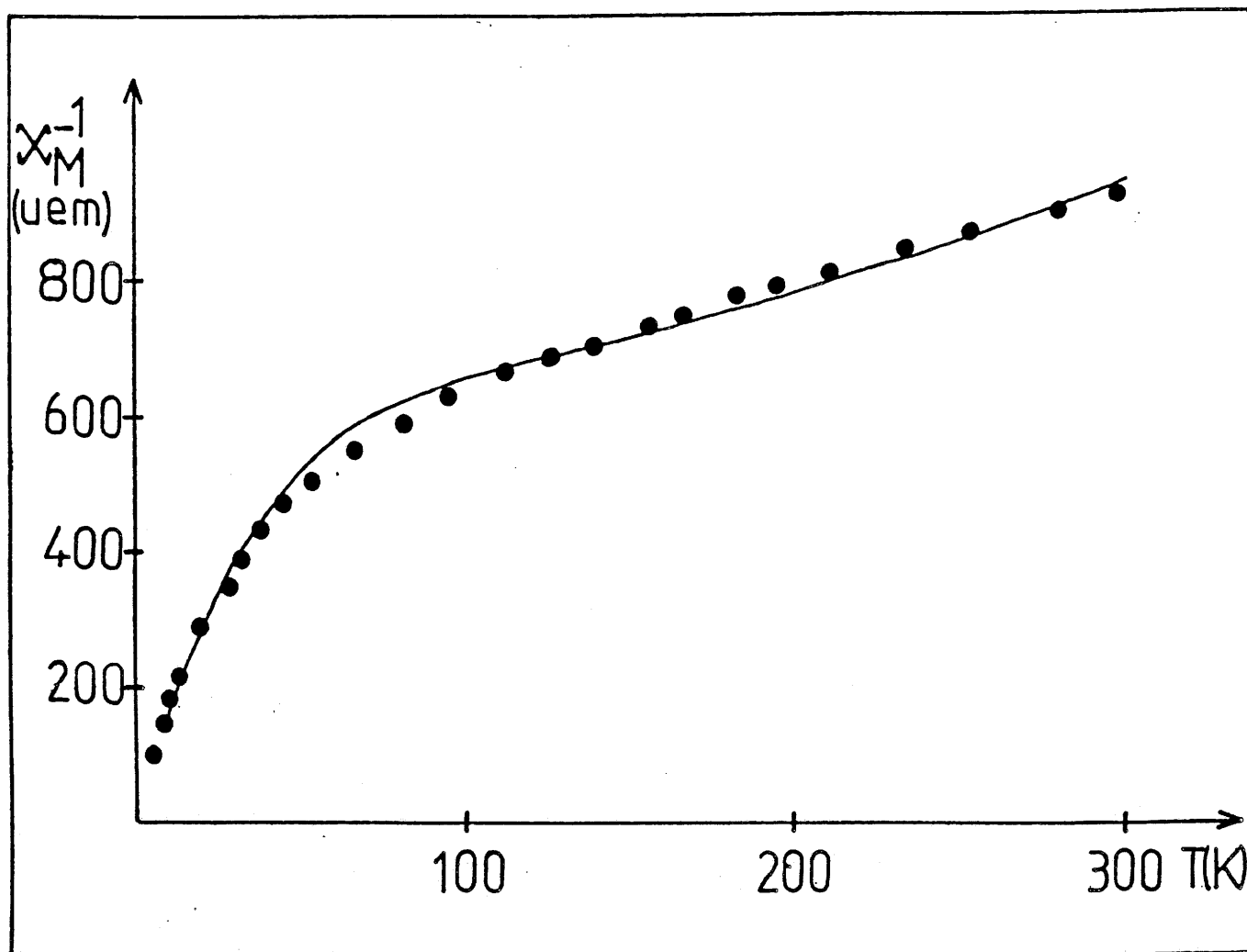


Fig.13 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$.

• • points expérimentaux

— courbe calculée en tenant compte de la longueur finie des chaînes.

L'examen des clichés de Weissenberg et de précession fait apparaître une symétrie monoclinique : les extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe d'espace C2/c.

Les paramètres de maille sont affinés à partir de 23 réflexions du spectre de poudre par la méthode des moindres carrés. L'indexation du spectre est donnée en annexe dans le tableau A-I-3. Les intensités enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius CAD-4 sont corrigées des effets de Lorentz - polarisation et d'absorption.

Le tableau VIII résume les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'acquisition des données.

TABLEAU VIII - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour Na₂CuGaF₇.

<u>Données cristallographiques</u>	
Symétrie	monoclinique
Conditions d'existence	hkl: $h+k=2n$; h0l: $l=2n$
Groupe d'espace	C2/c, Z=8
Paramètres de maille	a = 12,325(5)Å b = 7,318(1)Å c = 12,780(5)Å β = 109,29(2)° V = 1087,8Å ³ ρ _{calc.} = 3,81g/cm ³
<u>Conditions d'acquisition des données</u>	
Taille du cristal	0,05 x 0,1 x 0,225mm ³
Radiation	Mo Kα
Gamme de balayage (°)	2 < 2θ < 60
Mode de balayage	mode ω
Angle de balayage (°)	0,8 + 0,35 tgθ
Gamme de mesures	- 17 < h < 17 0 < k < 10 - 18 < l < 18
Réflexions: mesurées	2519
symétrie indépendante	1438
utilisées pour l'affinement	1175
[F ₀ > 4σ (F ₀)]	
Coefficient d'absorption	μ = 88,1 cm ⁻¹
Coefficient d'extinction	ε = 12,8x10 ⁻⁸ .

I-4-1- Détermination structurale

Un processus identique à celui utilisé pour les phases précédentes est suivi pour le traitement des intensités et les affinements.

Les positions atomiques de $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$ (2.20) sont choisies comme données de départ pour la résolution de la structure de $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$, en raison de l'isotypie des deux phases. L'affinement conduit aux facteurs de reliabilité $R = 0,043$ ($R_w = 0,035$) pour 1175 réflexions, avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Le tableau IX rassemble les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les distances et angles de liaison sont donnés dans le tableau X.

I-4-2- Description de la structure

Une vue en perspective de la structure de $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ est représentée à la figure 14.

Les ions Ga^{3+} sont en site octaédrique : les distances Ga-F correspondent aux valeurs attendues pour cette coordinence (2.23). Ces octaèdres relient entre elles les chaînes constituées d'octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ associés par les sommets opposés : mais contrairement à $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$ et $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$, deux modes de connexion entre chaînes sont observés puisque les ligands terminaux du gallium Ga1 sont en position trans tandis que ceux de Ga2 sont en position cis. Dans ce dernier cas, les 2 liaisons correspondantes, $\text{Ga2-F6} = 1,865 \text{ \AA}$, sont beaucoup plus courtes que les autres ($\langle \text{Ga-F} \rangle$ dans l'octaèdre = $1,881 \text{ \AA}$). En revanche, aucun écart significatif n'est observé pour le second octaèdre de gallium : les longueurs des liaisons terminales en position trans, Ga1-F1 , sont en effet du même ordre de grandeur que celles des liaisons pontantes, alors qu'elles étaient plus longues dans la phase isotype $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$ (2.20).

L'orientation des chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3n-}$ permet de différencier nettement $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ de $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ et des autres wébérites orthorhombiques pour lesquelles ces directions sont parallèles à l'axe \vec{a} de la maille. Dans la wébérite de gallium, ces chaînes sont orientées dans deux directions, alternativement suivant $[\bar{1}10]$ en $z=0$ et suivant $[110]$ en $z=1/2$; l'angle entre ces deux directions est d'environ 60° . La figure 15 représente une projection de ces chaînes selon $[110]$: l'angle Cu-F5-Cu à l'intérieur de la chaîne est égal à $135,7^\circ$.

L'effet Jahn-Teller entraîne une distorsion de l'environnement du cuivre. Les octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ présentent ici, comme dans $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$, une déformation perpendiculairement à la direction de la chaîne, mais l'axe d'élongation possède alternativement des orientations différentes : les distances longues correspondant aux positions trans ($\text{Cu1-F2} = 2,162 \text{ \AA}$ et $\text{Cu2-F3} = 2,100 \text{ \AA}$) sont beaucoup plus grandes que les distances équatoriales ($\langle \text{Cu1-F} \rangle = 1,922 \text{ \AA}$ et $\langle \text{Cu2-F} \rangle = 1,940 \text{ \AA}$

Tableau IX - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour Na₂CuGaF₇.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Na1	4b	0	0,5	0	0,031(3)	0,076(4)	0,025(3)	0,020(3)	0,008(2)	0,010(3)
Na2	4e	0	0,7322(8)	0,25	0,039(3)	0,048(4)	0,064(4)	0	0,008(3)	0
Na3	8f	0,2474(3)	0,0331(4)	0,7553(3)	0,025(2)	0,025(2)	0,034(2)	-0,008(2)	0,009(2)	-0,003(1)
Cu1	4a	0	0	0	0,0055(6)	0,0106(0)	0,0125(6)	0,0007(6)	0,0020(5)	0,0003(6)
Cu2	4d	0,25	0,25	0,5	0,0052(5)	0,0099(5)	0,0088(5)	-0,0002(6)	0,0007(4)	-0,0007(6)
Ga1	4c	0,25	0,25	0	0,0087(5)	0,0091(5)	0,0131(5)	-0,0007(6)	0,0036(4)	-0,0012(6)
Ga2	4e	0	0,2569(2)	0,25	0,0071(5)	0,0159(5)	0,0081(5)	0	-0,0001(4)	0
F1	8f	0,2875(3)	0,2016(5)	0,1534(3)	0,023(2)	0,021(2)	0,020(2)	0,003(2)	0,009(2)	-0,001(2)
F2	8f	0,0458(4)	0,0697(6)	0,1736(4)	0,020(3)	0,036(3)	0,032(3)	-0,014(2)	0,008(2)	0,003(2)
F3	8f	0,2945(3)	0,0167(6)	0,9689(3)	0,019(2)	0,017(2)	0,029(2)	-0,002(2)	0,013(2)	0,002(2)
F4	8f	0,0931(3)	0,1873(5)	0,9675(3)	0,010(2)	0,023(2)	0,028(2)	0,002(2)	0,005(2)	-0,005(2)
F5	8f	0,1245(3)	0,1723(5)	0,5501(3)	0,015(2)	0,023(2)	0,023(2)	-0,003(2)	0,008(2)	-0,004(2)
F6	8f	0,4547(3)	0,0593(6)	0,8278(3)	0,017(2)	0,033(3)	0,016(3)	0,005(2)	0,004(2)	-0,003(2)
F7	8f	0,3444(3)	0,2437(6)	0,6548(3)	0,011(2)	0,036(2)	0,019(2)	0,005(2)	-0,002(2)	-0,002(2)

Tableau X - Distances interatomiques et angles de liaison pour Na₂CuGaF₇.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>					
Cu1-F4	2x	1,919(4)	Cu2-F7	2x	1,936(4)
Cu1-F5	2x	1,925(4)	Cu2-F5	2x	1,945(4)
Cu1-F2	2x	2,162(5)	Cu2-F3	2x	2,100(4)
< Cu1-F > 2,002			< Cu2-F > 1,994		
Ga1-F3	2x	1,876(4)	Ga2-F6	2x	1,865(4)
Ga1-F1	2x	1,894(4)	Ga2-F2	2x	1,874(4)
Ga1-F4	2x	1,895(4)	Ga2-F7	2x	1,902(4)
< Ga1-F > 1,889			< Ga2-F > 1,881		
Na1-F6	2x	2,129(4)	Na3-F1		2,287(5)
Na1-F3	2x	2,434(4)	Na3-F1'		2,393(5)
Na1-F4	2x	2,654(4)	Na3-F6		2,422(6)
Na1-F5	2x	2,804(4)	Na3-F2		2,470(6)
< Na1-F > 2,505			Na3-F7		2,524(5)
Na2-F6	2x	2,493(7)	Na3-F3		2,628(5)
Na2-F1	2x	2,510(5)	Na3-F5		2,731(5)
Na2-F4	2x	2,698(4)	Na3-F7'		2,835(6)
Na2-F2	2x	2,781(7)	< Na3-F > 2,536		
< Na2-F > 2,621					
<u>Angles de liaison (°)</u>					
F2-Cu1-F4		85,3/94,7(2)	F3-Cu2-F5		85,6/94,4(2)
F2-Cu1-F5		84,5/95,5(2)	F3-Cu2-F7		86,3/93,7(2)
F4-Cu1-F5		85,9/94,1(2)	F5-Cu2-F7		86,1/93,9(2)
Cu1-F5-Cu2		135,7(2)	Cu2-F3-Ga1		133,9(2)
Cu1-F4-Ga1		139,9(2)	Cu2-F7-Ga2		142,4(2)
Cu1-F2-Ga2		133,3(2)	F2-Ga2-F2'		86,1(2)
F1-Ga1-F3		86,5/93,5(2)	F2-Ga2-F6		93,2/179,1(2)
F1-Ga1-F4		86,3/93,7(2)	F2-Ga2-F7		85,3/94,5(2)
F3-Ga1-F4		85,3/94,7(2)	F6-Ga2-F6'		87,6(2)
			F6-Ga2-F7		85,8/94,4(2)
			F7-Ga2-F7'		179,8(2)

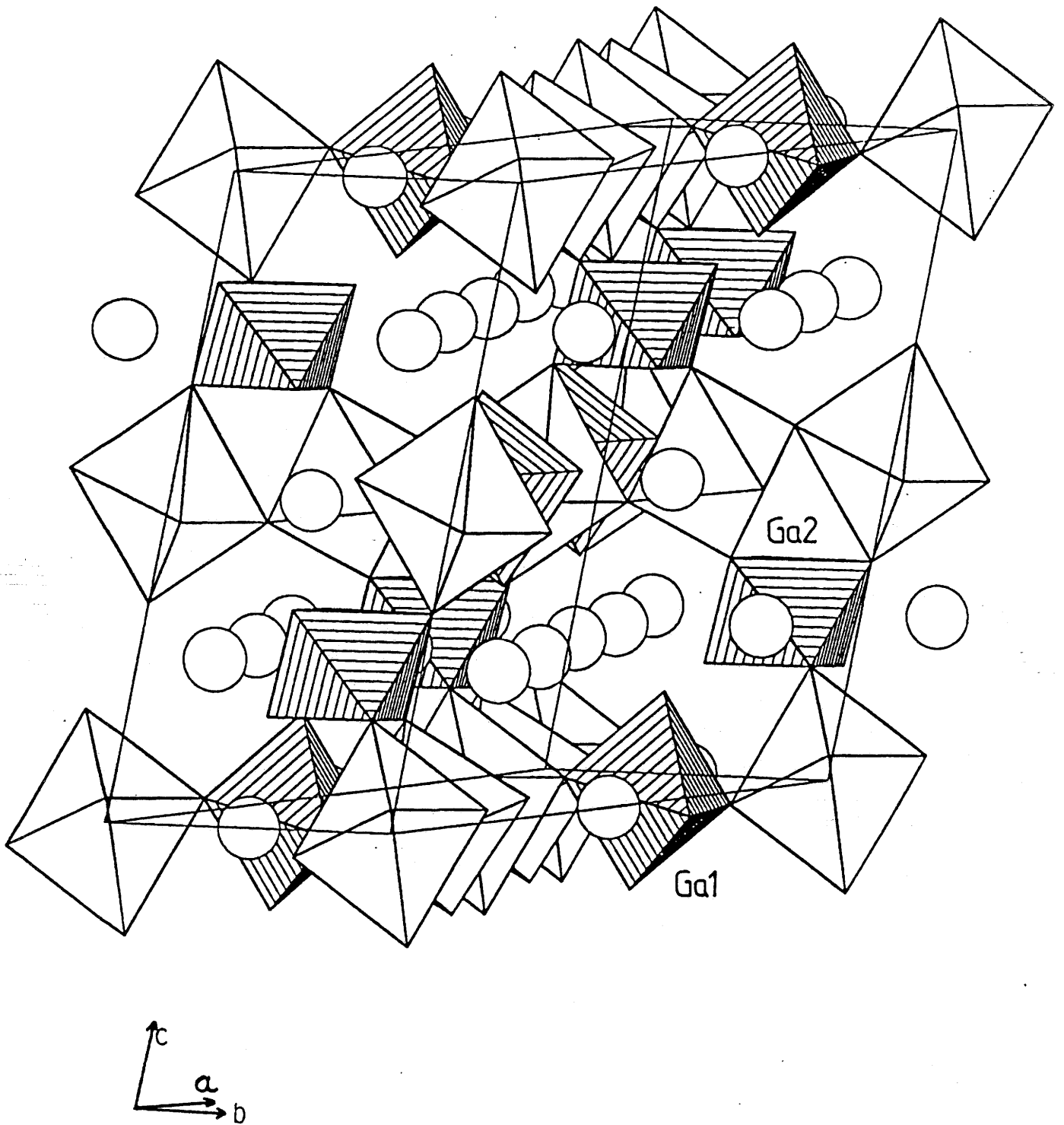


Fig.14 - Vue en perspective de la structure de Na₂CuGaF₇ montrant les deux directions des chaînes [CuF₅]_n³⁻. les octaèdres (GaF₆)³⁻ sont hachurés [STRUPLO (2.25)].

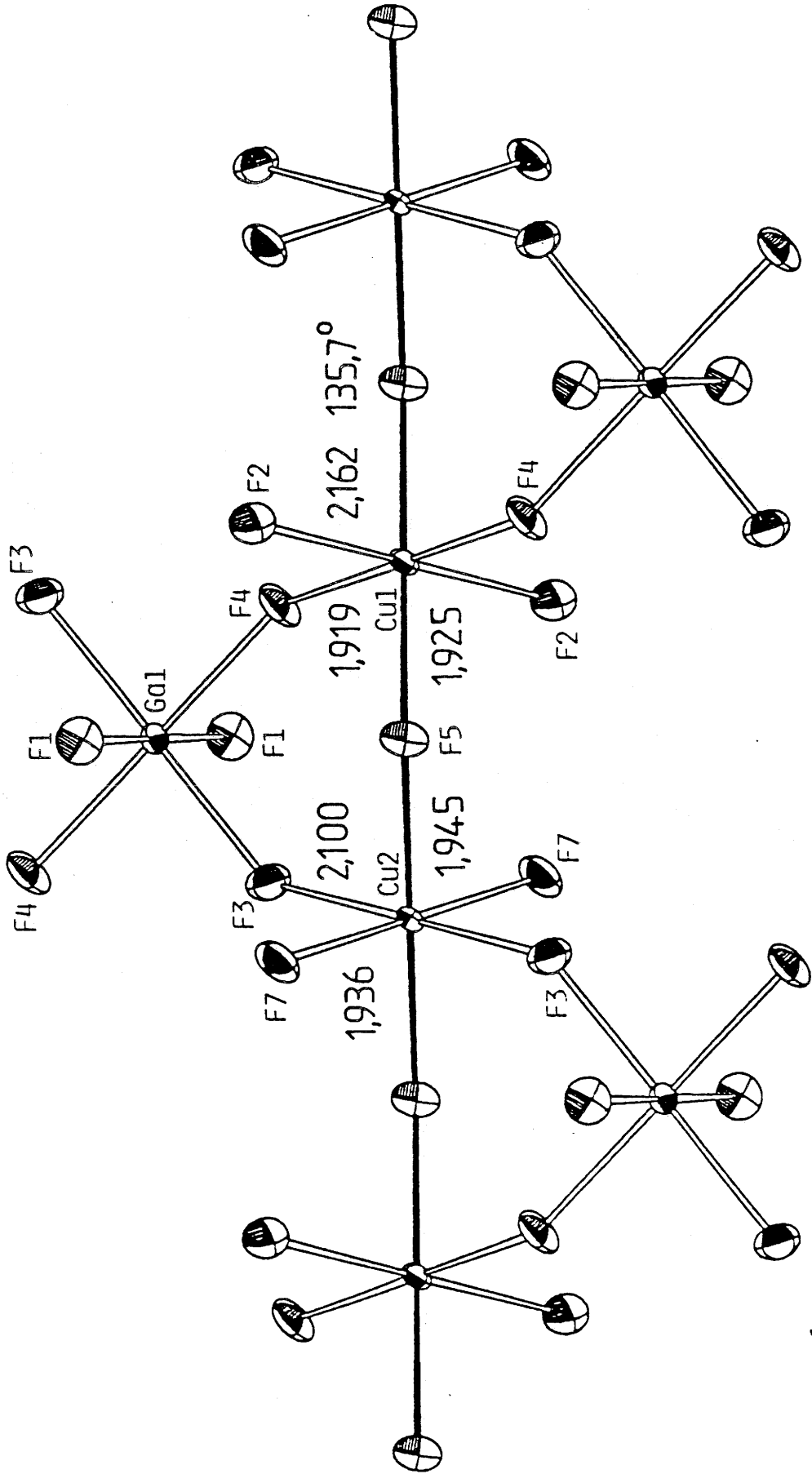


Fig.15 - Projection des chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3n-}$ selon $[110]$ dans $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$.

respectivement). Les rapports correspondants $d_{ax.}/\langle d_{\text{équat.}} \rangle$ (respectivement égaux à 1,125 et 1,082) sont voisins de ceux obtenus pour la phase isotype $\text{Na}_2\text{CuFeF}_7$, mais légèrement plus faibles que ceux déterminés dans la wébérite cuivre-indium (1,157).

Le sodium adopte ici exclusivement une coordinence [8]. Trois types d'environnements doivent cependant être pris en compte, faisant ainsi apparaître des similitudes avec les wébérites trigonales. Le polyèdre NaF_8 entourant l'atome Na1 possède deux distances très courtes ($\text{Na1-F6} = 2,129 \text{ \AA}$), ce qui permet de le considérer comme une bipyramide hexagonale très aplatie : il semble donc plus approprié de parler ici d'une coordinence particulière [2+6]. Une gamme très étendue de longueurs de liaison est observée autour du sodium Na3 (tableau X) : la distance moyenne $\langle \text{Na3-F} \rangle = 2,536 \text{ \AA}$ est cependant très proche de la somme des rayons ioniques pour Na^+ en coordinence huit (2,510 \AA) (2.23). Le polyèdre de sodium Na3 peut donc être décrit comme une bipyramide hexagonale très distordue. Dans le polyèdre contenant Na2 , on observe quatre distances voisines ($2,493 \leq \text{Na2-F} \leq 2,51 \text{ \AA}$) et quatre plus longues (2,698 - 2,781 \AA) : ce polyèdre est donc un cube distordu.

I-4-3- Etude magnétique

Les mesures magnétiques sur poudre ont été réalisées dans les mêmes conditions que $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ (2-300 K).

La figure 16 représente la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque. Le comportement est identique à celui observé pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$: aucun ordre tridimensionnel n'est observé jusqu'à 2K. La température de Curie paramagnétique égale à $-180 \pm 10 \text{ K}$ caractérise de fortes interactions antiferromagnétiques intrachânes. Un tel écart entre cette valeur et celle obtenue pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ ($\theta_p = -400 \pm 10 \text{ K}$) est vraisemblablement dû au mode d'orientation des octaèdres de Cu^{2+} au sein des chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3n-}$ (Fig. 12 et 15), entraînant une influence différente de l'effet Jahn-Teller. Le moment effectif calculé à partir des mesures effectuées au-dessus de 150 K est égal à $1,70 \mu_B$ (la valeur calculée pour Cu^{2+} spin seul = $1,73 \mu_B$).

Des calculs similaires à ceux réalisés pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ ont été effectués : le paramétrage de la courbe est en excellent accord avec les valeurs expérimentales si l'on prend en compte 8,8 % de contribution paramagnétique. Les résultats de l'affinement conduisent à une valeur de $J/k = -80 \text{ K}$.

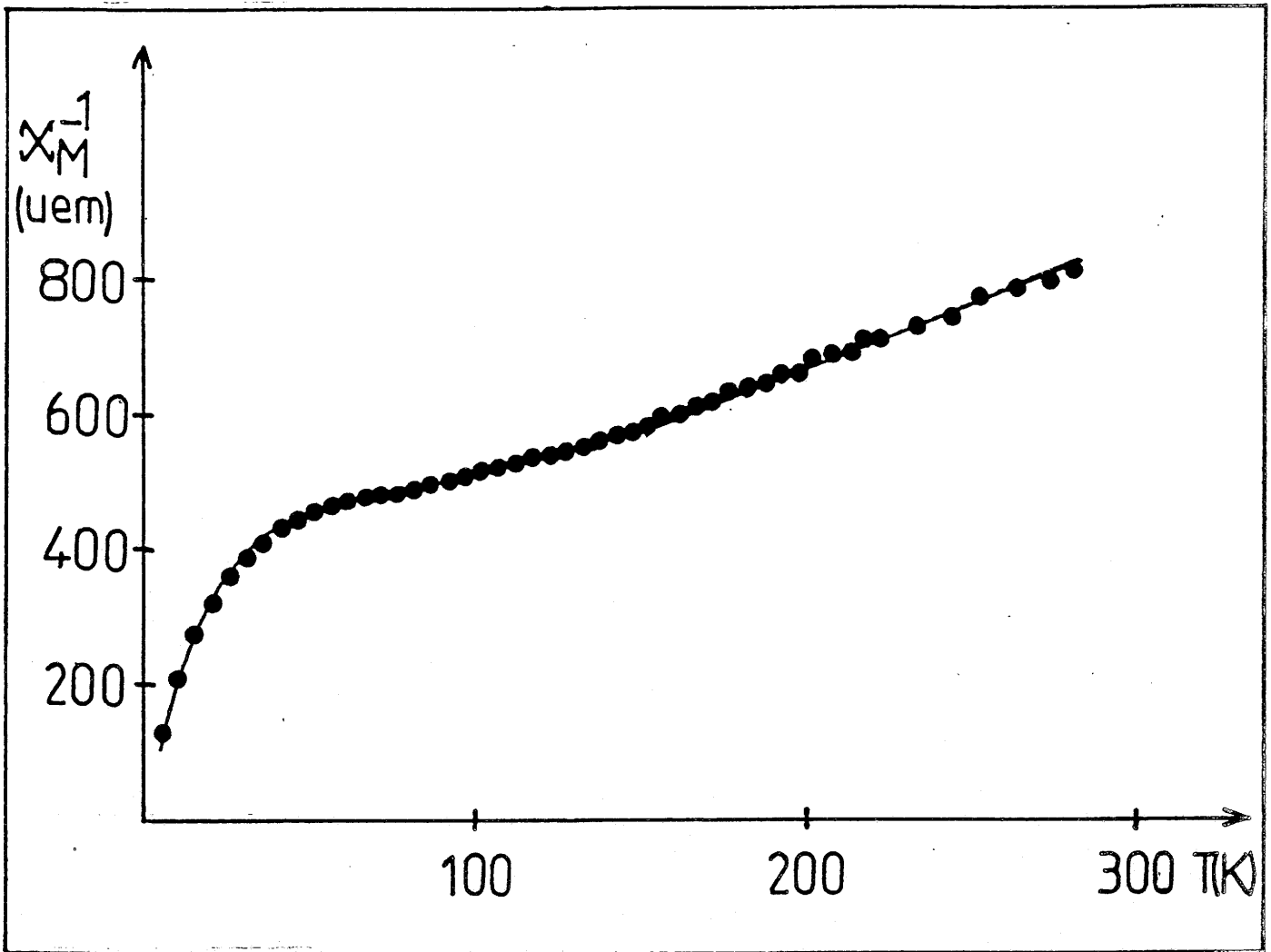


Fig.16 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$.

● ● points expérimentaux

— courbe calculée en tenant compte de la longueur finie des chaînes.

I-5- RELATIONS ENTRE LES DIFFERENTS GROUPES D'ESPACE

Les déterminations structurales effectuées au cours des dernières années font donc apparaître l'existence d'un nombre important de groupes d'espace attribués à cette famille de matériaux.

Nous avons tenté d'établir les relations structurales entre les différentes phases à partir des filiations entre les groupes d'espace. La figure 17 représente l'enchaînement qui précise les relations entre tous les groupes signalés à ce jour : seuls ont été pris en compte les résultats déduits d'études sur monocristaux.

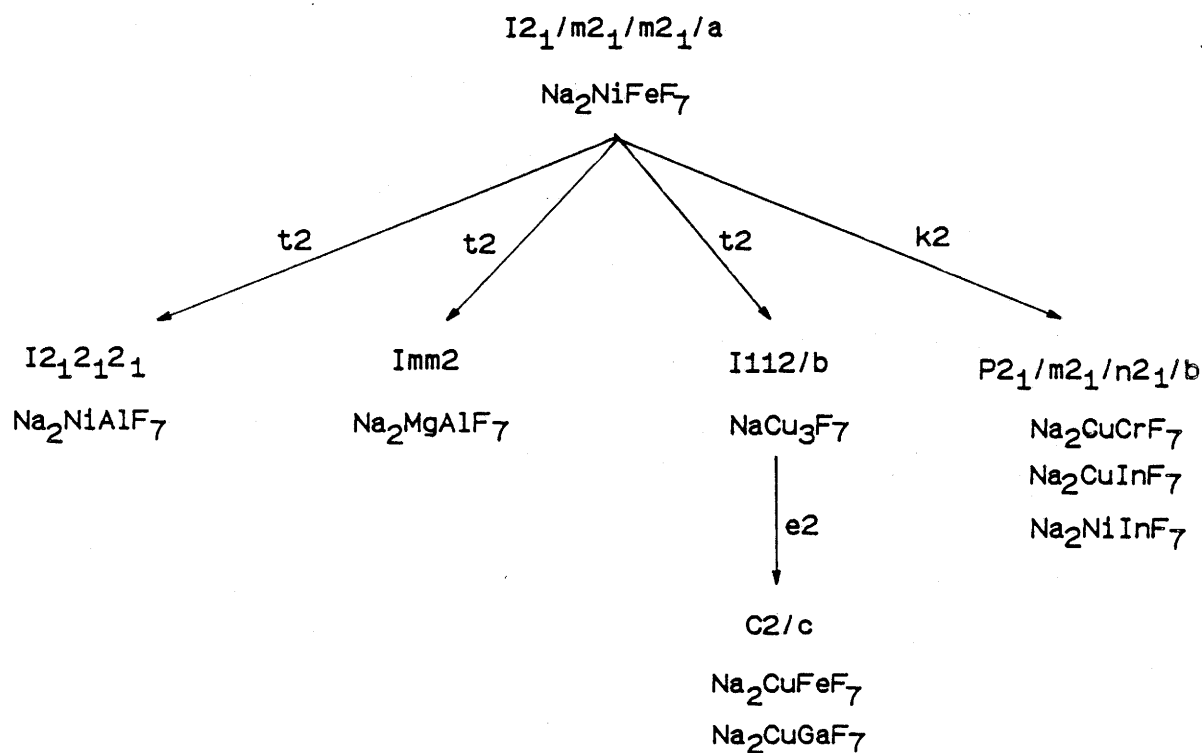


Fig.17 - Filiation entre les groupes d'espace de la wébérite.

Parmi toutes les phases de cette famille, $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$, qui a été choisie comme phase prototype, appartient au groupe d'espace Imma (symbole complet $\text{I}2_1/\text{m} 2_1/\text{m} 2_1/\text{a}$). Les groupes d'espace $\text{I}2_12_12_1$, $\text{Imm}2$ et $\text{I}2/\text{b}$ sont des sous-groupes "translationgleich" (symbole t) de Imma : cette appellation signifie que le mode de réseau est conservé entre ces groupes. Par contre le groupe d'espace Pmnb est un sous-groupe "klassengleich" (symbole k) de Imma : cela signifie qu'ils possèdent le même groupe de symétrie d'orientation, c'est-à-dire qu'ils appartiennent à la même classe de symétrie. Le nombre de positions équivalentes à une position générale xyz est de 16 pour Imma alors qu'il n'est que de 8 pour tous les sous-groupes cités précédemment. Il y a donc 2 fois moins d'équivalents (en position générale) dans les sous-groupes que dans le groupe d'espace originel. Ce chiffre 2 correspond à l'indice noté après le symbole t ou k dans l'enchaînement décrit à la figure 17.

La notation non conventionnelle $\text{I}112/\text{b}$ du groupe $\text{C}2/\text{c}$ est associée au composé NaCu_3F_7 (2.19) dans lequel deux ions Cu^{2+} remplacent un ion Na^+ et un ion M^{3+} (Fe^{3+} ou Ga^{3+}). Le symbole e2 représente alors la permutation des axes cristallographiques qui permet le passage de $\text{I}2/\text{b}$ au groupe $\text{C}2/\text{c}$.

Ainsi au moyen de translations appropriées à partir de l'origine, les positions atomiques de chaque sous-groupe peuvent être déduites de celle du groupe prototype de $\text{Na}_2\text{NiFeF}_7$.

II - LES COMPOSES DE TYPE PYROCHLORE

II-1- LE TYPE PYROCHLORE

La structure pyrochlore correspond, lorsque tous les sites sont occupés, à la formulation $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$. La maille cristalline est de symétrie cubique (groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$). Cette structure a fait l'objet de plusieurs descriptions, chacune soulignant plus précisément une particularité structurale :

- Sleight montre que cette structure résulte d'une interpénétration d'un réseau d'octaèdres $[\text{B}_2\text{X}_6]$ et d'un réseau de type anticristoballite $[\text{A}_2\text{X}']$ (2.31).

- Tout le réseau $[\text{B}_2\text{X}_6]_n$ peut également être représenté en prenant en compte des feuilletts $[\text{BX}_4]_n$ glissant successivement dans une direction déterminée (2.32).

- Elle peut également être considérée comme une association de chaînes distordues d'octaèdres dans les trois directions de l'espace (2.33). Cette dernière description permet de faire ressortir les analogies avec la structure wébérite.

La principale caractéristique réside ainsi dans le fait que l'enchaînement des octaèdres est très voisin de celui des bronzes hexagonaux de tungstène (2.34) (cf. I-1), conduisant à un sous réseau $[B_2X_6]$ particulièrement stable. Ce réseau délimite deux types de sites :

- un site (16d) occupé par les ions A et situé au centre de l'hexagone gauche apparaissant au sein des feuillets (la coordinence de A est en fait $[2+6]$).

- un site (8b) occupé par l'ion X' et localisé au centre d'un tétraèdre constitué par quatre atomes A.

La présence d'un cation A" de très grande taille conduit à une formulation $A''B_2X_6$: le cation A", trop volumineux pour occuper le site (16d), se place alors dans le site (8b) laissé vacant par l'anion X'. Cette dernière distribution est observée dans les fluorures de type $RbNiCrF_6$ cubique (2.35). La symétrie cubique correspond à une répartition désordonnée des ions de transition dans les sites octaédriques. En revanche un ordre peut s'établir entre cations divalent et trivalent : ceci entraîne une distorsion orthorhombique, rencontrée dans quelques fluorures (2.36). Les octaèdres contenant les ions M^{2+} forment alors des chaînes connectées entre elles par d'autres chaînes constituées d'octaèdres ne contenant que des ions M^{3+} (Fig.18). Deux familles peuvent ainsi être distinguées :

- le type $CsNi^{II}Ni^{III}F_6$ dont le groupe d'espace est Imma. La chaîne en zig-zag formée par les octaèdres $(NiF_6)^{4-}$ est articulée uniquement dans un plan (2.37).

- les types $NH_4Fe_2F_6$ (2.38,2.39) et $CsAgAlF_6$ (2.40) qui cristallisent dans le groupe d'espace Pnma. Dans cette dernière structure, l'aplatissement des octaèdres $(AgF_6)^{4-}$ est marqué : leur connexion dans la chaîne est analogue au cas précédent, mais un basculement supplémentaire est observé de part et d'autre d'un même plan.

La recherche de nouveaux matériaux de formule $CsM^{II}M^{III}F_6$ susceptibles de comporter un ordre cationique au sein des octaèdres fluorés présentait donc un grand intérêt. Notre choix s'est porté essentiellement sur des composés du cuivre et du palladium divalents. Si pour certains d'entre eux quelques données cristallographiques avaient été signalées, les informations structurales restaient très fragmentaires. La présence simultanée de cations divalents de configuration électronique d^9 ou d^8 et de cations trivalents diamagnétiques pouvait par ailleurs favoriser l'existence de chaînes pratiquement isolées de spins 1/2 (avec Cu^{2+}) ou 1 (avec Pd^{2+}), comme pour les wébérites précédemment étudiées.

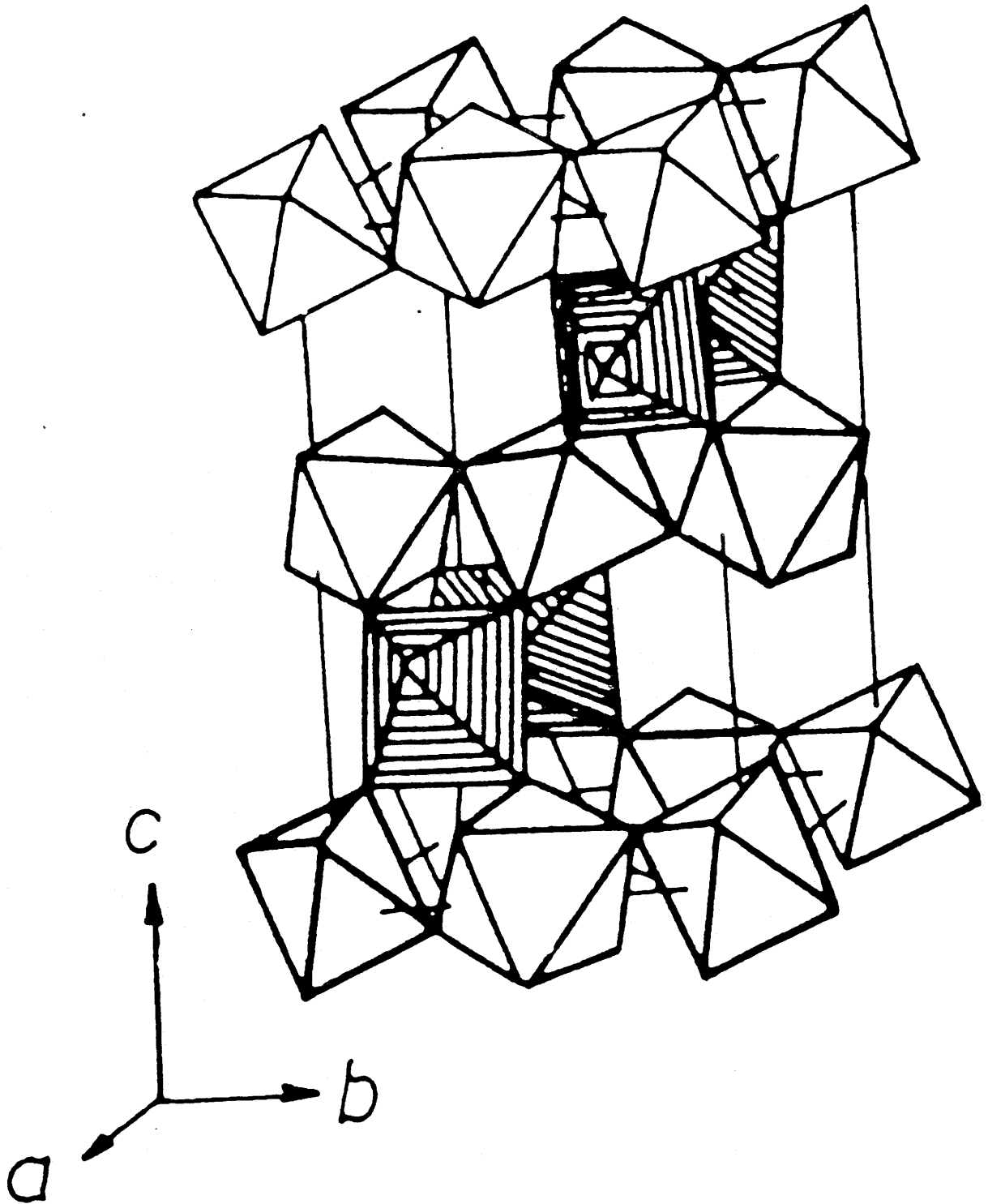


Fig.18 - Agencement des chaînes d'octaèdres dans la structure de type pyrochlore ordonné.

octaèdres hachurés : $(M^{II}F_6)^{4-}$; octaèdres non hachurés : $(M^{III}F_6)^{3-}$.

II-2- LA PHASE CsCuFeF₆

Elle a été synthétisée à partir d'un mélange des fluorures binaires en proportions stoechiométriques. La réaction est effectuée en tube de platine, scellé sous argon sec, à 600°C pendant 15 heures. Elle est suivie d'une trempe.

Cette phase cristallise dans le système cubique (groupe d'espace Fd3m), avec le paramètre : $a = 10,435 \pm 0,005 \text{ \AA}$. L'indexation du spectre de poudre est donnée dans le tableau A-I-4 en annexe I.

CsCuFeF₆ est de type RbNiCrF₆ : il lui correspond donc une répartition statistique du cuivre divalent et du fer trivalent dans les sites octaédriques. L'existence de chaînes magnétiques infinies de spin $S = 1/2$ est par conséquent exclue.

II-3- LA PHASE CsCuAlF₆

Cette phase avait été précédemment signalée par Fleisher et Hoppe (2.37), mais aucune détermination structurale n'avait été effectuée. Elle a pu être isolée après réaction des fluorures binaires à 600°C pendant 15 heures.

Nous avons retrouvé pour ce fluorure la symétrie orthorhombique annoncée par les auteurs précédents : $a = 7,094(2) \text{ \AA}$, $b = 7,134(2) \text{ \AA}$, $c = 10,244(3) \text{ \AA}$ (groupe d'espace Pnma). L'indexation du spectre de poudre a été réalisée par isotypie avec CsAgAlF₆ (2.40) : elle est donnée en annexe I au tableau A-I-5. La présence de chaînes formées d'octaèdres (CuF₆)⁴⁻ pouvait donc être envisagée.

II-3-1- Etude magnétique

Les mesures magnétiques sur poudre ont été effectuées à l'aide d'une balance de Faraday, de 4 à 300 K, à champ constant égal à 10 kG.

La figure 19 représente la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque. L'allure de la courbe est très voisine de celle observée dans le cas des wébérites. La valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique est particulièrement importante ($\theta_p = -390 \pm 10 \text{ K}$) : elle rend compte de fortes interactions antiferromagnétiques intrachânes. Le moment effectif déduit des mesures effectuées au-dessus de 130 K est égal à $1,56 \mu_B$ ($\mu_{\text{calc.}} = 1,73 \mu_B$ pour Cu²⁺ spin seul).

Aucun ordre magnétique tridimensionnel ne peut être détecté jusqu'à 4 K. Une étude par diffraction de neutrons a donc été entreprise dans le but d'obtenir des informations sur la structure magnétique. Elle pouvait permettre dans le même temps

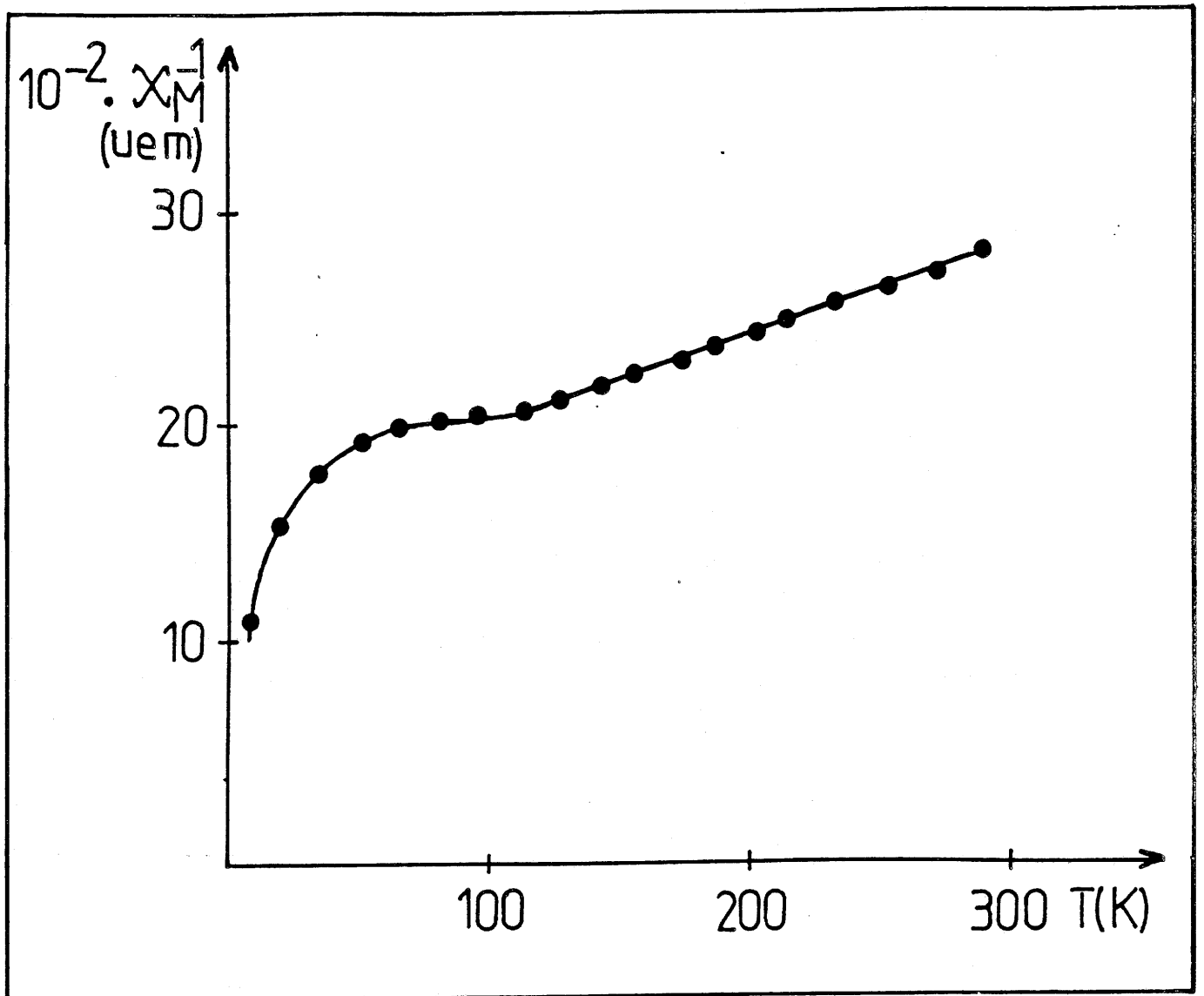


Fig.19 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de CsCuAlF₆.

d'effectuer une détermination structurale, dans la mesure où toutes les tentatives d'obtention de monocristaux s'étaient avérées infructueuses.

II-3-2- Etude par diffraction de neutrons

Les diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés entre 4 et 300 K dans le domaine angulaire $4^\circ < 2\theta < 84^\circ$. La longueur d'onde utilisée était $\lambda = 2,522 \text{ \AA}$. La figure 20 représente les spectres obtenus à 120 et à 4 K ainsi que le spectre différence correspondant. Aucune différence notable n'est observée sur les deux spectres : le spectre différence confirme donc l'absence d'ordre magnétique tridimensionnel jusqu'à 4 K.

La résolution de la structure nucléaire a été réalisée à 4 K à partir de 44 réflexions. Le tableau XI résume les conditions d'acquisition des données ainsi que les résultats de l'affinement ($R_I = 0,023$).

Tableau XI - Conditions d'acquisition des données de diffraction neutronique et facteurs de reliabilité pour CsCuAlF_6 .

Symétrie	orthorhombique
Groupe d'espace	$Pnma$; $Z=4$
$a(\text{Å})$	7,055(1)
$b(\text{Å})$	7,112(1)
$c(\text{Å})$	10,153(1)
$V(\text{Å}^3)$	509,4(2)
Diffractomètre	D1B ILL Grenoble
Longueur d'onde	2,522 Å
Domaine angulaire	$4^\circ < 2\theta < 84^\circ$
Pas angulaire	0,02°
Programme d'affinement	DBW 3.2S (2.41)
Nombre de réflexions	44
Nombre de paramètres affinés	25
Fonction pour le profil	Gaussienne
Loi d'évolution de la largeur à mi-hauteur	$H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (2.42)
R_p	0,028
R_{wp}	0,033
R_I	0,023

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont donnés dans le tableau XII ; les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques des polyèdres sont rassemblés dans le tableau XIII. La figure 21 montre la parfaite concordance entre le spectre expérimental et le spectre calculé après affinement.

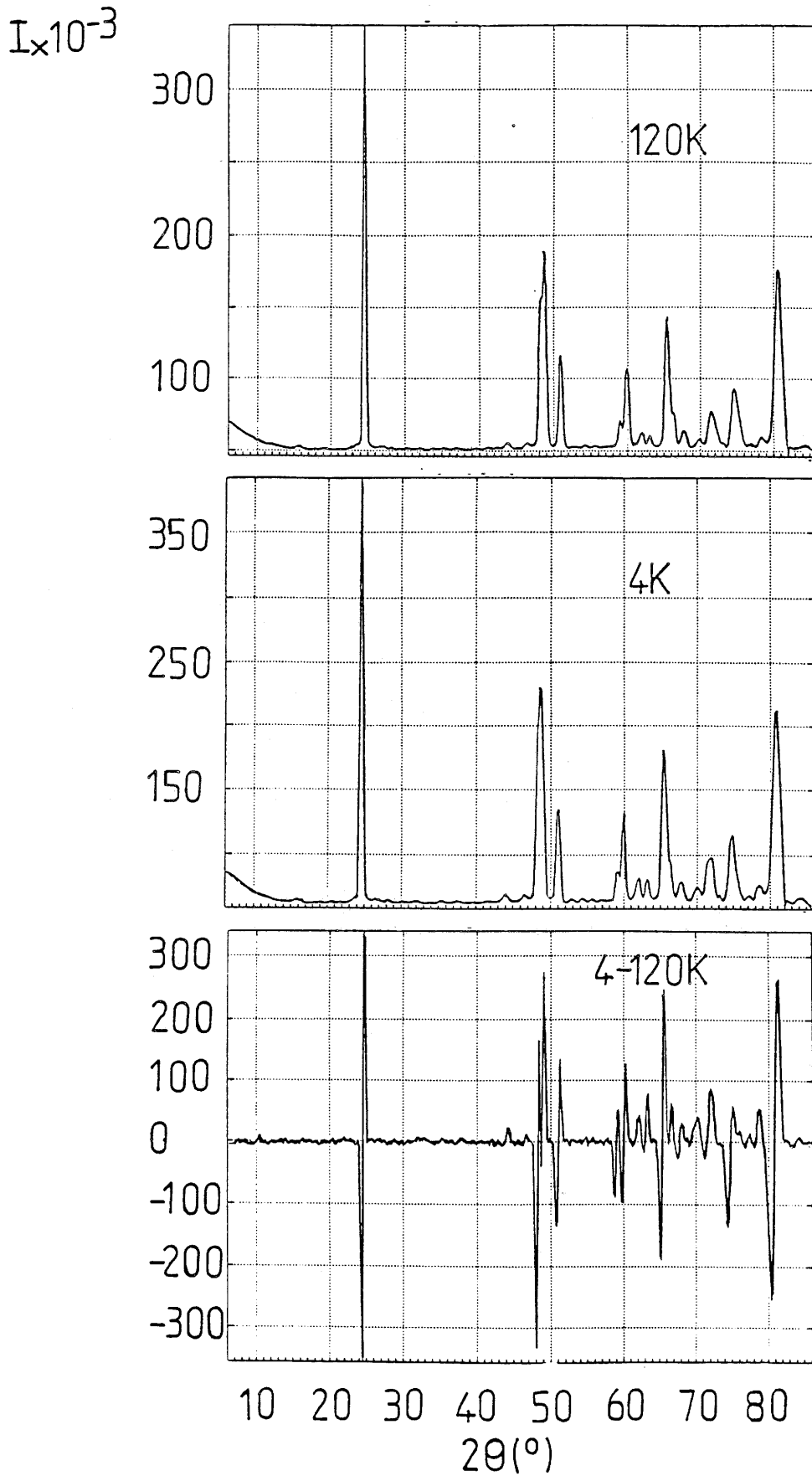


Fig.20 - Spectres de diffraction de neutrons sur poudre de CsCuAlF₆ à 120 K et 4 K et spectre différence ($\lambda = 2,522 \text{ \AA}$).

Tableau XII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour CsCuAlF₆.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Cs	4c	0,482(3)	0,25	0,129(2)	0,30(2)
Cu	4c	0,274(4)	0,25	0,759(2)	0,30(2)
Al	4a	0	0	0	0,30(2)
F1	4c	0,033(4)	0,25	0,678(2)	1,00(2)
F2	4c	0,483(3)	0,25	0,456(2)	1,00(2)
F3	8d	0,150(2)	0,971(2)	0,139(1)	1,00(2)
F4	8d	0,203(2)	0,047(2)	0,895(1)	1,00(2)

Tableau XIII - Distances interatomiques et angles de liaison dans les octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ du composé CsCuAlF_6 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>			
Cu-F1		1,88(2)	
Cu-F1		1,94(2)	
Cu-F3	2x	2,06(2)	
Cu-F4	2x	2,06(2)	
	< Cu-F >	2,01(3)	
Al-F2	2x	1,84(2)	
Al-F3	2x	1,77(2)	
Al-F4	2x	1,82(2)	
	< Al-F >	1,81(3)	
<u>Angles de liaison (°)</u>			
F1-Cu-F1		173,6(2)	
F1-Cu-F3	2x	88,8(2)	
F1-Cu-F3	2x	87,0(2)	
F1-Cu-F4	2x	94,3(2)	
F1-Cu-F4	2x	90,3(2)	
F3-Cu-F3		99,6(2)	
F3-Cu-F4	2x	85,7(2)	
F3-Cu-F4	2x	173,9(2)	
F4-Cu-F4		88,9(2)	
Cu-F1-Cu		134,8(2)	
F2-Al-F2		180,0(2)	
F2-Al-F3	2x	87,5(2)	
F2-Al-F3	2x	92,4(2)	
F2-Al-F4	2x	89,0(2)	
F2-Al-F4	2x	90,9(2)	
F3-Al-F3		180,0(2)	
F3-Al-F4	2x	88,9(2)	
F3-Al-F4	2x	91,1(2)	
F4-Al-F4		180,0 (2)	
Al-F2-Al		150,7(2)	

Tableau XIV - Distances interatomiques et angles de liaison dans les octaèdres $(\text{AgF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ du composé CsAgAlF_6 (2.40).
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>			
Ag-F1		2,06(3)	
Ag-F1		2,08(1)	
Ag-F3	2x	2,29(7)	
Ag-F4	2x	2,29(3)	
	< Ag-F >	2,22(5)	
Al-F2	2x	1,83(3)	
Al-F3	2x	1,77(6)	
Al-F4	2x	1,78(2)	
	< Al-F >	1,79(4)	
<u>Angles de liaison (°)</u>			
F1-Ag-F1		177,11	
F1-Ag-F3	2x	88,13	
F1-Ag-F3	2x	87,50	
F1-Ag-F4	2x	90,22	
F1-Ag-F4	2x	94,60	
F3-Ag-F3		110,35	
F3-Ag-F4	2x	81,45	
F3-Ag-F4	2x	167,28	
F4-Ag-F4		86,43	
Ag-F1-Ag		125,9	
F2-Al-F2		180,00	
F2-Al-F3	2x	90,40	
F2-Al-F3	2x	89,60	
F2-Al-F4	2x	90,83	
F2-Al-F4	2x	89,17	
F3-Al-F3		180,00	
F3-Al-F4	2x	89,18	
F3-Al-F4	2x	90,82	
F4-Al-F4		180,00	
Al-F2-Al		161,8	

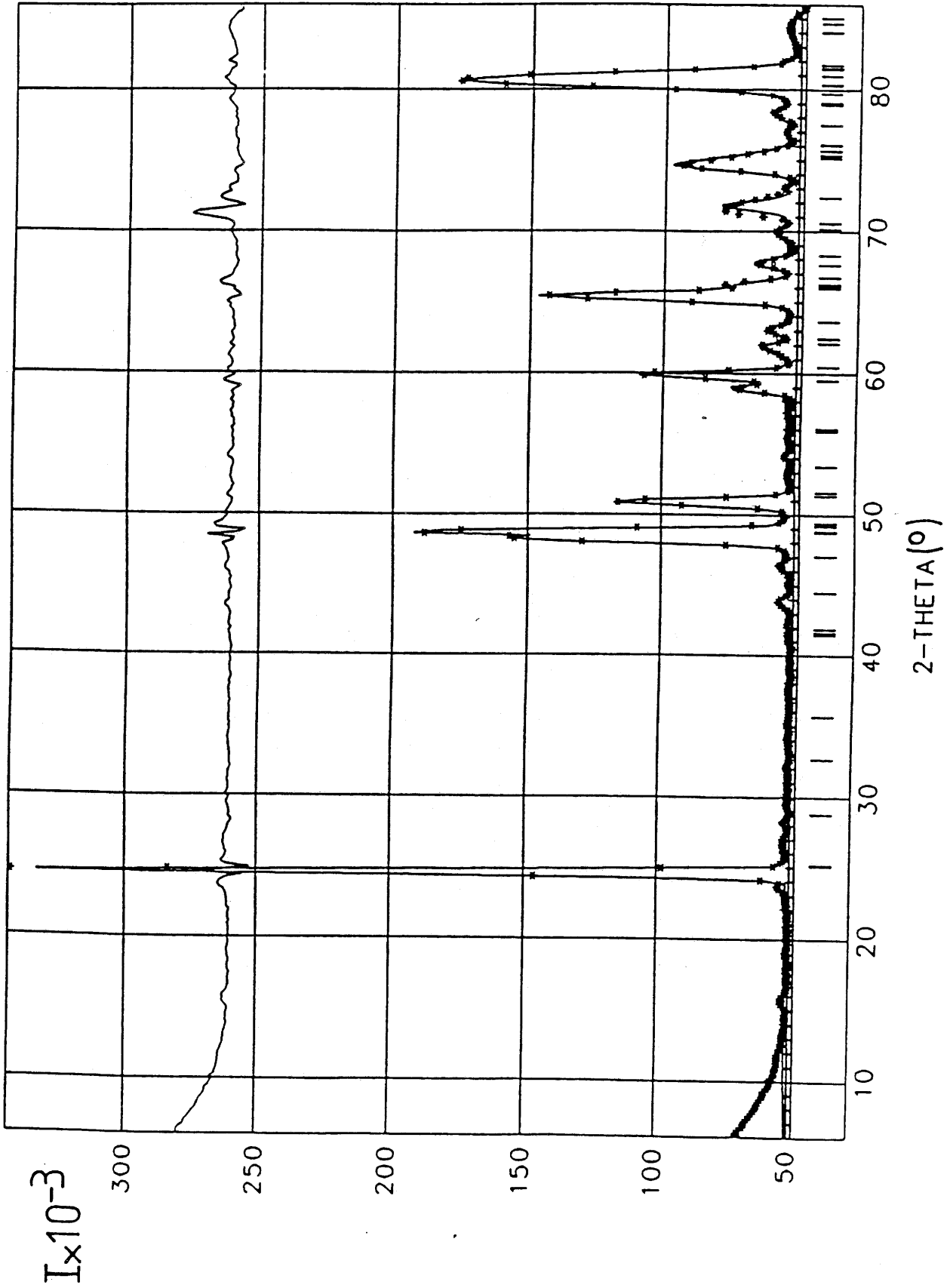


Fig.21 - Spectres de diffraction de neutrons de CsCuAlF_6 à 4 K.
(** spectre expérimental; — spectre calculé).
Le spectre différence est donné au-dessus.

II-3-3- Description de la structure

La vue en perspective de la structure est représentée à la figure 22 : elle met en évidence les deux enchaînements d'octaèdres, résultant de la répartition ordonnée des cations divalents et trivalents. Les chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3n-}$ sont parallèles à la direction [100], comme dans la wébérite $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$. Les octaèdres $(\text{AlF}_6)^{3-}$ sont connectés par les sommets en position trans, donnant ainsi naissance à des chaînes orientées suivant la direction [010].

La distance moyenne $\langle \text{Cu-F} \rangle$ au sein des octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ est pratiquement identique (Tableau XIII) à celles obtenues dans les deux wébérites de cuivre précédemment étudiées : 2,012 Å pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ et 1,998 Å pour $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$. Une différence marquée apparaît en revanche par rapport aux wébérites, puisque dans le pyrochlore c'est un aplatissement des octaèdres qui est observé. Celui-ci se produit dans la direction de la chaîne, par l'intermédiaire du fluor pontant F1 : deux distances Cu-F1 (1,88 Å et 1,94 Å) sont en effet nettement plus courtes que les quatre autres (2,06 Å). D'autre part un basculement important de ces octaèdres a lieu à l'intérieur des chaînes (angle Cu-F1-Cu = 134,8°), comme dans le composé homologue d'argent (II) (Tableau XIV.)

Une caractéristique identique apparaît également dans l'orientation des octaèdres d'aluminium qui s'agencent selon une chaîne en zig-zag, avec un angle Al-F2-Al égal à 150,7°. Cette disposition n'affecte pratiquement pas le polyèdre $(\text{AlF}_6)^{3-}$ qui est peu distordu. La distance moyenne $\langle \text{Al-F} \rangle$ est du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans de nombreux fluoroaluminates (2.43).

En revanche l'atome de fluor F2, qui relie les octaèdres dans cette chaîne, se rapproche en conséquence du polyèdre de césium. La valeur de la distance Cs-F2 ($d=3,32(3)$ Å) est en effet voisine de certaines valeurs observées dans d'autres pyrochlores orthorhombiques. Il est donc raisonnable d'affecter à ce cation une coordinence [8+2], alors qu'elle était de [7+2] et [9] respectivement dans CsAgAlF_6 et CsAgFeF_6 (2.40) et de [10] dans $\text{CsNi}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{III}}\text{F}_6$ (2.37), comme le montrent les valeurs limites des distances Cs-F ci-dessous :

CsCuAlF_6 [8+2]	8 dist : 3,07(1) Å - 3,32(3) Å; 2 dist : 3,41(4) Å
CsAgAlF_6 [7+2]	7 dist : 3,05 Å - 3,17 Å ; 2 dist : 3,51 Å.
CsAgFeF_6 [9]	9 dist : 3,09 Å - 3,31 Å
CsNiNiF_6 [10]	10 dist : 3,08 Å - 3,28 Å

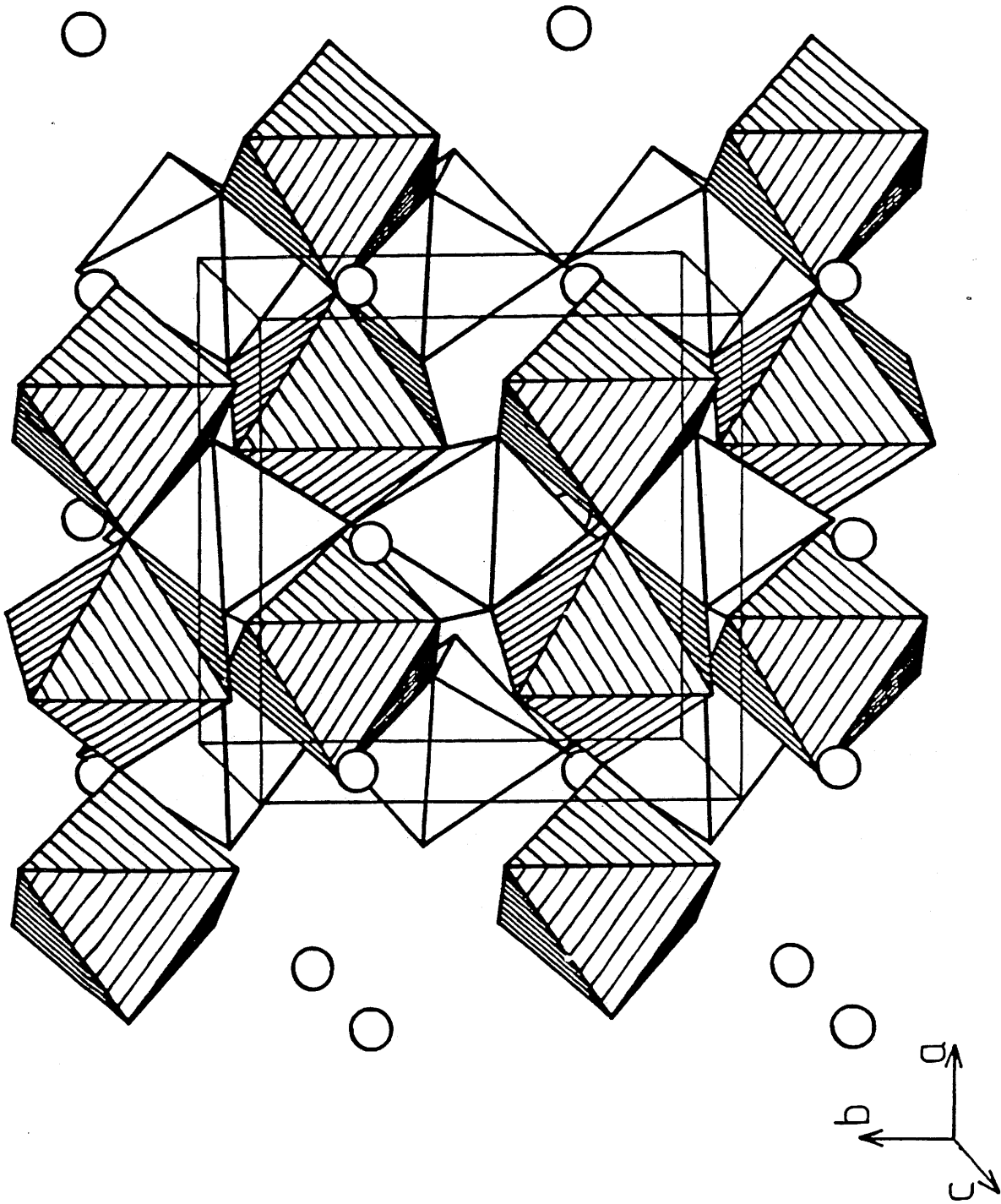


Fig.22 - Enchaînement des octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ dans la maille orthorhombique de CsCuAlF_6 .
octaèdres hachurés : $(\text{CuF}_6)^{4-}$; octaèdres non hachurés : $(\text{AlF}_6)^{3-}$.

II-4- LA PHASE CsPdAlF₆

La synthèse de cette phase avait été annoncée antérieurement, mais aucune donnée cristallographique n'était précisée (2.44). Les auteurs signalent uniquement qu'elle ne cristallisait pas avec une symétrie cubique.

La réaction de préparation est effectuée en tube de platine, scellé sous argon sec, à 600°C pendant 15 heures. Elle est suivie de trempe. Le spectre de diffraction X présente d'incontestables analogies avec celui de son homologue CsCuAlF₆. Mais l'intensité de quelques pics caractéristiques varie cependant de manière notable. D'autre part des raies supplémentaires de très faible intensité apparaissent, dues essentiellement à la présence de palladium métallique extrêmement difficile à éliminer au cours de la synthèse de PdF₂.

La phase CsPdAlF₆ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma). L'indexation du spectre de poudre a été réalisée par isotypie avec CsCuAlF₆ : elle est donnée en annexe I au tableau A-I-6. Des résultats satisfaisants n'ont été obtenus qu'en considérant dans le cas présent une inversion dans la valeur des paramètres a et b. Sur la base de cette hypothèse structurale, nous avons entrepris un affinement des paramètres structuraux par la méthode des profils de Rietveld.

II-4-1- Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld.

L'hygroscopicité du composé nécessite l'utilisation d'une cellule étanche pour l'acquisition des données (cf. Chapitre I).

Les caractéristiques de l'enregistrement des données et des affinements sont indiquées dans le tableau XV. La détermination structurale a été menée en deux temps: dans l'affinement I la phase est supposée pure; dans le second cas les données relatives au palladium métallique présent sont prises en compte et l'affinement est conduit simultanément sur les deux phases.

Ce dernier calcul, effectué à partir d'un total de 456 réflexions, aboutit à une valeur de R_I égale à 0,055. La figure 23 montre la bonne concordance entre le spectre expérimental et le spectre calculé après l'affinement II.

Le tableau XVI regroupe les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus après les deux affinements. Les distances interatomiques et les angles de liaison déduits de l'affinement II sont rassemblés dans le tableau XVII.

Tableau XV - Conditions d'acquisition des données de diffraction X et facteurs de reliabilité obtenus après différents affinements Rietveld pour CsPdAlF₆.

Symétrie Groupe d'espace a(Å) b(Å) c(Å) V(Å ³) Diffractomètre Longueur d'onde Domaine angulaire Pas angulaire Programme d'affinement	orthorhombique Pnma; Z=4 7,523(1) 7,161(1) 10,258(1) 552,62(3)	
	Philips PW 1050 Cu Kα (Kα ₂ /Kα ₁ = 0,50) 10° < 2θ < 120° 0,02° DBW 3.2S (2.41)	
	<u>Affinement I</u>	<u>Affinement II</u> (avec Pd métallique)
Nombre de réflexions	449	456
Nombre de paramètres affinés	34	35
Fonction pour le profil	Pseudo-Voigt : PV = ηL + (1-η)G	
Loi d'évolution de la largeur à mi-hauteur	η = 0,515	η = 0,512
	$H^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (2.42)	
R _p	0,078	0,070
R _{wp}	0,127	0,108
R _I	0,067	0,055

II-4-2- Description de la structure

La figure 24 représente la projection des structures de CsPdAlF₆ et CsCuAlF₆ selon [100].

La même caractéristique est observée dans l'enchaînement des octaèdres (AlF₆)³⁻ qui a toujours lieu suivant la direction [010]. Un basculement moins important des octaèdres apparaît cependant nettement dans le composé du palladium : ceci se traduit par un angle Al-F₂-Al de 163,7°, nettement moins éloigné de 180° que dans CsCuAlF₆. L'examen du tableau XVII montre en revanche que la chaîne [PdF₅]_n³ⁿ⁻, qui reste orientée suivant [100], est fortement distordue : l'angle avec le fluor pontant M^{II}-F₁-M^{II} passe en effet de 134,8° pour CsCuAlF₆ à 123,7° pour CsPdAlF₆.

Plusieurs observations méritent par ailleurs d'être soulignées :

- l'environnement de l'ion Pd²⁺ est fortement distordu et l'on ne retrouve pas l'aplatissement de l'octaèdre rencontré dans les phases homologues du cuivre et de l'argent. Cependant la distance moyenne <Pd-F> est en bon accord

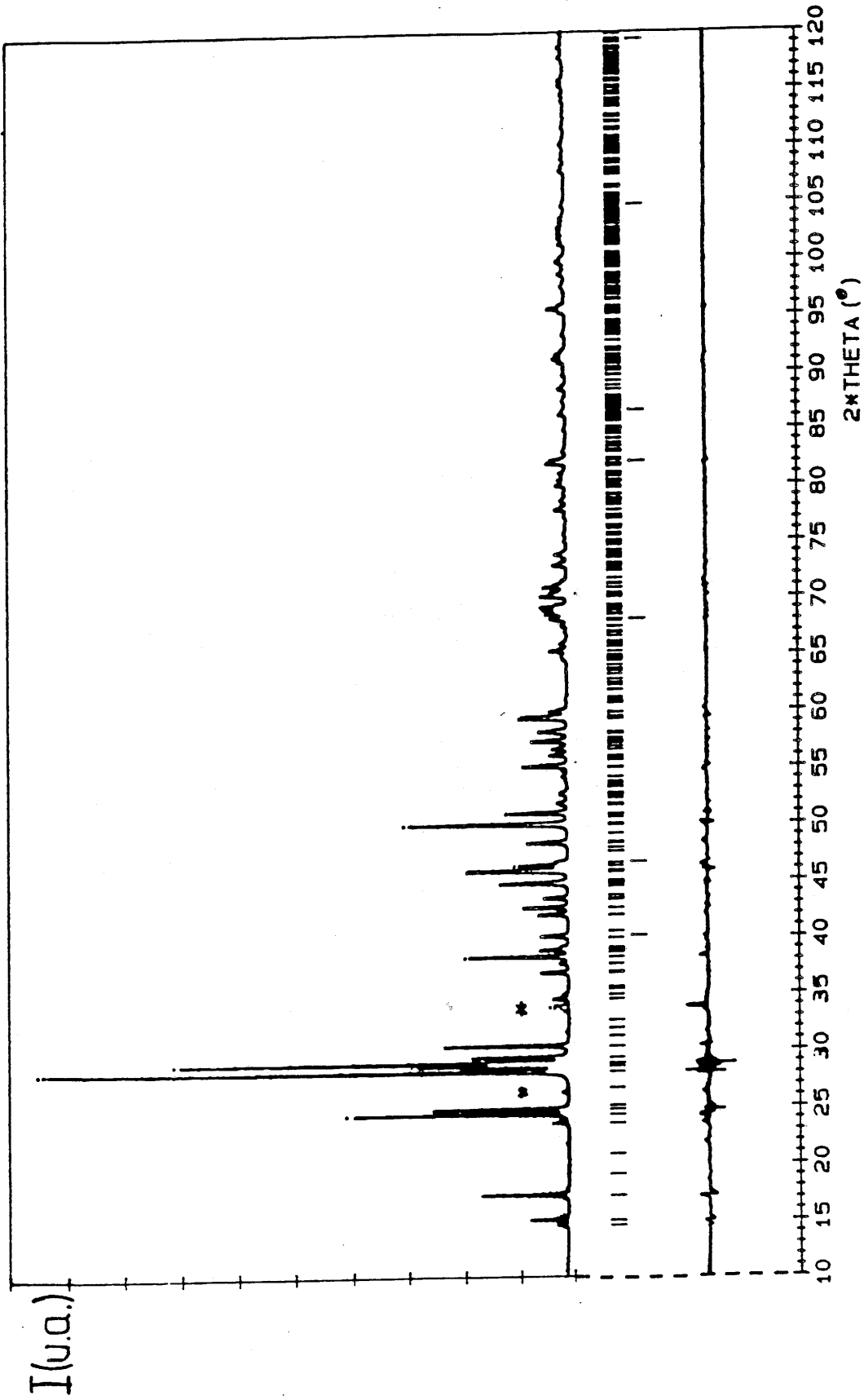


Fig.23 - Spectres de diffraction X de CsPdAlF6

(.. spectre expérimental; — spectre obtenu après affinement II par la méthode des profils de Rietveld). [* phase minoritaire non identifiée].

Le spectre différence est donné au-dessous.

Tableau XVI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus pour les deux affinements de CsPdAlF₆.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

	Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Affinement I	Cs	4c	0,4994(6)	0,25	0,1387(1)	1,84(5)
	Pd	4c	0,2517(7)	0,25	0,7539(6)	0,85(5)
	Al	4a	0	0	0	0,30(13)
	F1	4c	0,0252(21)	0,25	0,6532(9)	0,55(12)
	F2	4c	0,0160(32)	0,25	0,0248(9)	0,55(12)
	F3	8d	0,3580(13)	0,0195(18)	0,6230(13)	0,55(12)
	F4	8d	0,1923(13)	0,0181(18)	0,8836(13)	0,55(12)
	Affinement II (CsPdAlF ₆ + Pd métallique)	Cs	4c	0,4993(7)	0,25	0,1385(1)
Pd		4c	0,2522(8)	0,25	0,7520(8)	0,89(4)
Al		4a	0	0	0	0,39(4)
F1		4c	0,0145(33)	0,25	0,6521(8)	1,26(12)
F2		4c	0,0260(29)	0,25	0,0249(8)	1,26(12)
F3		8d	0,3501(17)	0,0165(22)	0,6233(17)	1,26(12)
F4		8d	0,1835(17)	0,0210(22)	0,8825(17)	1,26(12)

Tableau XVII - Distances interatomiques et angles de liaison dans les octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ du composé CsPdAlF_6 (cas de l'affinement II).
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>				
Pd-F1		2,06(2)	Al-F2	2x 1,81(2)
Pd-F1		2,20(2)	Al-F3	2x 1,70(2)
Pd-F3	2x	2,25(2)	Al-F4	2x 1,84(2)
Pd-F4	2x	2,18(2)	< Al-F >	1,78(3)
	< Pd-F >	2,19(2)		
<u>Angles de liaison (°)</u>				
F1-Pd-F1		176,7(2)	F2-Al-F2	180,0(2)
F1-Pd-F3	2x	89,6(2)	F2-Al-F3	2x 87,5(2)
F1-Pd-F3	2x	88,2(2)	F2-Al-F3	2x 92,5(2)
F1-Pd-F4	2x	95,7(2)	F2-Al-F4	2x 89,8(2)
F1-Pd-F4	2x	86,5(2)	F2-Al-F4	2x 90,2(2)
F3-Pd-F3		95,8(2)	F3-Al-F3	180,0(2)
F3-Pd-F4	2x	83,0(2)	F3-Al-F4	2x 89,7(2)
F3-Pd-F4	2x	174,6(2)	F3-Al-F4	2x 90,3(2)
F4-Pd-F4		97,6(2)	F4-Al-F4	180,0(2)
Pd-F1-Pd		123,7(2)	Al-F2-Al	163,7(2)

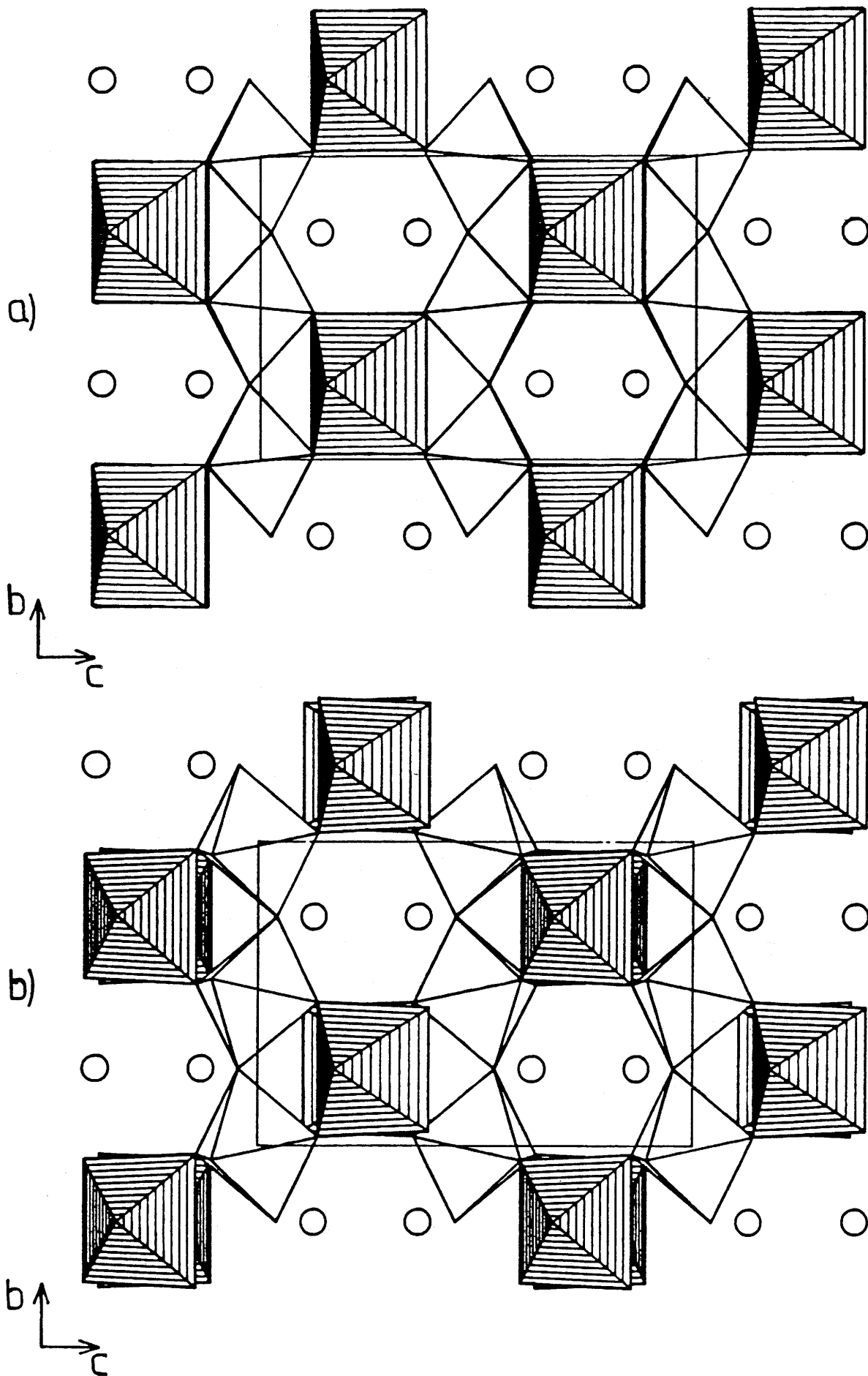


Fig.24 - Projection selon [100] des structures de CsPdAlF₆ (a) et de CsCuAlF₆ (b).
octaèdres hachurés (M^{II}F₆)⁴⁻; octaèdres non hachurés (AlF₆)³⁻.

avec la somme des rayons ioniques pour Pd^{2+} à spin fort en coordinence [6] (2.23). L'existence d'une distance Pd-F1 beaucoup plus longue que l'autre n'est sans doute pas étrangère à l'inversion constatée entre les paramètres a et b.

- la distance moyenne $\langle \text{Al-F} \rangle$ est inférieure à celle déterminée pour CsCuAlF_6 , mais voisine de celle obtenue dans CsAgAlF_6 . Elle est du même ordre de grandeur que certaines valeurs signalées dans d'autres fluoroaluminates. La distance $\text{Al-F3} = 1,70(2)$ Å est cependant nettement plus courte que celles couramment observées en coordinence octaédrique. Plusieurs remarques peuvent être formulées à ce sujet :

- * *des distances Al-F relativement faibles ont également été rencontrées dans quelques composés : 1,701(9) Å dans $\text{Rb}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ (2.45) et $\text{Na}_3\text{Sr}_4\text{Al}_5\text{F}_{26}$ (2.46). Il faut cependant signaler que ces distances correspondaient toujours à des atomes de fluor terminaux.*
- * *l'atome F3 relie deux octaèdres où sont localisés respectivement Pd^{2+} et Al^{3+} : la distance Al-F3 courte est associée à la distance Pd-F3 la plus longue.*
- * *entre l'affinement I et l'affinement II, la valeur calculée de Al-F3 a considérablement évolué puisqu'elle est passée de 1,66(2) Å à 1,70(2) Å. Il est indiscutable que les positions déterminées pour les atomes de fluor sont sensibles à la prise en compte de la présence de palladium métallique dans l'affinement (Tableau XVI). Comme il subsiste encore des phases très minoritaires non identifiées (Fig. 23), il est vraisemblable que les écarts-types sur cette distance, comme d'ailleurs sur l'ensemble des valeurs observées, soient sous-estimés.*

Le facteur de reliabilité obtenu, $R_I = 0,055$, justifie par conséquent le modèle structural proposé.

Compte tenu de l'agencement des octaèdres $(\text{AlF}_6)^{3-}$ dans la chaîne, l'atome de fluor F2 s'éloigne du césium et ne peut donc être pris en compte dans l'environnement de Cs^+ . Ce cation possède ainsi une coordinence [7+2] dans CsPdAlF_6 :

7 dist : 2,98(5) Å - 3,31(7) Å ; 2 dist : 3,43(5) Å.

II-4-3- Etude magnétique

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'une balance de Faraday de 4 à 300 K, à champ constant égal à 10 kG. La figure 25 représente la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque.

Un comportement magnétique de basse dimensionalité est observé, comparable à celui de CsCuAlF_6 : aucun ordre magnétique tridimensionnel ne peut être détecté jusqu'à 4 K. La valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -140 \pm 10\text{K}$) caractérise comme précédemment des interactions antiferromagnétiques intrachânes relativement fortes.

Le moment effectif déduit des mesures effectuées entre 130 et 300 K ($\mu_{\text{eff}} = 2,69 \mu_B$) confirme la configuration électronique à spin fort du palladium divalent ($\mu_{\text{calc.}} = 2,83 \mu_B$) et justifie donc sa présence dans des sites octaédriques.

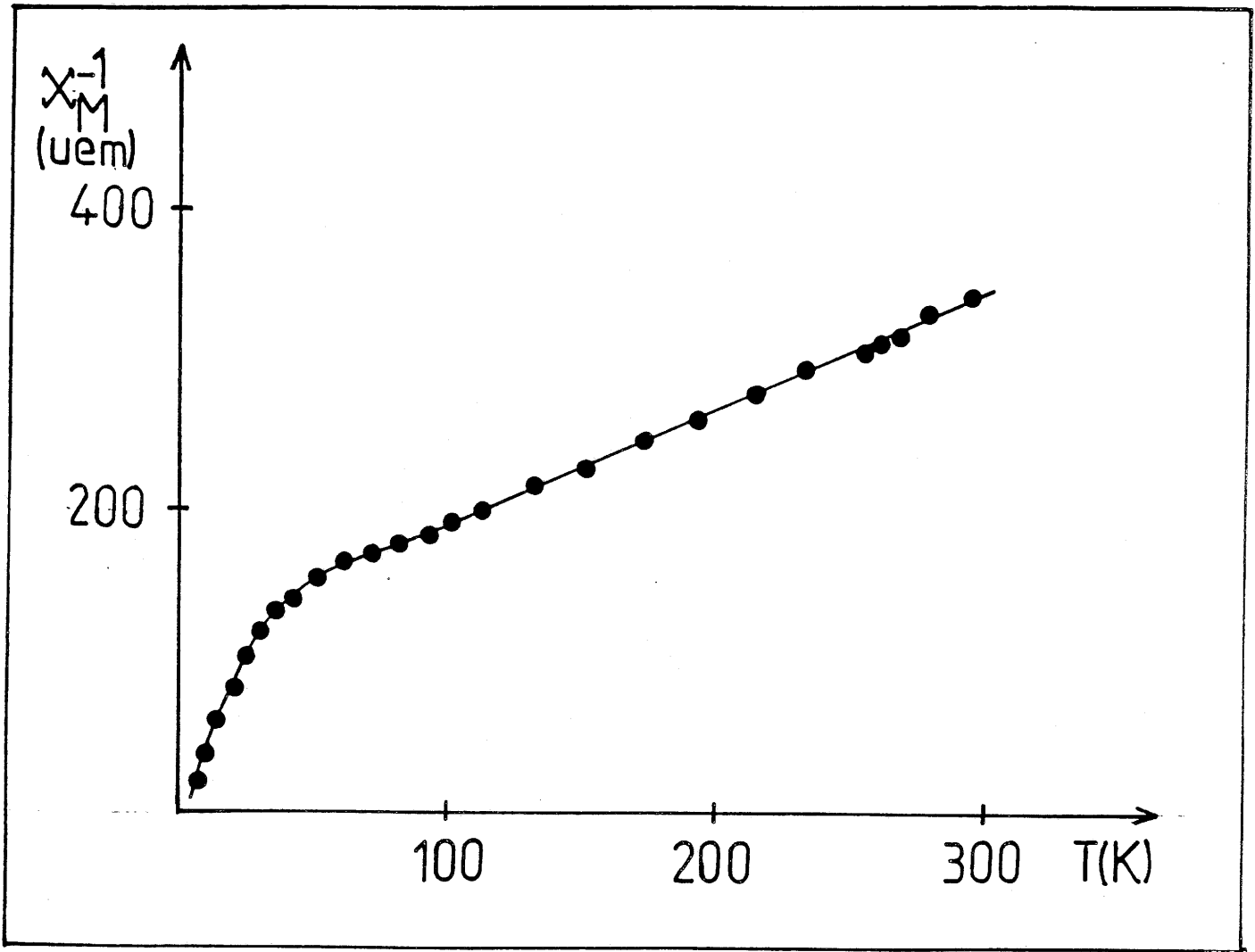


Fig.25 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de CsPdAlF₆.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- 2.1 - A. TRESSAUD et J.M. DANCE
"Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", Vol.20, 133,
Academic Press (1977).
- 2.2 - A. TRESSAUD et J.M. DANCE,
"Structure and Bonding", Vol.52, 87, Springer-Verlag Ed. (1982).
- 2.3 - J.B. GOODENOUGH et J.M. LONGO,
Landolt-Bornstein series, Vol.III/4a, 126, Berlin, Heidelberg, New York,
Springer-Verlag (1970).
- 2.4 - D. BABEL,
"Structure and Bonding", Vol.3, 1, Berlin, Heidelberg, New York, Springer-
Verlag (1967).
- 2.5 - L.J. DE JONGH et A.R. MIEDEMA,
Adv. Phys., 23, 1 (1974).
- 2.6 - L.J. DE JONGH
"Static thermodynamic properties of site-random magnetic systems and the
percolation problem" dans "Magnetic Phase Transition", p. 172, M. Ausloos
et R.J. Elliott Ed. (1983).
- 2.7 - L.J. DE JONGH,
"Magneto-structural correlations in extended magnetic chain systems", NATO
ASI series : Mathematical and Physical Sciences, Vol.140, 1, R.D. Willett, D.
Gatteschi et O. Kahn Ed. (1985).
- 2.8 - A. BYSTRÖM,
Ark. Kemi. Mineral. Geol. 18 (10), 1 (1944).
- 2.9 - R. COSIER, A. WISE, A. TRESSAUD, J. GRANNEC, R. OLAZCUAGA et
J. PORTIER,
C.R. Acad. Sc., 271, 142 (1970).
- 2.10 - J.P. CHAMINADE,
Thèse Doctorat ès Sciences, Université Bordeaux I (1974).
- 2.11 - A. TRESSAUD, J.M. DANCE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 9, 1219 (1974).
- 2.12 - G. GUISEPETTI et C. TADINI,
Tschermarks Mineral. Petrogr. Mitt., 25, 57 (1978).
- 2.13 - R. HAEGELE, W. VERSCHAREN, D. BABEL, J.M. DANCE et
A. TRESSAUD,
J. Solid State Chem., 24, 77 (1978).

- 2.14 - O. KNOP, T.S. CAMERON et K. JOCHEM,
J. Solid State Chem., 43, 213 (1982).
- 2.15 - Y. LALIGANT , G. FERÉY, G. HEGER et J. PANNETIER,
Z. anorg. allg. Chem., 553, 163 (1987).
- 2.16 - W. VERSCHAREN et D. BABEL
J. Solid State Chem., 24, 405 (1978).
- 2.17 - G. COURBION, G. FERÉY, H. HOLLER et D. BABEL,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 25, 435 (1988).
- 2.18 - S. KUMMER, W. MASSA et D. BABEL,
Z. Naturforsch., 43b, 694 (1988).
- 2.19 - J. RENAUDIN, M. LEBLANC, G. FERÉY, A. de KOZAK et
M. SAMOUEL,
J. Solid State Chem., 73, 603 (1988).
- 2.20 - O.V. YAKUBOVICH, V.S. URUSOV, G. FRENZEN, W. MASSA et
D. BABEL,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 27, 467 (1990).
- 2.21 - Y. LALIGANT , Y. CALAGE, G. HEGER, J. PANNETIER et G. FERÉY,
J. Solid State Chem., 78, 66 (1989).
- 2.22 - C.K. JOHNSON,
ORTEP, A Fortran thermal ellipsoid plot program for crystal structure
illustration, Oak Ridge (USA), 1965 and Ulm (Allemagne), 1973.
- 2.23 - R.D. SHANNON,
Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- 2.24 - R.E. SCHMIDT,
Thèse, Marburg (Allemagne) (1985).
- 2.25 - R.X. FISCHER,
STRUPLO-84, J. Appl. Cryst., 18, 258 (1985).
- 2.26 - J.M. DANCE, J. GRANNEC, C. JACOBONI et A. TRESSAUD,
C.R. Acad. Sc., 279, 601 (1974).
- 2.27 - G. HEGER,
Int. J. Magn., 5, 119 (1973).
- 2.28 - J.C. BONNER et M.E. FISCHER,
Phys. Rev., 135, 640 (1964).
- 2.29 - M.E. FISCHER,
Am. J. Phys., 32, 343 (1964).
- 2.30 - A. de KOZAK, M. SAMOUEL, J. RENAUDIN et G. FERÉY,
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 27, 771 (1990).

- 2.31 - A. SLEIGHT,
Inorg. Chem., 7, 1704 (1968).
- 2.32 - B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 6, 1305 (1971).
- 2.33 - F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY,
Phys. Rev., 98, 903 (1955).
- 2.34 - A. MAGNELI,
Acta Chem. Scand., 7, 315 (1953).
- 2.35 - D. BABEL,
Z. anorg. allg. Chem., 387, 161 (1972).
- 2.36 - D. BABEL et A. TRESSAUD,
dans " Inorganic Solid Fluorides" Crystal Chemistry of Fluorides,
P. Hagenmuller Ed., Academic Press (1985), chapitre 3 (et références citées).
- 2.37 - T. FLEISCHER et R. HOPPE,
J. Fluorine Chem., 19, 529 (1982).
- 2.38 - A. TRESSAUD, R. de PAPE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER,
Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 3411 (1970).
- 2.39 - G. FERREY, M. LEBLANC et R. de PAPE,
J. Solid State Chem., 40, 1 (1981).
- 2.40 - B.G. MÜLLER,
J. Fluorine Chem., 17, 317 (1981).
- 2.41 - D.B. WILES et R.A. YOUNG,
J. Appl. Cryst., 14, 149 (1981).
- 2.42 - G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F.P. RICCI,
Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958).
- 2.43 - A. HEMON,
Thèse, Université du Maine, LE MANS (1991).
- 2.44 - R. JESSE et R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem., 428, 91 (1977).
- 2.45 - A. LE BAIL, Y. GAO, J.L. FOURQUET et C. JACOBONI,
Mat. Res. Bull., 25, 831 (1990).
- 2.46 - A. HEMON, A. LE BAIL et G. COURBION,
J. Solid State Chem., 81, 299 (1989).

CHAPITRE III

COMPOSES FLUORES A BASE DE PALLADIUM



Le palladium divalent a la particularité de posséder une coordinence [6] ou [4] selon la structure des composés fluorés où il intervient (3.1-3.5). Il peut ainsi adopter une configuration électronique d^8 à spin fort (coordinence [6]), il est diamagnétique si sa configuration est à spin faible (coordinence [4]). Les distances moyennes $Pd^{2+}-F$ sont très différentes dans ces deux cas : pour un environnement plan carré, elles varient de 1,92 à 2 Å alors qu'elles sont comprises entre 2,15 et 2,20 Å pour une coordinence octaédrique (3.6).

L'étude de familles structurales variées comportant du palladium (II) sera développée dans ce chapitre. Parmi celles-ci, seules les phases de type $CsPd_2F_5$ avaient fait l'objet d'investigations sur le plan cristallographique. Leur intérêt résidait en fait dans leurs points communs avec les structures de types wébérite et pyrochlore : il s'avérait donc indispensable d'analyser de manière approfondie leur comportement magnétique.

I - LES COMPOSES DE TYPE $CsPd_2F_5$

I-1- LA PHASE $CsPd_2F_5$

I-1-1- Analyse radiocristallographique

La phase $CsPd_2F_5$ a été isolée pour la première fois par Müller (3.4). La structure est caractérisée par l'ordre qui s'établit entre les ions palladium : la moitié d'entre eux (configuration à spin fort) occupent des octaèdres mettant leurs sommets en commun pour former des chaînes distordues; celles-ci sont connectées entre elles par des plans carrés où est localisée l'autre moitié du palladium divalent (configuration à spin faible). La figure 26 montre l'analogie entre les structures de $CsPd_2F_5$ et de $CsAgAlF_6$ de type pyrochlore ordonné.

La synthèse de $CsPd_2F_5$ a été réalisée à partir d'un mélange en proportions stoechiométriques des fluorures binaires. La réaction a été effectuée à 600°C pendant 15 heures, suivie d'une trempe. L'indexation du spectre de poudre à partir des paramètres de maille établis par Müller dans le groupe d'espace $Imma$ est donnée en annexe I dans le tableau A-I-7. Le tableau XVIII rassemble également les caractéristiques cristallographiques du composé. Nous y avons rajouté les angles de liaison qui n'avaient pas été déterminés précédemment.

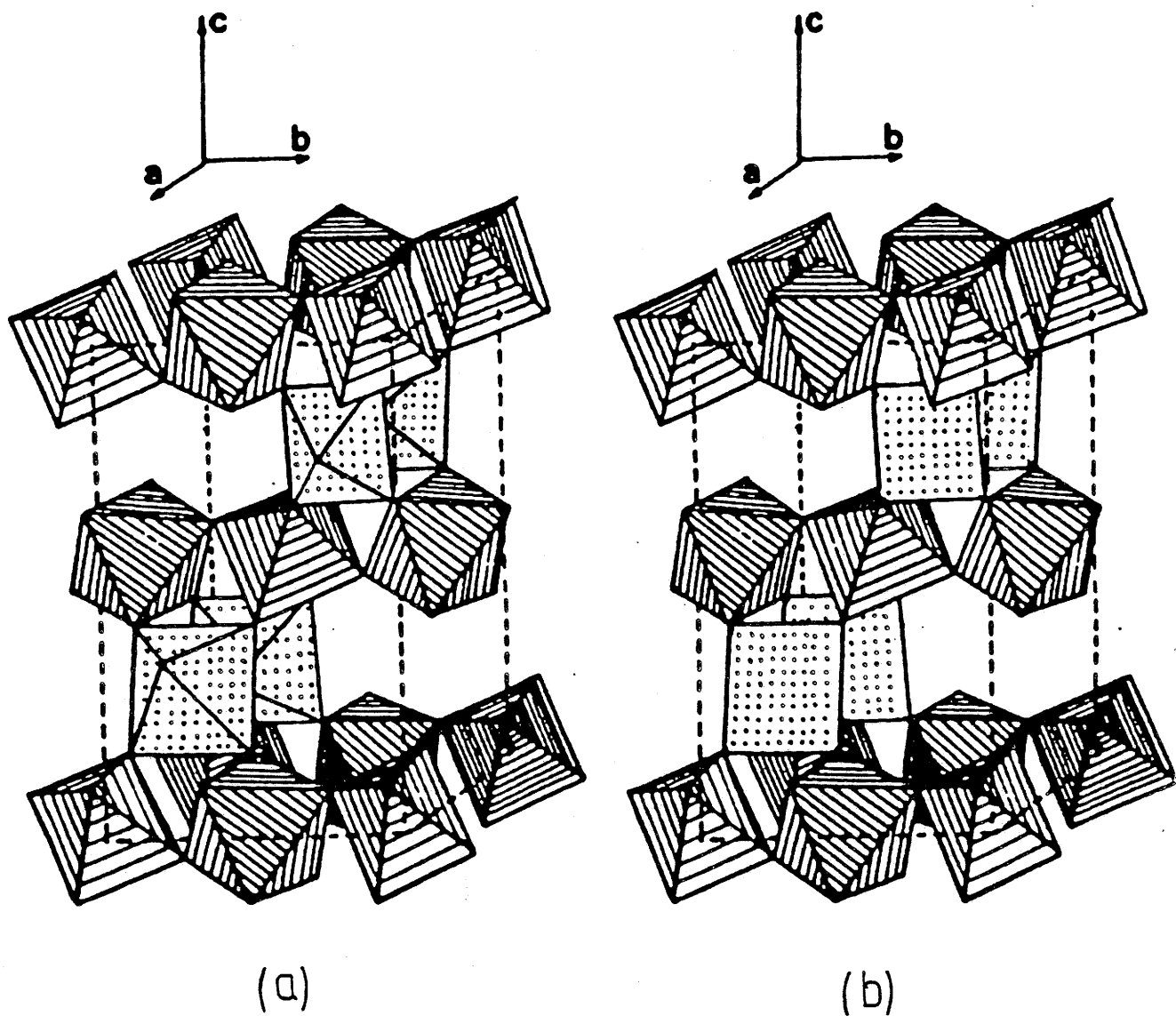


Fig.26 - Comparaison des structures de CsPdAlF_6 (a) et CsPd_2F_5 (b)
a) chaînes d'octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ suivant [100] et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ suivant [010].
b) chaînes d'octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ suivant [010] et plans carrés $(\text{PdF}_4)^{2-}$ suivant [100].

Tableau XVIII - Caractéristiques cristallographiques de CsPd₂F₅ (d'après 3.4).

Symétrie		orthorhombique		
Groupe d'espace		Imma; Z=4		
Paramètres de maille		a = 6,53(3)Å		
		b = 7,86(2)Å		
		c = 10,79(9)Å		
		V = 553,8(Å) ³		
Coordonnées atomiques				
Cs	4e	0	0,25	0,38
Pd	4a	0	0	0
Pd	4d	0,25	0,25	0,75
F1	4e	0	0,25	0,08
F2	16j	0,25	0,92	0,12
<u>Distances interatomiques (Å)</u>				
Cs(4e)-F1(4e)		3,251(3)	Pd(4a)-F1(4e)	2x 2,163
	2x	3,286(1)	-F2(16j)	4x 2,164
- F2(16j)	4x	3,044(8)		
	4x	3,356(6)	Pd(4d)-F2(16j)	4x 1,951
F1(4e)-F1(4e)		4,326(16)	F2(16j)-F2(16j)	2,741(5)
-F2(16j)		3,049(9)		
<u>Angles de liaison (°)</u>				
F2-Pd(4a)-F2		81,7(2)/98,3(2)	Pd(4a)-F1-Pd(4a)	131,0(2)
		180,0(2)	Pd(4a)-F2-Pd(4d)	127,7(2)
F2-Pd(4a)-F1		89,6(2)/90,3(2)		
F2-Pd(4d)-F2		89,4(2)/90,6(2)		
		180,0(2)		

I-1-2- Etude magnétique

Les mesures magnétiques sur poudre ont été effectuées à l'aide d'une balance de Faraday de 4 à 300 K et d'un magnétomètre de type SQUID pour l'étude jusqu'à 2 K.

Une dépendance linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température est observée de 150 à 300 K (Figure 27). La constante de Curie molaire $C_M = 1,18 \pm 0,05$ est en bon accord avec la valeur théorique pour un seul ion Pd^{2+} à spin fort ($C_M = 1$). La valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -240 \pm 10$ K) caractérise de fortes interactions antiferromagnétiques au sein des chaînes de palladium.

A plus basse température apparaît un ordre tridimensionnel. La température d'ordre antiferromagnétique $T_N = 38 \pm 3$ K a été déterminée à partir de la courbe $\sigma_0 = f(T)$ (Fig.27).

Les valeurs de σ_0 ont été obtenues par extrapolation à $H = 0$ des courbes $\sigma = f(H)$. Cette composante ferromagnétique atteint une valeur de $0,098 \pm 0,005 \mu_B$ à 2K : un tel comportement peut être attribué à un antiferromagnétisme canté.

I-1-3- Détermination de la structure magnétique par diffraction de neutrons.

Les spectres enregistrés à 100 K et à 4 K pour la longueur d'onde $\lambda = 2,522$ Å sont représentés à la figure 28 ainsi que le spectre différence. Le domaine angulaire exploré est compris entre 6 et 86° en 2θ .

Une étude préliminaire de la structure nucléaire dans le domaine paramagnétique a été effectuée. L'examen du spectre à 100 K montre l'existence des raies caractéristiques de la phase CsPd_2F_5 , mais également la présence en faible quantité d'oxyde de palladium (Figure 28). L'affinement a été conduit simultanément pour les deux phases suivant la méthode de Rietveld (3.7,3.8) en prenant en compte des facteurs d'agitation thermique isotrope pour les cations et les anions. Les valeurs des longueurs de Fermi utilisées sont les suivantes : $b_{\text{Cs}} = 0,542 \cdot 10^{-12}$ cm, $b_{\text{Pd}} = 0,59 \cdot 10^{-12}$ cm et $b_{\text{F}} = 0,565 \cdot 10^{-12}$ cm (3.9). Le facteur de reliabilité obtenu est alors $R = 0,020$. Les paramètres de la maille et les coordonnées atomiques obtenus sont donnés dans le tableau XIX. La figure 29 représente le spectre calculé et le spectre expérimental à 100 K : les résultats sont en accord avec ceux de Müller.

A basse température, nous observons l'apparition d'une raie supplémentaire ainsi qu'une augmentation d'intensité de certaines réflexions : ce résultat confirme l'ordre antiferromagnétique mis en évidence par mesures magnétiques. L'unique raie

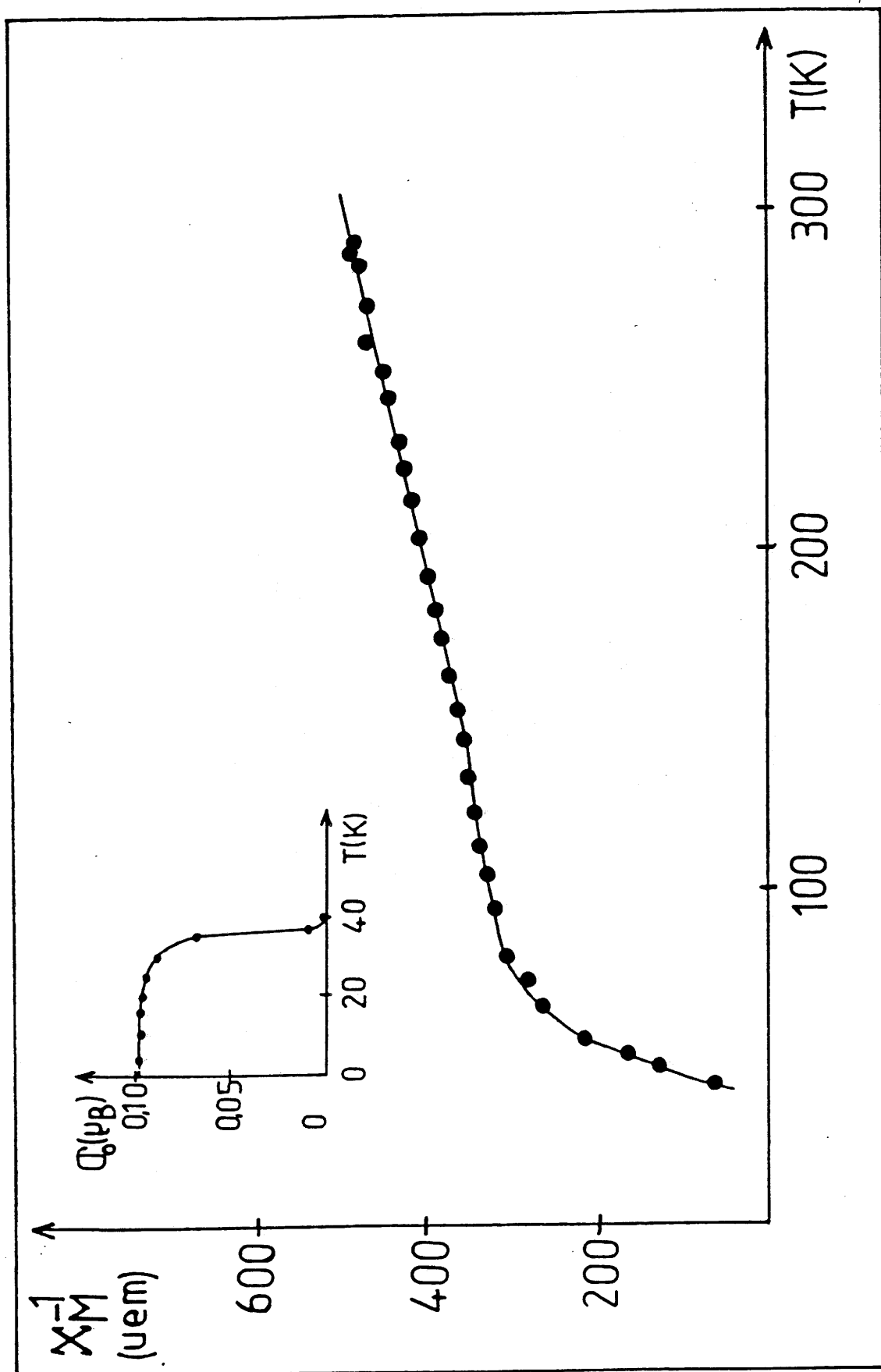


Fig.27 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque et de l'aimantation à champ nul pour CsPd₂F₅.

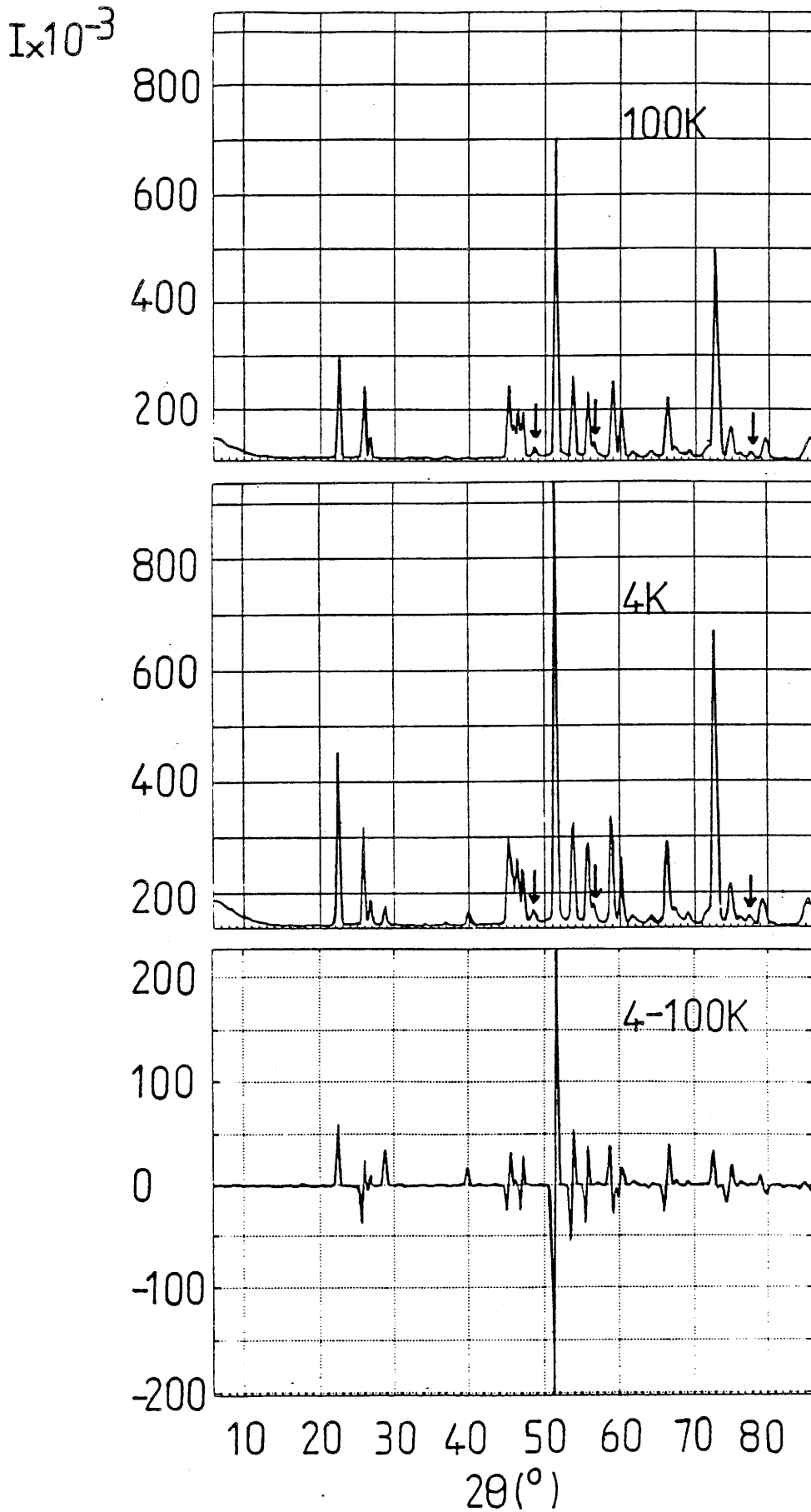


Fig.28 - Spectres de diffraction de neutrons sur poudre de CsPd₂F₅ à 100 K et à 4 K et spectre différence ($\lambda = 2,522 \text{ \AA}$) [\downarrow : PdO].

Tableau XIX -Paramètres de la maille et coordonnées atomiques déterminés par diffraction de neutrons pour CsPd₂F₅.

Groupe d'espace		Imma; Z=4			
Paramètres de maille		a = 6,473(2)Å			
		b = 7,853(5)Å			
		c = 10,718(3)Å			
		V = 544,8(3)Å ³			
Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope.					
(Les déviations standards sont données entre parenthèses)					
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Cs	4e	0	0,25	0,388(8)	0,31(2)
Pd1	4a	0	0	0	0,33(2)
Pd2	4d	0,25	0,25	0,75	0,31(2)
F1	4e	0	0,25	0,083(2)	1,01(2)
F2	16j	0,250(2)	0,927(6)	0,119(2)	1,01(2)

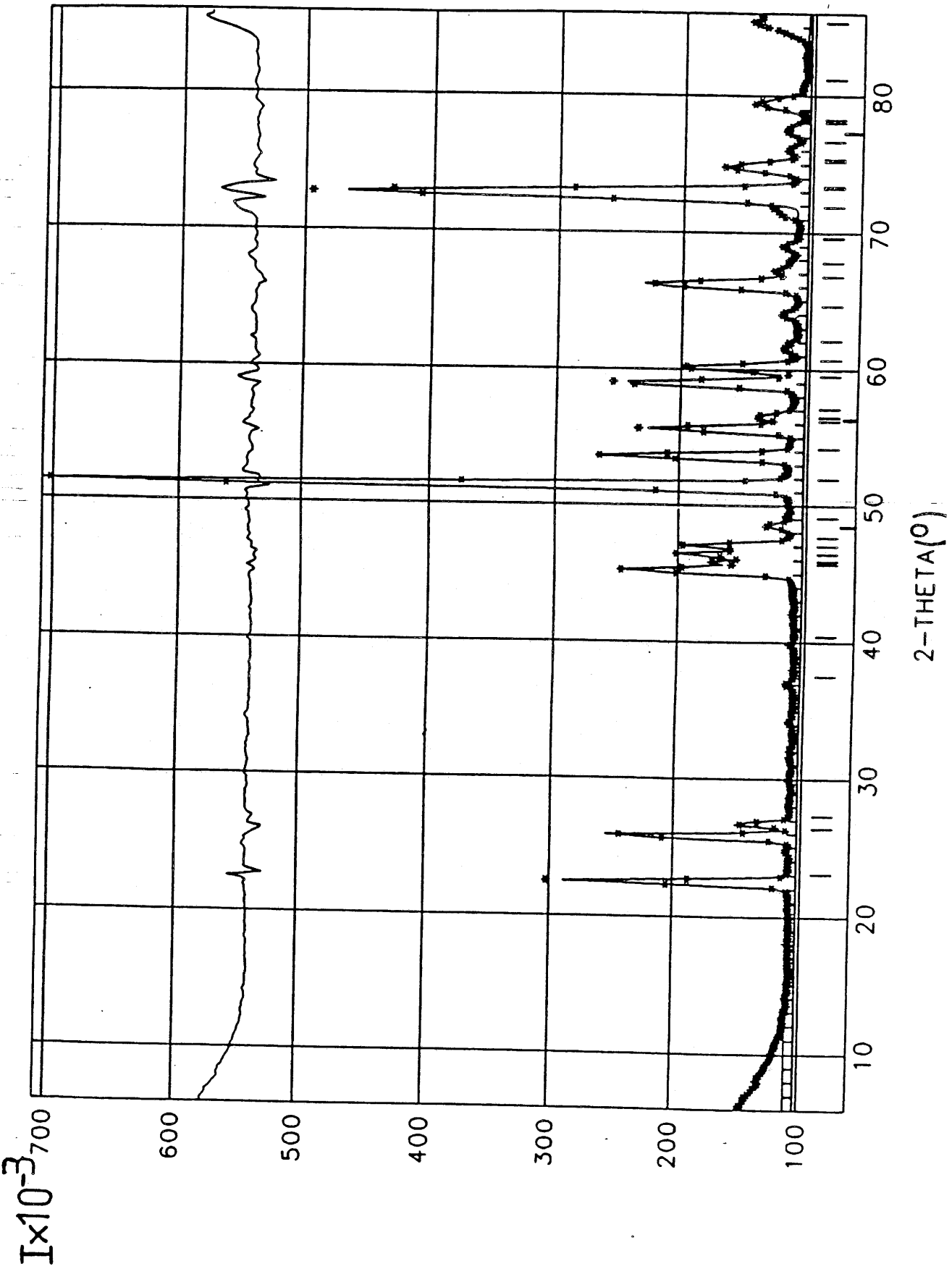


Fig.29 - Spectres de diffraction de neutrons de CsPd₂F₅ à 100 K.

(** spectre expérimental; — spectre calculé).

Le spectre différence est donné au-dessus.

purement magnétique s'indexe dans le groupe d'espace $Im\bar{m}a$ avec les indices 110 : les mailles nucléaire et magnétique sont identiques.

L'oxyde de palladium présent en faibles proportions dans la poudre ne modifie pas les caractéristiques magnétiques de $CsPd_2F_5$ en raison de son caractère diamagnétique.

Le comportement antiferromagnétique du composé nécessite la prise en compte de 6 ions palladium par maille (4 ions paramagnétiques et 2 diamagnétiques) pour affiner la structure magnétique. Le meilleur résultat est obtenu en orientant les moments magnétiques dans le plan xoz , la composante selon y étant nulle : les facteurs de reliabilité magnétique et nucléaire sont alors égaux respectivement à 0,093 et à 0,057.

Les valeurs affinées des composantes et des modules des moments magnétiques dans le groupe magnétique $Im\bar{m}a$ (3.10) sont données dans le tableau XX.

Tableau XX - Composantes et modules des moments magnétiques dans le groupe $Im\bar{m}a$ pour $CsPd_2F_5$.

Atome	x	y	z	M_x ($\pm 0,2\mu_B$)	M_y	M_z ($\pm 0,09\mu_B$)	M ($\pm 0,06\mu_B$)
Pd12	0	0	0	- 0,475	0	1,485	1,56
Pd13	0,5	0	0,5	0,475	0	- 1,485	1,56
Pd14	0	0,5	0	0,475	0	1,485	1,56
Pd15	0,5	0,5	0,5	- 0,475	0	- 1,485	1,56

Les intensités des raies magnétiques et nucléaires observées et calculées à 4 K sont rassemblées dans le tableau XXI. L'angle du moment est de 18° par rapport à l'axe z ; la figure 30 représente une projection selon $[100]$ de la structure magnétique de $CsPd_2F_5$.

La valeur de l'aimantation déduite des mesures ($M = 1,56 \mu_B$) est inférieure à la valeur théorique pour un ion Pd^{2+} à spin fort en coordinence [6]. Un tel résultat est vraisemblablement dû à une réduction du spin, phénomène rencontré usuellement pour des fluorures antiferromagnétiques de basse dimensionalité (1D et 2D) de type Heisenberg (3.11, 3.12).

La variation thermique de l'intensité des raies magnétiques permet d'évaluer la température d'ordre qui peut être estimée à 34 ± 3 K. Cette valeur est moins précise que celle déterminée par les mesures magnétiques (38 ± 3 K) : l'apparition d'une seule raie purement magnétique de faible intensité sur les spectres de diffraction ne

Tableau XXI - Intensités des raies nucléaires et magnétiques calculées et intensités observées par diffraction de neutrons à 4K pour CsPd₂F₅.
(Les valeurs indiquées doivent être multipliées par un facteur 10³).

h k l	2θ(°)	I _{Nucl.}	I _{Magn.}	I _{Tot.}	I _{obs.}
0 1 1	22,40	514	112	626	630
1 0 1	25,80	416	0	416	358
0 0 2	26,70	136	0	136	110
1 1 0	28,70	0	88	88	86
0 2 0	36,35	18	0	18	22
1 1 2	39,85	2	54	56	56,5
0 1 3	45,10	247	6	253	248
2 0 0	45,40	224	0	224	220
1 2 1	45,80	178	0	178	168
0 2 2	46,35	259	0	259	260
1 0 3	47,10	231	0	231	249
2 1 1	51,45	1959	28	1987	1970
2 0 2	53,70	500	0	500	523
0 3 1	58,85	522	8	530	555
2 2 0	60,20	360	0	360	341
1 2 3	61,50	43	0	43	52
1 3 0	62,05	0	6,5	6,5	15
1 1 4	64,10	32	5	37	58
2 1 3	66,30	552	8	560	532
2 2 2	67,25	85	0	85	110
0 2 4	69,00	58	0	58	82
1 3 2	69,02	0,7	7	7,7	10
0 3 3	72,80	1808	2	1810	1950
3 0 1	72,85	70	0	70	75
3 1 0	74,25	0	2,25	2,25	5,15
0 1 5	74,75	1,5	0,37	1,87	2
2 0 4	74,95	327	0	327	324
1 0 5	76,20	58	0	58	68
2 3 1	77,70	25	3,8	28,8	20
0 4 0	79,30	209	0	209	206

permet pas en effet une détermination rigoureuse de T_N . La faible composante ferromagnétique détectée en dessous de cette température peut être attribuée à un phénomène de non compensation des moments magnétiques. La valeur de l'aimantation à champ nul n'atteignant que $0,098 \pm 0,005 \mu_B$ à 2 K, l'angle de canting ne peut être apprécié exactement par diffraction de neutrons compte tenu de l'erreur relative commise sur l'évaluation des moments magnétiques.

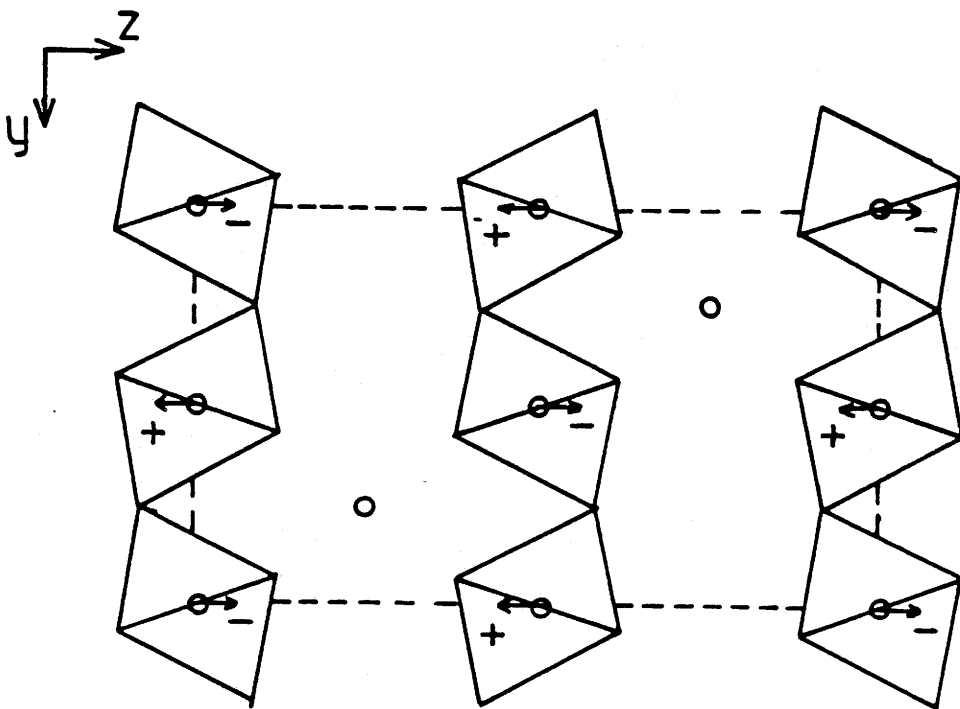


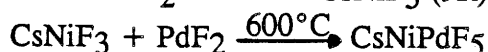
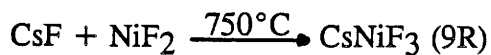
Fig.30 - Projection selon [100] de la structure magnétique de CsPd₂F₅.

I-2- LA PHASE CsNiPdF₅

I-2-1- Analyse radiocristallographique

Cette phase avait été signalée antérieurement par Müller qui en avait déterminé les paramètres par isotypie avec CsPd₂F₅, dans le groupe d'espace Imma : a = 6,499(1) Å ; b = 7,504(2) Å ; c = 10,573(3) Å (3.4).

La synthèse à l'état solide, effectuée en tube scellé de platine, se fait en deux étapes :



Le traitement thermique est suivi d'une trempe. Plusieurs recuits dans les mêmes conditions sont nécessaires pour isoler la phase. Il a cependant été impossible d'éviter la présence de faibles quantités de CsNiF₃ (9R) et d'oxyde de palladium.

Les paramètres de CsNiPdF₅ sont en bon accord avec ceux obtenus par Müller. L'indexation du spectre de poudre est donnée en annexe dans le tableau A-I-8.

A partir de cette hypothèse structurale, nous avons entrepris un affinement des paramètres structuraux par la méthode des profils de Rietveld. Il était important en effet de localiser avec précision les ions Ni²⁺ et Pd²⁺ et de définir leur environnement anionique dans la structure.

I-2-2- Détermination structurale sur poudre par diffraction X et affinement par la méthode de Rietveld.

L'hygroscopicité du composé nécessite de nouveau l'emploi d'une cellule étanche pour l'acquisition des données (cf. Chapitre I). La résolution de la structure a été conduite en affinant simultanément les paramètres structuraux de CsNiPdF₅ et ceux des autres phases minoritaires détectées par diffraction X [CsNiF₃ (9R) et PdO]. Les caractéristiques de l'enregistrement des données et des affinements sont indiquées dans le tableau XXII. Le facteur de reliabilité final, R_I, relatif à la phase CsNiPdF₅ est égal à 0,031. La figure 31 montre la bonne concordance entre le spectre expérimental et le spectre calculé après affinement.

Le tableau XXIII regroupe les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope. Sur le tableau XXIV sont rassemblés les distances interatomiques et angles de liaison caractéristiques.

Tableau XXII - Conditions d'acquisition des données de diffraction X et facteurs de reliabilité obtenus après affinement pour CsNiPdF₅.

Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Imma ; Z=4
a(Å)	6,504(1)
b(Å)	7,507(1)
c(Å)	10,582(2)
V(Å ³)	516,7(2)
Diffractomètre	Philips PW 1050
Longueur d'onde	Cu K α (K α 2/K α 1=0,50)
Domaine angulaire	10° < 2 θ < 110°
Pas angulaire	0,02°
Programme d'affinement	DBW 3.2S (cf.chapître I)
Nombre de réflexions	742
Nombre de paramètres affinés	28
Fonction pour le profil	PY= η L + (1- η)G : η =0,546
Loi d'évolution de la largeur à mi-hauteur	H ² =Utg ² θ +Vtg θ +W
R _p	0,059
R _{wp}	0,082
R _I (CsNiPdF ₅)	0,031

I-2-3- Description de la structure

CsNiPdF₅ est isotype de CsPd₂F₅ : les ions Ni²⁺ sont localisés en site octaédrique tandis que le palladium(II) adopte une coordinence quatre. Les distances Pd-F observées (d_{Pd-F} = 1,969 Å) sont identiques et particulièrement courtes : elles sont donc caractéristiques d'un environnement plan carré (3.6); ces valeurs sont d'ailleurs tout-à-fait comparables à celles obtenues dans CsPd₂F₅ (d_{Pd-F} = 1,951 Å).

L'octaèdre (NiF₆)⁴⁻ est pratiquement régulier : un très léger allongement se produit cependant dans la direction du fluor F1 assurant la connexion entre les octaèdres de la chaîne. La distance moyenne Ni-F (<Ni-F> = 2,003 Å) est en très bon accord avec la somme des rayons ioniques pour un ion Ni²⁺ en coordinence six (3.13). Elle est d'ailleurs du même ordre de grandeur que celle déterminée dans la wébérite Na₂NiInF₇ (<Ni-F> = 1,983 Å). Un comportement identique à celui de CsPd₂F₅ et des pyrochlores est observé dans l'agencement de ces octaèdres : un basculement relativement important a lieu au sein de la chaîne (angle Ni-F1-Ni = 137,9°) comme le montre la figure 32.

Le polyèdre entourant Cs⁺ est plus distordu que pour CsPd₂F₅ : les distances Cs-F1 sont voisines dans les deux structures; en revanche quatre distances Cs-F2 sont plus courtes et quatre autres nettement plus longues (Tableaux XVIII et XXIV) : la distance moyenne <Cs-F> est très voisine de celle obtenue dans CsPd₂F₅ (3,220 Å). La coordinence de Cs⁺ est donc aussi égale à 11.

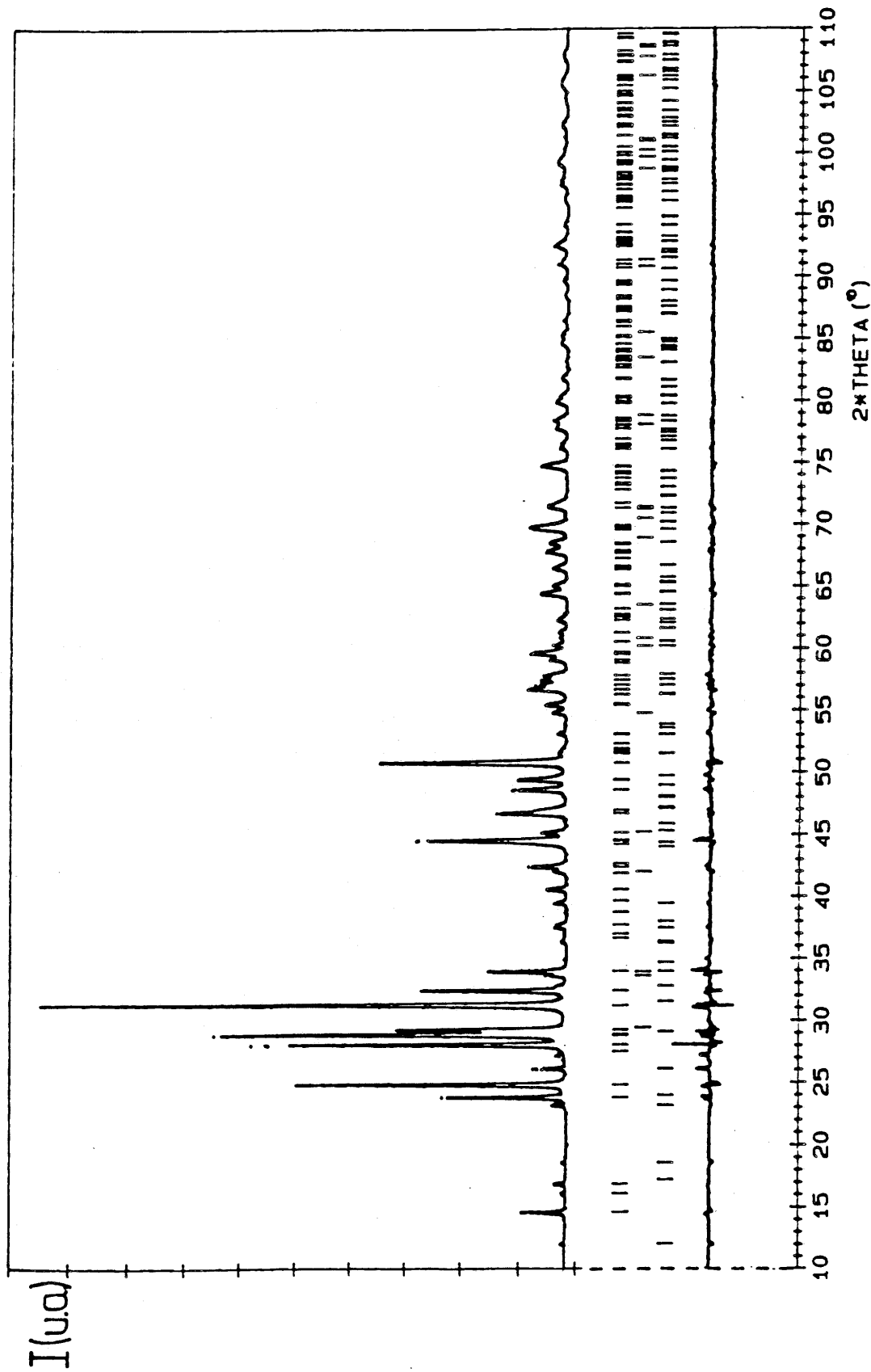


Fig.31 - Spectres de diffraction X de CsNiPdF5.

(.. spectre expérimental, — spectre obtenu après affinement par la méthode des profils de Rietveld).

Le spectre différence est donné au-dessous.

Tableau XXIII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour CsNiPdF₅.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Cs	4e	0	0,25	0,3760(2)	1,80(5)
Ni	4a	0	0	0	0,75(8)
Pd	4d	0,25	0,25	0,75	0,67(4)
F1	4e	0	0,25	0,0682(9)	1,10(30)
F2	16j	0,2260(10)	0,9368(5)	0,1202(4)	2,60(15)

Tableau XXIV - Distances interatomiques et angles de liaison dans CsNiPdF₅.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>					
Cs-F1	3,250(9)	Ni-F2	4x	1,999(5)	
	2x	3,300(9)	Ni-F1	2x	2,011(3)
Cs-F2	4x	3,440(8)	< Ni-F >		2,003(4)
	4x	2,950(8)			
< Cs-F >	3,219(7)	Pd-F2	4x	1,969(4)	
<u>Angles de liaison (°)</u>					
F1-Ni-F1	180,0(2)	Ni-F1-Ni		137,9(2)	
F2-Ni-F2	85,5(2)/95,5(2)	Ni-F2-Pd		132,2(2)	
	180,0(2)				
F2-Ni-F1	89,6(2)/90,4(2)				
F2-Pd-F2	90,8(2)/89,2(2)				
	180,0(2)				

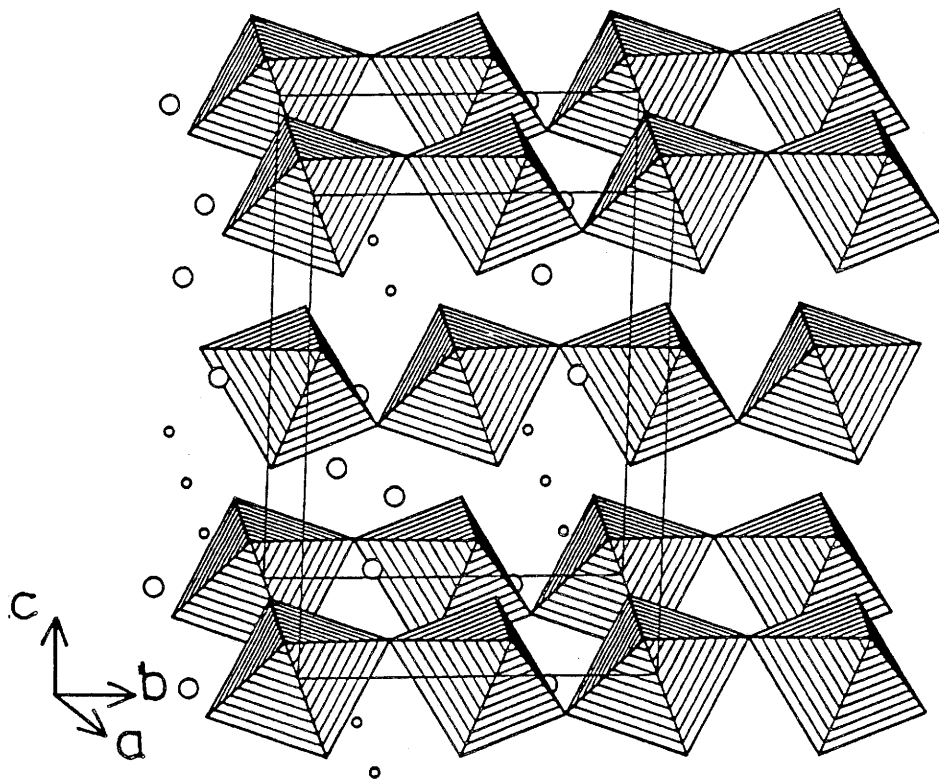


Fig.32 - Vue en perspective de la structure de CsNiPdF_5 , montrant les chaînes $[\text{NiF}_5]_n^{3n-}$.

La structure de CsNiPdF_5 se décrit donc par un enchaînement d'octaèdres $(\text{NiF}_6)^{4-}$ associés par les sommets en position trans, selon la direction $[010]$. Ces chaînes sont connectées entre elles par des plans carrés $(\text{PdF}_4)^{2-}$ qui partagent tous les atomes de fluor F_2 avec les octaèdres de nickel. La succession de ces plans se fait dans la direction $[100]$.

I-2-4- Etude magnétique

Les mesures magnétiques sur poudre ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour CsPd_2F_5 (2-300 K).

Une dépendance linéaire de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température est observée de 140 à 300 K (Figure 33) : la constante de Curie molaire est égale à $1,30 \pm 0,05$ ($C_{\text{Mthéor.}} = 1$). La valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique $\theta_{\text{p}} = -55 \pm 5$ K caractérise des interactions antiferromagnétiques intrachânes moins importantes que dans le cas de CsPd_2F_5 .

A plus basse température apparaît un ordre tridimensionnel. La température d'ordre antiferromagnétique $T_{\text{N}} = 15 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ a été déterminée à partir de la courbe $\sigma_0 = f(T)$ (Fig.33). Les valeurs de σ_0 ont été obtenues par extrapolation à $H = 0$ des courbes $\sigma = f(H)$. Cette composante ferromagnétique atteint une valeur de

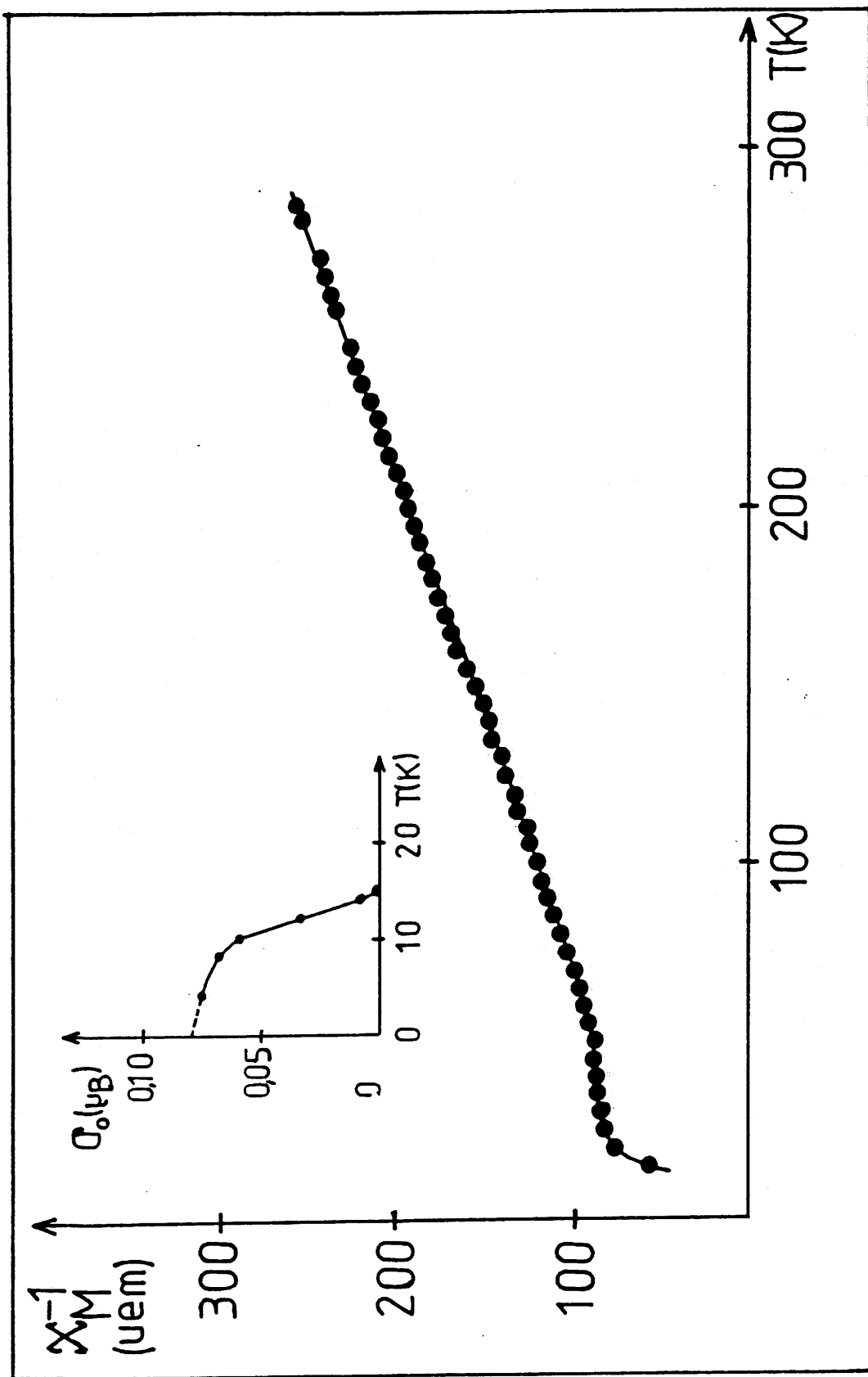


Fig.33 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque et de l'aimantation à champ nul pour CsNiPdF₅.

$0,080 \pm 0,05 \mu_B$ à 2 K. : un tel comportement peut être attribué à un antiferromagnétisme canté.

II - LES COMPOSES DE TYPE $LiSbF_6$

La plupart des composés de formule générale $M^{II}M^{IV}F_6$ dérivent de ReO_3 lorsque la taille des éléments divalents et tétravalents n'est pas trop importante. Les différences entre les divers types structuraux sont dues à l'existence ou non d'un ordre cationique et (ou) à un abaissement de symétrie lié à la nature des cations considérés. Les relations existant entre ces familles ont été déterminées à partir de la valeur du rapport des rayons ioniques de ces cations (Fig.34) (3.14).

Les composés de type ReO_3 ordonné $M^{II}M^{IV}F_6$ (3.15,3.5) sont décrits par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres $M^{II}(M^{IV})F_6$ mettant tous leurs sommets en commun, avec une répartition ordonnée des cations M^{II} et M^{IV} en coordinence six (Fig. 35).

La structure prototype de ces matériaux est cubique, de type $NaSbF_6$ (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $Z=4$) (3.16) : elle provient généralement de la combinaison de cations tétravalents de rayons ioniques compris entre 0,60 et 0,80 Å ($M^{IV} = Zr, Hf, Nb, Sn$) et de cations divalents dont la taille est de l'ordre de 0,70 à 1,10 Å.

La structure rhomboédrique des composés ordonnés $M^{II}M^{IV}F_6$ est décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ (type $LiSbF_6$) (3.17) : elle correspond à une déformation de celle de $NaSbF_6$. Certains composés de même formulation présentent des écarts à cette règle générale en raison de la taille des cations et surtout en présence d'ions Jahn-Teller (3.18, 3.19).

Afin de bien poser les problèmes relatifs aux définitions des mailles, nous avons représenté sur la figure 36 la maille élémentaire rhomboédrique ($Z = 1$; $\alpha = 60^\circ$) du réseau cubique ordonné. La phase de basse température, caractérisée par une distorsion de cette maille élémentaire ($Z = 1$; $\alpha \neq 60^\circ$) le long de l'axe rhomboédrique, peut également être décrite dans le système hexagonal à l'aide d'une maille triple ($Z = 3$) (Fig.37). Ce dernier étant plus simple à exploiter, nous définirons les paramètres cristallins de la phase de basse température dans ce système.

Les relations entre les paramètres des différentes mailles définies ci-dessus sont les suivantes :

$$a_h = 2a_r \sin \alpha_r / 2 ; c_h = a_r [3(1 + 2 \cos \alpha_r)]^{1/2}$$

$$a_p = a_r [(3 - 2 \cos \alpha_r)]^{1/2} ; \cos \alpha_p = (1 - 2 \cos \alpha_r) / (2 \cos \alpha_r - 3)$$

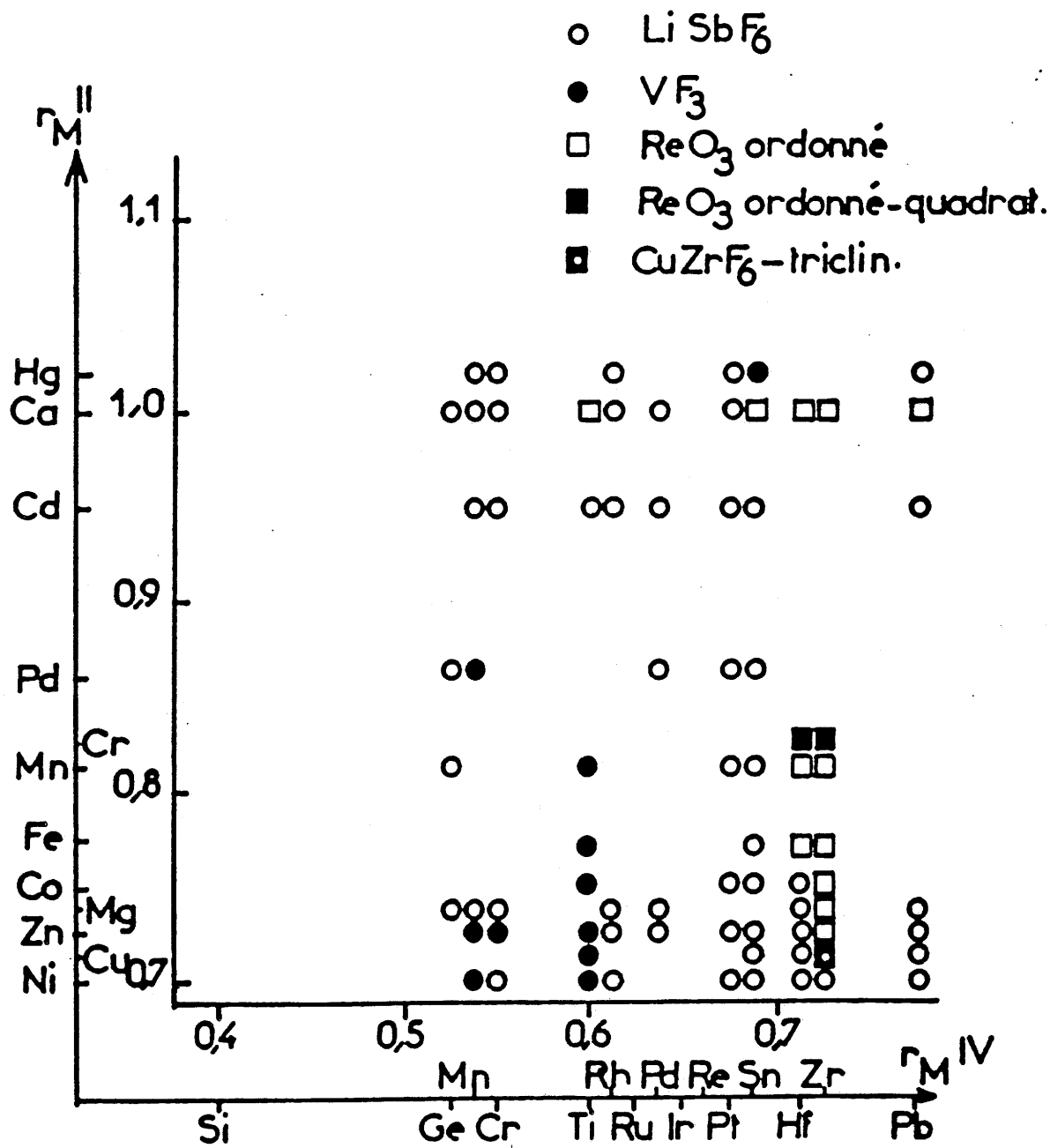


Fig.34 - Les divers types structuraux $M^{II}M^{IV}F_6$ (d'après 3.14).

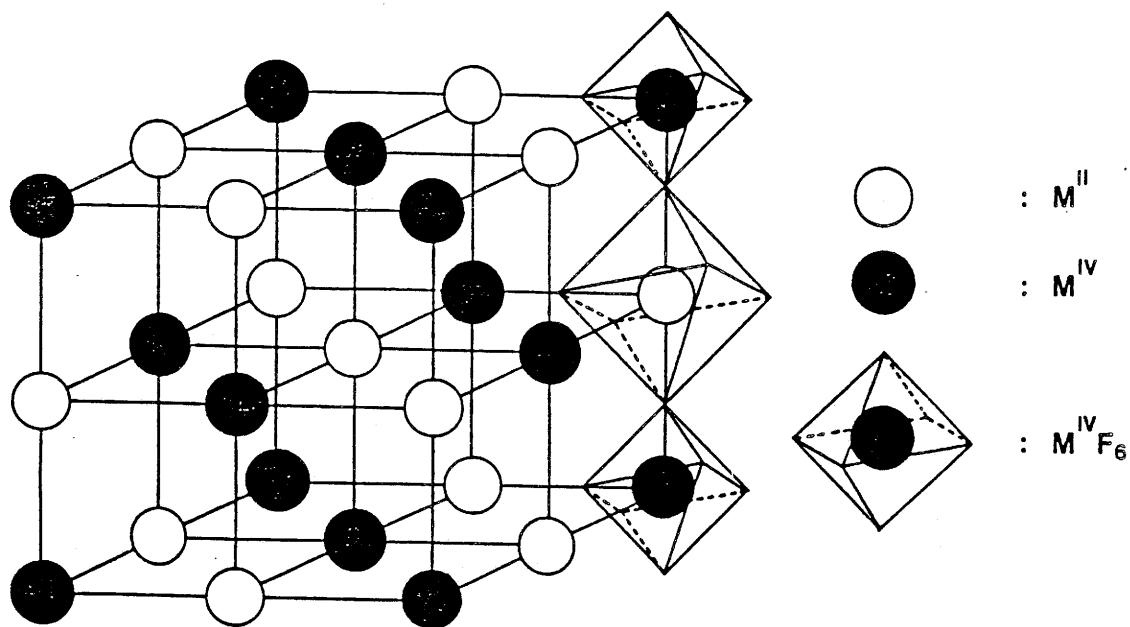


Fig.35 - Structure prototype des composés ReO₃ ordonnés (type NaSbF₆).

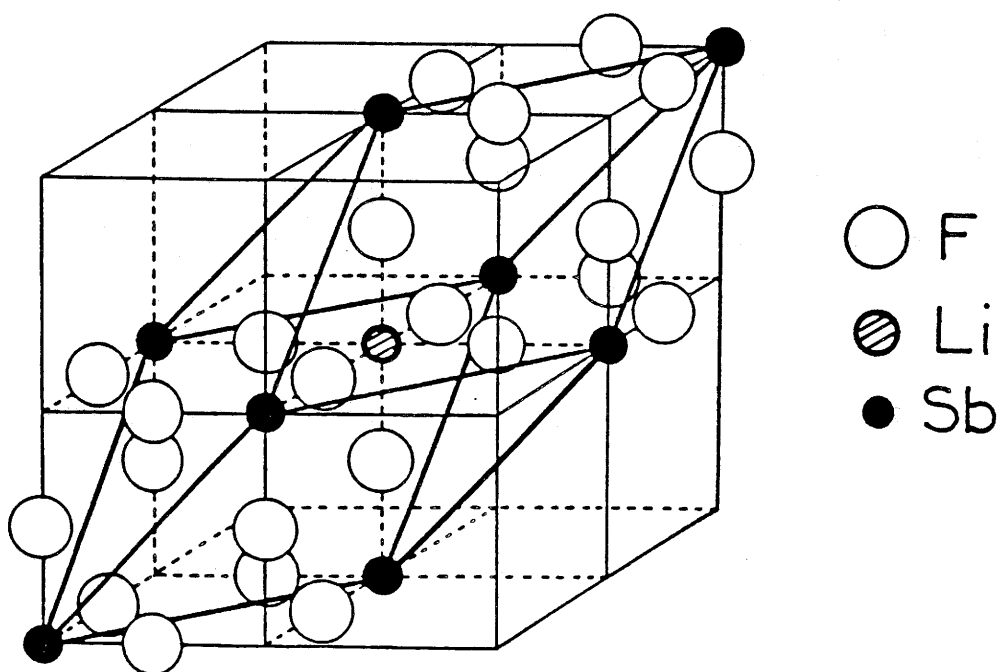


Fig.36 - Maille rhomboédrique élémentaire des composés ReO₃ ordonnés (type LiSbF₆).

a_h, c_h : paramètres de la maille hexagonale.

a_r, α_r : paramètres de la maille rhomboédrique ($\alpha_r \approx 60^\circ$).

a_p, α_p : paramètres de la maille pseudo-cubique ($\alpha_p \approx 90^\circ$).

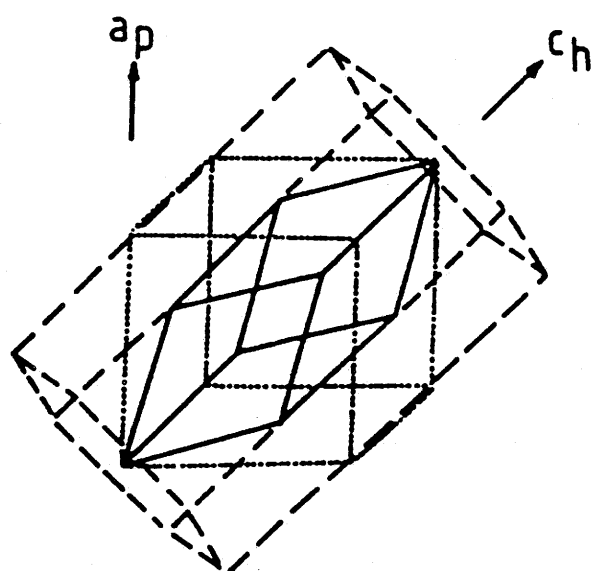


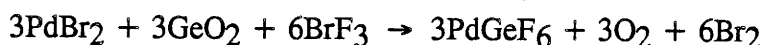
Fig.37 - Relations entre les mailles cubique (...), rhomboédrique (—) et hexagonale (---).

Certains fluorures ternaires de palladium divalent $\text{PdM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ avaient déjà été signalés et leurs propriétés physiques bien établies (3.20, 3.21). Nous avons entrepris de préciser le comportement magnétique de phases homologues qui avaient été identifiées uniquement par diffraction X (3.22). Ces études ont été étendues à de nouveaux composés de palladium (II) susceptibles d'appartenir à l'une de ces familles, grâce à un choix approprié d'éléments tétravalents (3.13).

II-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE.

Les composés PdM^{IV}F₆ (M = Zr, Sn, Hf) ont été obtenus par trempe à partir de mélanges en proportions stoechiométriques de fluorures binaires. Les réactions sont effectuées en tube scellé de platine pendant 15 heures à 800°C pour PdZrF₆ et PdHfF₆ et à 500°C pour PdSnF₆.

La synthèse de PdGeF₆ a été réalisée selon le processus suivant :



Ce composé nous a été fourni par N. Bartlett dans le cadre d'une coopération avec l'Université de Berkeley.

L'analyse radiocristallographique à température ambiante a permis l'indexation des spectres de poudre dans le groupe d'espace R $\bar{3}$ par isotypie avec LiSbF₆. Les paramètres de maille, affinés par la méthode des moindres carrés, sont reportés dans le tableau XXV. L'indexation des spectres de poudre de PdZrF₆ et PdHfF₆ est donnée en annexe respectivement dans les tableaux A-I-9 et A-I-10. Les résultats obtenus pour PdSnF₆ sont en excellent accord avec ceux de Bartlett (3.22).

Tableau XXV - Paramètres cristallins des phases PdM^{IV}F₆.

Composé	a _h (Å); c _h (Å) système hexagonal (Z = 3)	a _r (Å); α _r (°) système rhomb. (Z = 1)	a _p (Å); α _p (°) Système pseudo-cub. (Z = 4)	Ref.
PdZrF ₆	5,65 ± 0,02 14,45 ± 0,02	5,82 ± 0,02 58,10 ± 0,05	8,11 ± 0,02 88,30 ± 0,05	*
PdHfF ₆	5,58 ± 0,02 14,39 ± 0,02	5,78 ± 0,02 57,70 ± 0,05	8,03 ± 0,02 88,00 ± 0,05	*
PdSnF ₆	5,09 ± 0,01 14,64 ± 0,01	5,70 ± 0,01 53,10 ± 0,05	7,64 ± 0,01 83,60 ± 0,05	3.22
PdGeF ₆	5,02 ± 0,02 14,13 ± 0,02	5,53 ± 0,02 54,00 ± 0,05	7,46 ± 0,02 84,50 ± 0,05	3.22

* Ce travail

II-2- ETUDE DES TRANSITIONS STRUCTURALES

Une étude par analyse thermique différentielle a été réalisée sur ces quatre phases. Une transition réversible a été détectée pour PdZrF₆ et PdHfF₆. Dans le cas de PdSnF₆ un pic de très faible intensité est observé à environ 650°C : il pourrait être attribué au même type de transition. PdGeF₆ se décompose à 350°C en PdF₂ + GeF₄. Les mesures par microcalorimétrie ont confirmé les transitions structurales de PdZrF₆ et PdHfF₆ et ont permis la détermination de leurs caractéristiques thermodynamiques (Tableau XXVI). En revanche, un tel phénomène n'a pu être mis en évidence de façon certaine pour PdSnF₆, car il semble qu'une décomposition commence à se produire au moment de la transition.

Tableau XXVI : Caractéristiques thermodynamiques des composés PdM^{IV}F₆.

Composé	T _{tr} (°C)	ΔH(KJ.mol ⁻¹)	ΔS(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
PdZrF ₆	150 ± 3	0,42 ± 0,08	0,99 ± 0,07
PdHfF ₆	182 ± 3	0,47 ± 0,08	1,04 ± 0,07
PdSnF ₆	~ 650 ± 10	-	-
PdGeF ₆	Décomposition à ~ 350 ± 10	-	-

Une étude de l'évolution thermique du spectre X de ces trois composés a alors été entreprise au moyen d'une technique Guinier-Simon : elle a permis de caractériser le passage d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie cubique pour PdZrF₆ et PdHfF₆.

$$\text{PdZrF}_6 : T_{\text{tr}} = 155 \pm 5^\circ\text{C} ; a_{\text{cub}} = 8,20 \pm 0,05 \text{ \AA} (200^\circ\text{C})$$

$$\text{PdHfF}_6 : T_{\text{tr}} = 185 \pm 5^\circ\text{C} ; a_{\text{cub}} = 8,14 \pm 0,05 \text{ \AA} (200^\circ\text{C})$$

Les phases cubiques appartiennent au groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m avec un ordre cationique : le paramètre est double de celui des phases de type ReO₃. En revanche le paramètre de la variété de haute température de PdSnF₆ n'a pu être déterminé en raison d'une attaque du capillaire de quartz à environ 600°C. Les figures 38 et 39 représentent la variation des paramètres et du volume des mailles pseudo-cubiques en fonction de la température respectivement pour PdZrF₆ et PdHfF₆.

Par analogie avec les fluorures MF₃, il est vraisemblable que ces transitions soient de nature ferroélastique-prototype. L'état ferroélastique résulte d'une déformation le long des axes ternaires de la maille cubique prototype. Cette

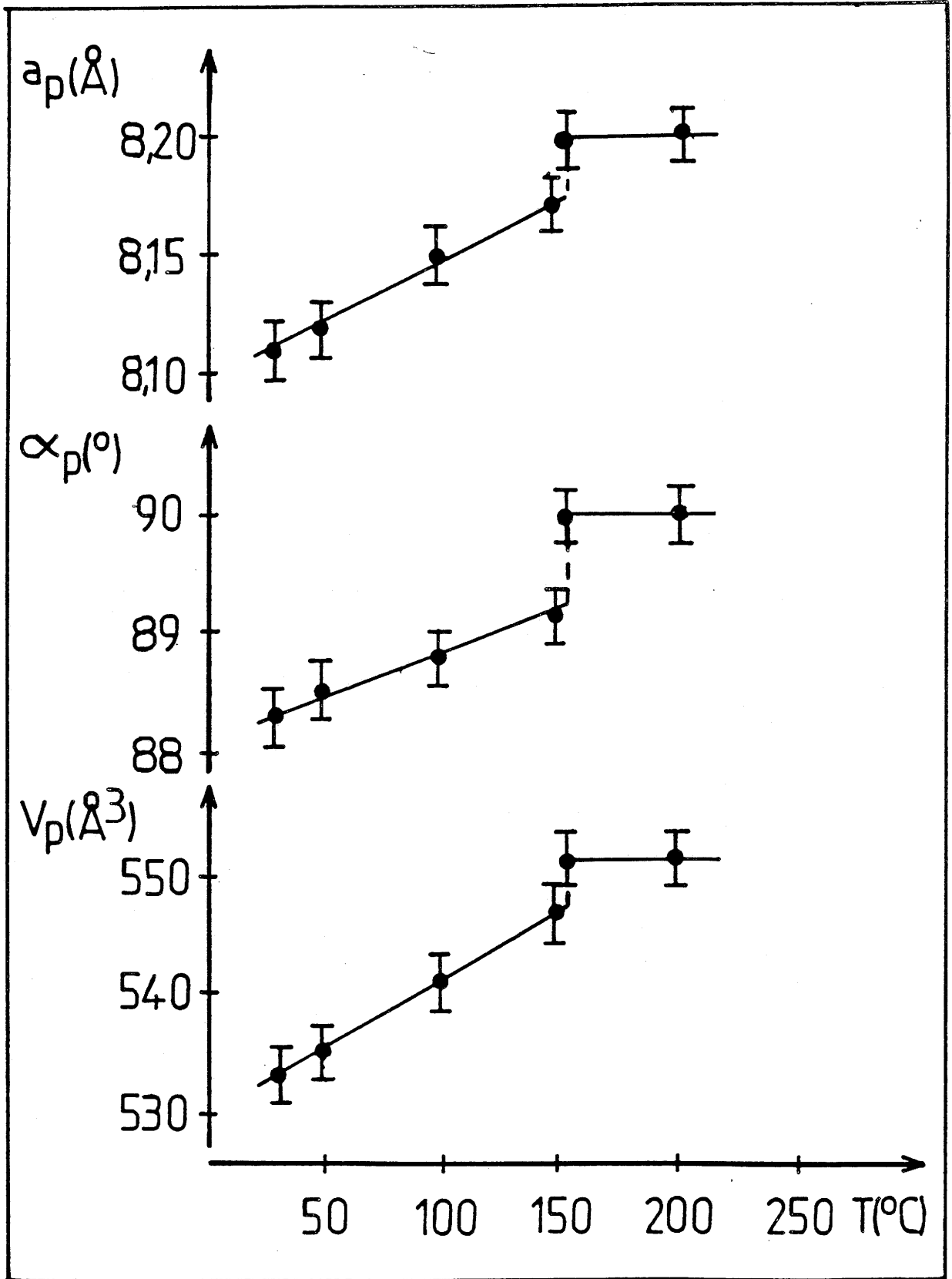


Fig.38 - Variation thermique des paramètres cristallins et du volume de PdZrF_6 .

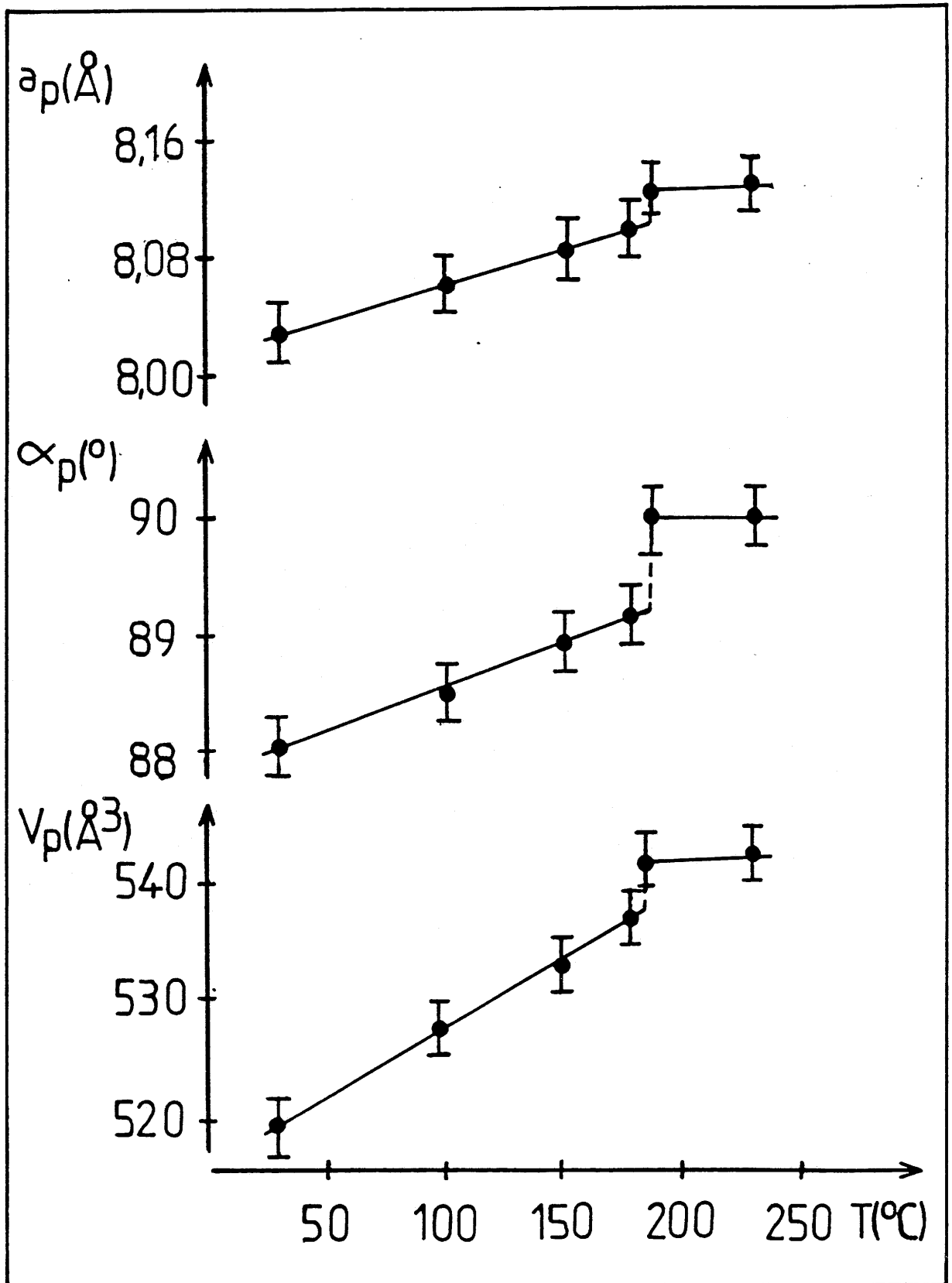


Fig.39 - Variation thermique des paramètres cristallins et du volume de PdHfF_6 .

déformation est due à une rotation ω des octaèdres autour de l'axe ternaire (Fig.40) et d'un déplacement du cation le long de cet axe (3.23-3.25).

L'angle ω est relié aux paramètres de la maille hexagonale par l'expression $\omega = \arccos(\sqrt{6} a_h/c_h)$. La déformation spontanée e_s peut être déterminée à partir de l'angle α_p de la maille pseudo-cubique : $e_s = \cos \alpha_p$ pour une symétrie rhomboédrique (3.26).

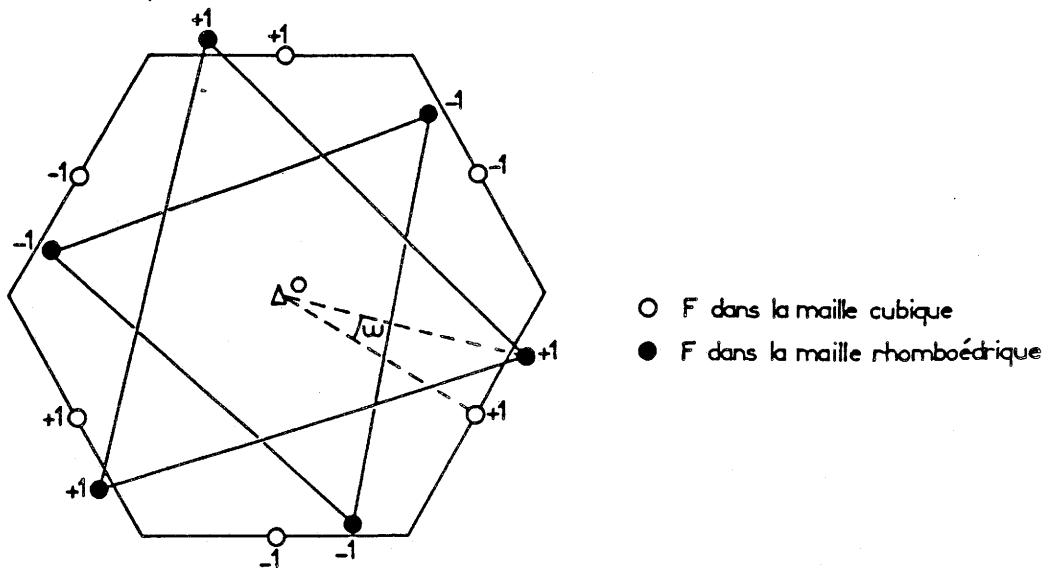


Fig.40 - Rotation d'angle ω consécutif à une légère distorsion de l'octaèdre de fluor.

La figure 41 représente l'évolution thermique de la déformation spontanée pour PdZrF_6 et PdHfF_6 : e_s décroît régulièrement jusqu'à la température de Curie ferroélastique (T_C), pour laquelle $e_s = 0$.

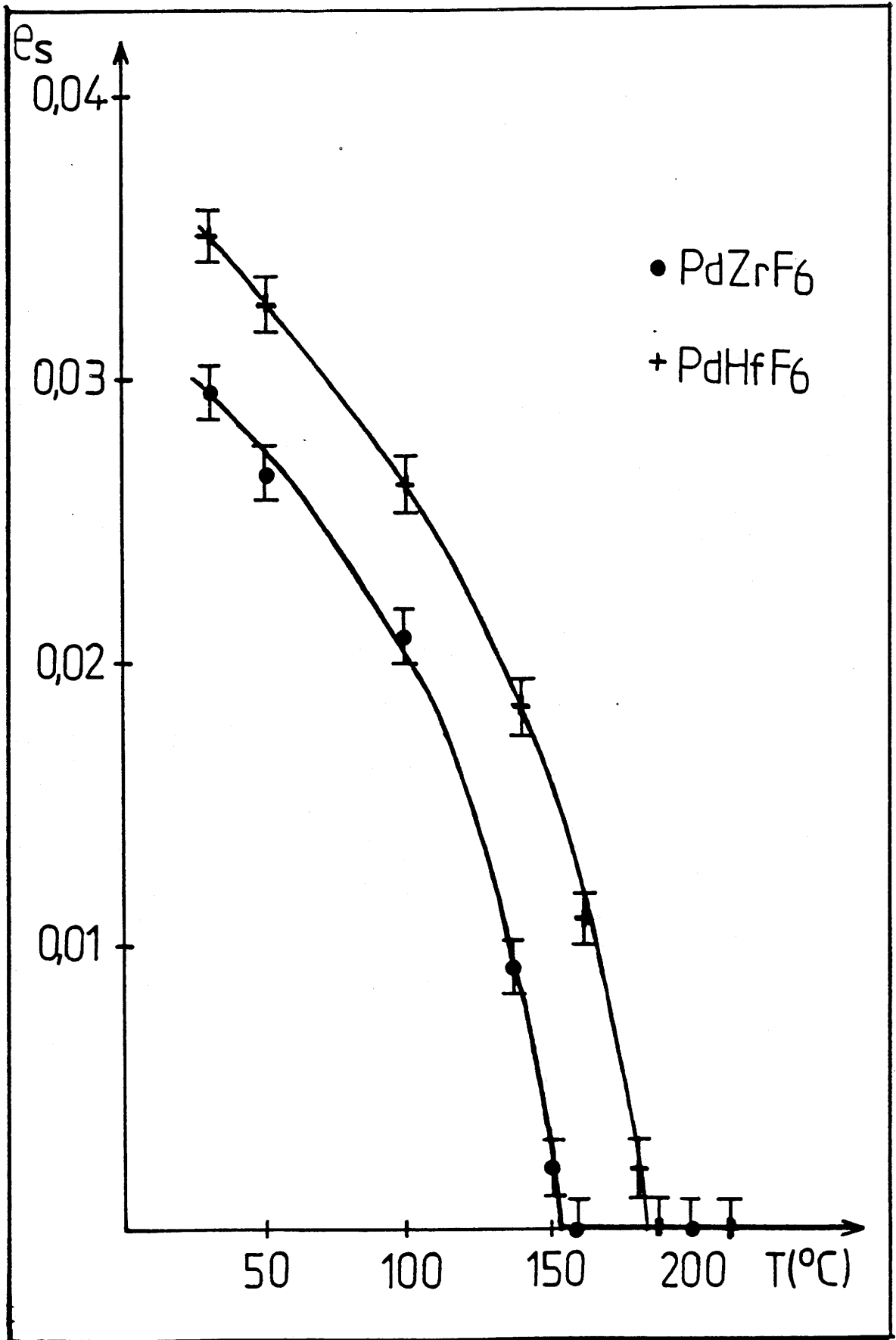


Fig.41 - Evolution thermique de la déformation spontanée de PdZrF₆ et de PdHfF₆.

II-3- ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES PdM^{IV}F₆.

Les mesures magnétiques sur poudre ont été effectuées à l'aide d'une balance de Faraday, de 4 à 300 K, à champ constant de l'ordre de 10 kG. Les figures 42, 43, 44 et 45 représentent la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque des composés PdM^{IV}F₆ (M = Ge, Zr, Sn, Hf). Les courbes mettent en évidence un comportement antiferromagnétique dans les trois derniers cas. Les températures d'ordre antiferromagnétique ont été associées aux minima des courbes $\chi_M^{-1} = f(T)$. Le tableau XXVII donne leurs caractéristiques magnétiques.

Tableau XXVII - Caractéristiques magnétiques des composés PdM^{IV}F₆.

Composé	T _N (K)	C _M (théor.)	C _M (exp.)	θ _p (K)
PdGeF ₆	-	1	0,89 ± 0,05	- 11 ± 3
PdZrF ₆	5 ± 1	1	1,18 ± 0,05	- 26 ± 3
PdSnF ₆	6 ± 1	1	1,13 ± 0,05	- 30 ± 3
PdHfF ₆	9 ± 1	1	1,16 ± 0,05	- 20 ± 3

Les propriétés antiferromagnétiques de ces phases peuvent s'expliquer en tenant compte des configurations électroniques des éléments mis en jeu. La structure des composés PdM^{IV}F₆ de type LiSbF₆ consiste en une succession ordonnée d'octaèdres (PdF₆)⁴⁻ et (M^{IV}F₆)²⁻ liés par les sommets (Fig.46). Le palladium divalent possède une configuration électronique à spin fort t_{2g}⁶e_g²; en revanche les orbitales d des cations Ge⁴⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺ et Hf⁴⁺ sont soit totalement pleines (Ge⁴⁺, Sn⁴⁺), soit totalement vides (Zr⁴⁺, Hf⁴⁺), il n'y a donc pas de couplage ferromagnétique possible et les cations tétravalents jouent le rôle d'entités diamagnétiques en permettant le phénomène de superéchange. Les valeurs négatives des températures de Curie paramagnétiques supposent une prépondérance des couplages antiferromagnétiques.

Il est intéressant de comparer ces caractéristiques à celles observées pour les composés Pd^{II}Pd^{IV}F₆ et Pd^{II}Pt^{IV}F₆. Le comportement ferromagnétique de ces deux phases s'explique également par un mécanisme de superéchange : les e⁻ célibataires présents dans les orbitales e_g à moitié remplies de Pd²⁺ (en coordinence [6]) se couplent ferromagnétiquement par l'intermédiaire des orbitales p du fluor et des orbitales e_g des cations tétravalents dont la configuration est t_{2g}⁶e_g⁰. Le tableau XXVIII donne les caractéristiques magnétiques de ces phases ferromagnétiques.

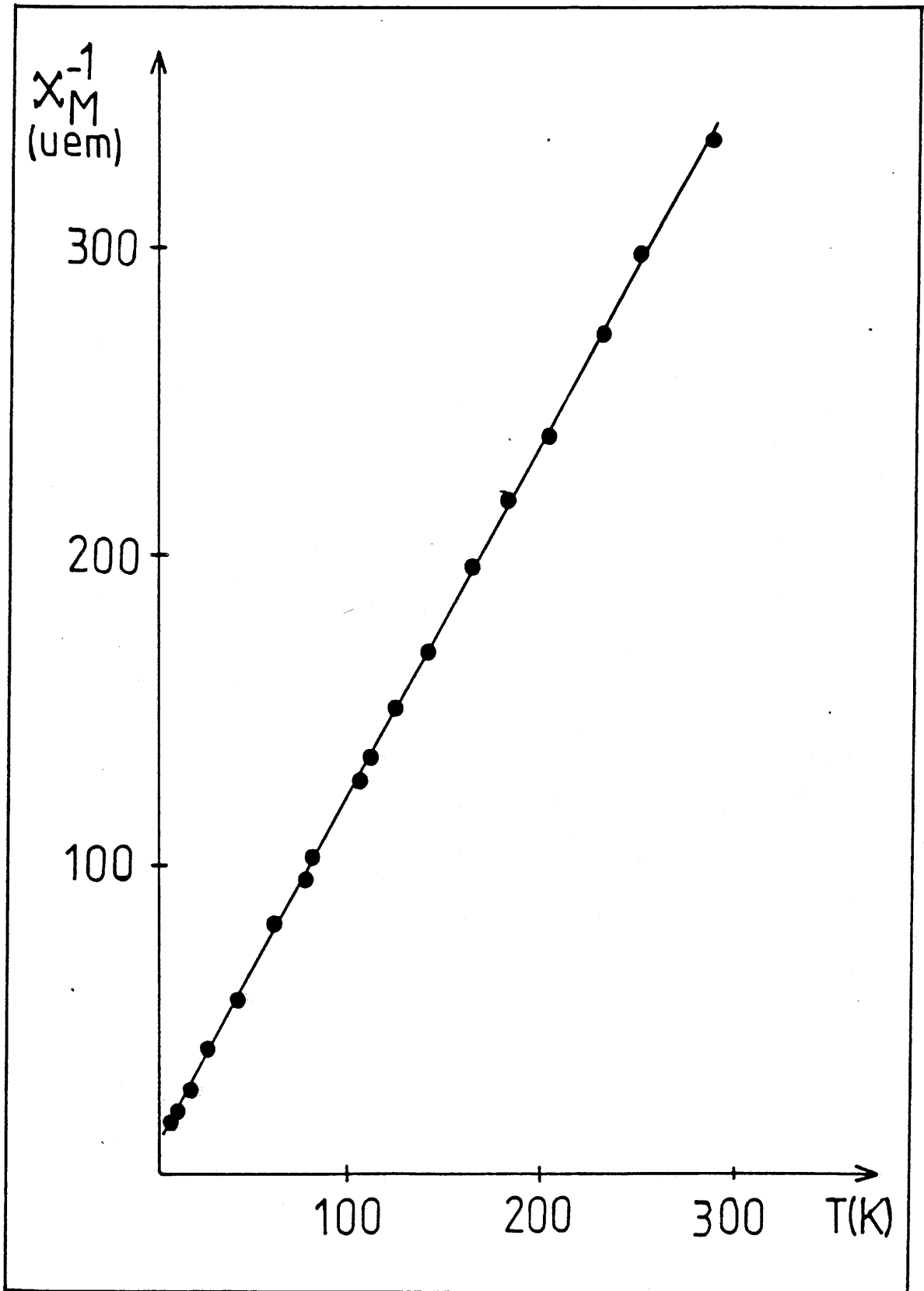


Fig.42 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdGeF₆.

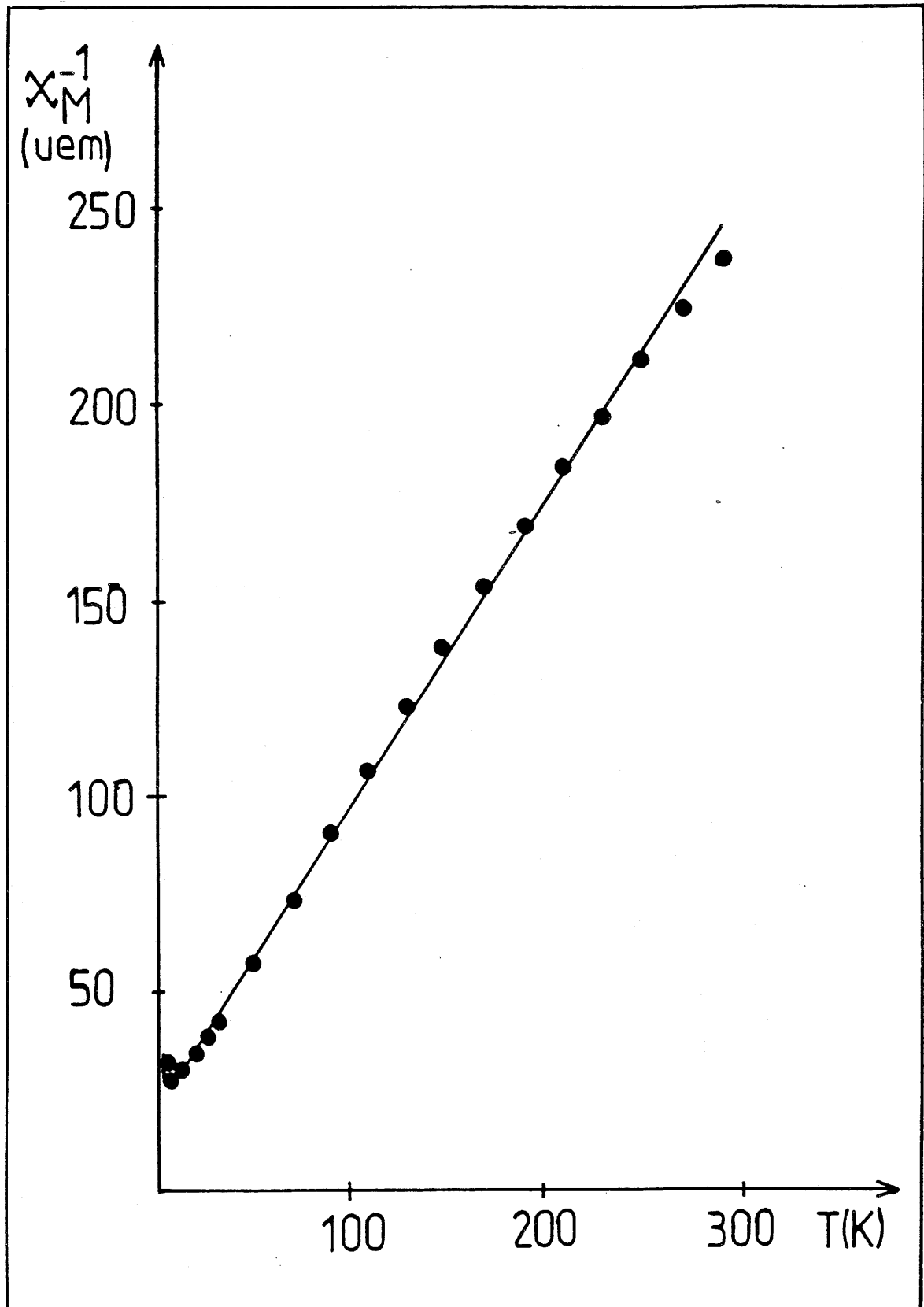


Fig.43 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdZrF₆.

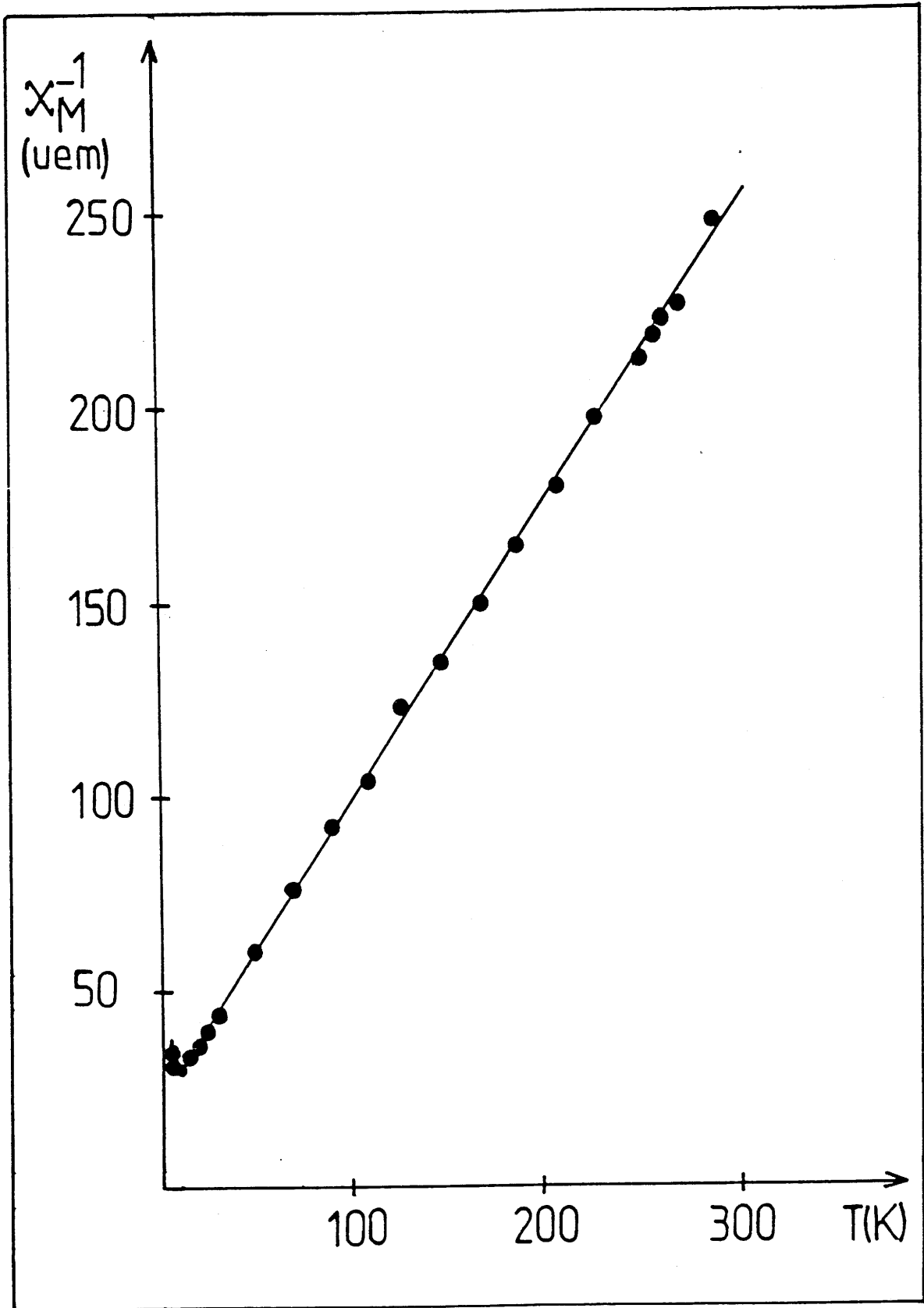


Fig.44 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdSnF₆.

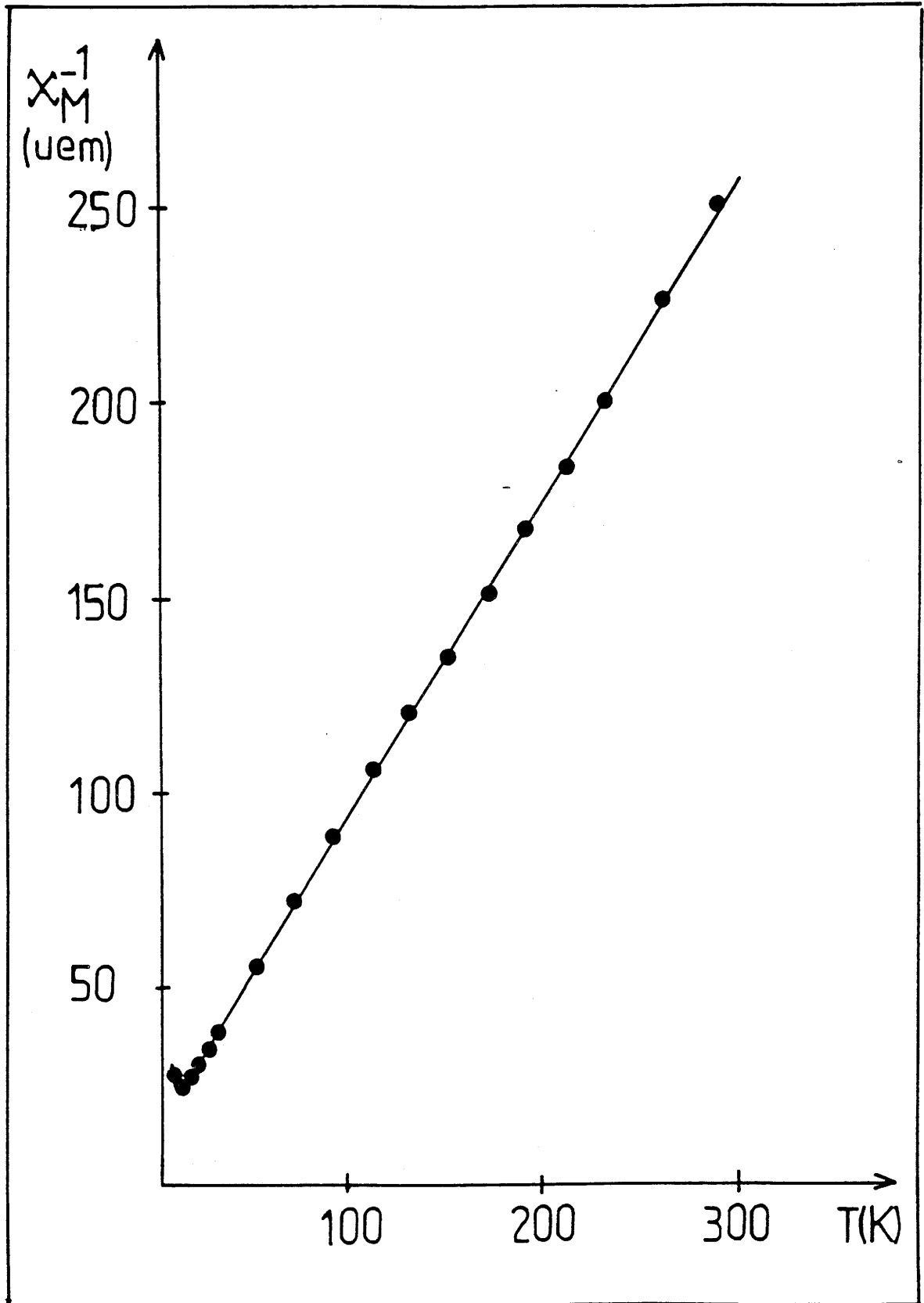


Fig. 45 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdHfF₆.

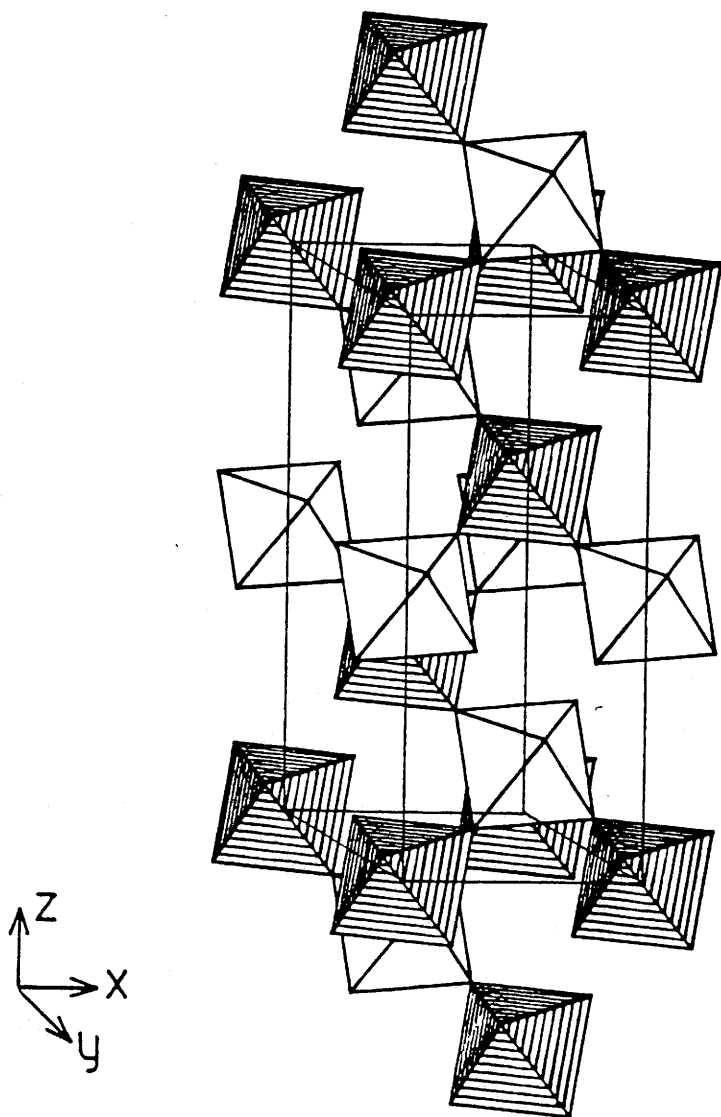


Fig.46 - Agencement ordonné des octaèdres dans la structure de PdZrF₆ (maille hexagonale de type LiSbF₆). Les octaèdres (PdF₆)⁴⁻ sont hachurés.

Tableau XXVIII - Caractéristiques magnétiques des phases PdPdF₆ et PdPtF₆.

Composé	T _C (K)	M _{sat} (μB)		C _M (théor.)	C _M (exp.)	θ _p (K)	Ref.
		théor.	exp.(4K)				
PdPdF ₆	10±3	2	1,80±0,05	1	1,200±0,005	13±2	3.27
PdPtF ₆	25±3	2	1,70±0,05	1	1,038±0,005	22±2	3.27

Une étude a été réalisée par résonance Mössbauer sur PdSnF₆. Les mesures ont été effectuées sur un spectromètre à accélération constante de type Halder mettant en oeuvre une source Ca¹¹⁹SnO₃ à température ambiante. Les échantillons pulvérulents contiennent environ 15mg/cm² d'étain. Les études à basse température ont été réalisées avec un cryostat à conduction permettant de travailler à l'hélium ou à l'azote liquide. Les paramètres Mössbauer ont été déterminés par rapport à CaSnO₃ à 293 K à l'aide d'un programme d'affinement par la méthode des moindres carrés (3.28, 3.29).

La valeur observée du déplacement isomérique à 4 K caractérise sans ambiguïté l'étain tétravalent dans un environnement anionique fluoré ($\delta = -0,28$ mm.s⁻¹). Elle est en effet du même ordre de grandeur que celles observées dans d'autres composés d'étain (IV) (3.30-3.33) et dans le fluorure mixte α - Sn₂F₆ ($\delta = -0,392$ mm.s⁻¹ à 293 K; $\delta = -0,352$ mm.s⁻¹ à 4 K) (3.34). L'éclatement quadrupolaire observé implique un écart à la symétrie sphérique. L'étude de l'éclatement quadrupolaire en fonction de la température montre que Δ décroît lorsque la température croît. Ce résultat tend à confirmer que le site de l'étain (IV) devient de plus en plus symétrique.

III - COMPOSES DE TYPE ReO₃ EXCEDENTAIRES EN ANIONS

L'étude de nombreux systèmes AZrF₆-ZrF₄ (A = Ca, élément de transition) avait montré l'existence de larges domaines de non-stoechiométrie (A,Zr)F_{3+x} : toutes ces phases cristallisent dans le type ReO₃, avec le groupe d'espace Pm $\bar{3}$ m lorsque les cations sont désordonnés ou Fm $\bar{3}$ m si les cations s'ordonnent pour

certaines compositions (3.35, 3.36). Des résultats similaires avaient également été obtenus pour les systèmes MF_3-ZrF_4 ($M = Ti, In$) (3.37) et FeF_3-ZrF_4 (3.38). Dans ce dernier cas, deux solutions solides de composition $Fe_{1-x}Zr_xF_{3+x}$ avaient été caractérisées :

- pour $0 \leq x < 0,10$, les phases possèdent la symétrie rhomboédrique de type VF_3 , comme FeF_3 .

- pour $0,10 \leq x \leq 0,23$, les diverses compositions sont de symétrie cubique (type ReO_3) : elles correspondent à une répartition désordonnée des cations (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$).

Des composés fluorés de symétrie cubique et de formule $LnZrF_7$ ont également été isolés en présence des lanthanides les plus petits (3.36, 3.39).

Bien que présentant par diffraction X le type structural ReO_3 , les phases cubiques possèdent un excès d'ions F^- par rapport à la stoechiométrie MF_3 . Les premières analyses effectuées sur diffractogrammes de poudre avaient montré que les anions excédentaires occupaient statistiquement de nombreuses positions générales permises pour les groupes $Pm\bar{3}m$ et $Fm\bar{3}m$ et venaient donc augmenter la coordinence du zirconium (3.40). Cette hypothèse a été confirmée pour deux composés de formulation globale $MX_{3,5}$: l'oxyfluorure $Zr_{0,8}Yb_{0,2}F_{3,2}O_{0,3}$ (3.41) et le fluorure ternaire $YbZrF_7$ (3.42). Un certain nombre d'atomes de fluor sont ainsi remplacés par des paires F-F, la coordinence d'une partie des cations passant alors de six à sept. Plus récemment une étude sur cristal de $ZrF_{2,67}O_{0,67}$ a clairement montré la présence simultanée dans la structure, d'octaèdres et de bipyramides pentagonales (3.43).

Compte tenu des résultats structuraux obtenus sur les composés $PdMF_6$, nous avons tenté de mettre en évidence, dans le système PdF_2-ZrF_4 , l'existence de phases non-stoechiométriques. Une étude de l'environnement des cations a ensuite été entreprise par diffraction de neutrons sur une phase homologue de fer trivalent $Fe_{0,80}Zr_{0,20}F_{3,20}$ précédemment isolée (3.38).

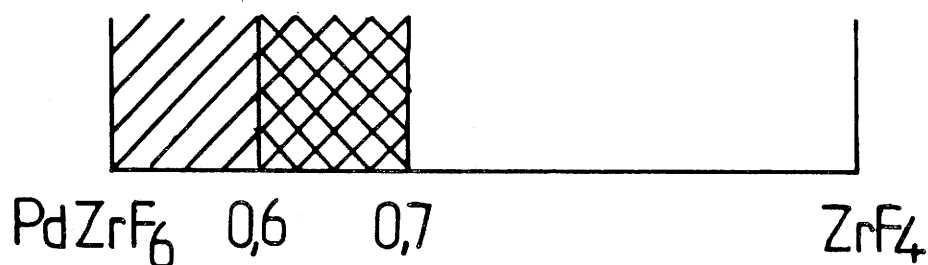
III-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE DU SYSTEME PdF_2-ZrF_4 .

Contrairement aux composés $AZrF_6$ de base utilisés antérieurement dans les systèmes $AZrF_6-ZrF_4$ (3.36), $PdZrF_6$ présente la symétrie rhomboédrique à température ambiante.

L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence deux solutions solides de composition $Pd_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$:

- pour $0,50 \leq x < 0,60$, les phases possèdent la symétrie rhomboédrique de type LiSbF_6 ($R\bar{3}$).

- pour $0,60 \leq x \leq 0,70$, les diverses compositions sont de symétrie cubique (type ReO_3 ordonné, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$).



Les paramètres des différentes compositions ont été affinés par la méthode des moindres carrés (Tableau XXIX). Les indexations des spectres de poudre de $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$, $\text{Pd}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{F}_{3,20}$, $\text{Pd}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{F}_{3,40}$ sont données en annexe respectivement dans les tableaux A-I-11, A-I-12 et A-I-13. Le passage progressif de la maille rhomboédrique à la maille cubique est illustré par l'évolution des paramètres cristallins avec la composition (Fig.47).

Les résultats obtenus sont analogues à ceux signalés dans la plupart des systèmes AZrF_6 - ZrF_4 (3.36) :

- la solution solide reste ordonnée dans tout le domaine.
- le paramètre de la maille cubique diminue lorsque le taux en Zr^{4+} croît, conséquence logique du remplacement de Pd^{2+} par un cation de taille plus faible (3.13).

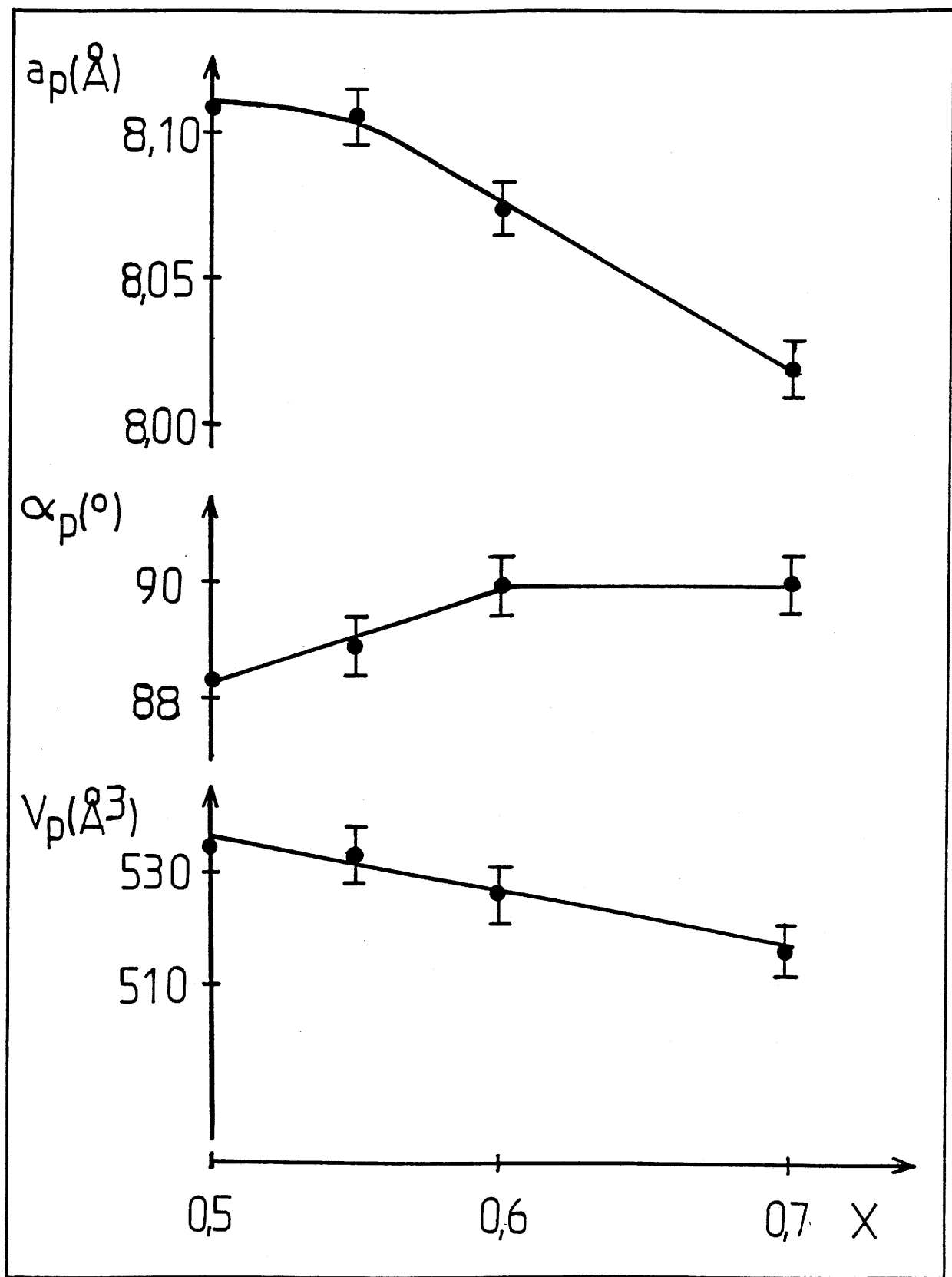


Fig.47 - Variation des paramètres cristallins à 300 K en fonction de la composition de la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$.

Tableau XXIX - Paramètres cristallins de quelques compositions de la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$.

	$a_h(\text{Å}); c_h(\text{Å})$ syst. hex.	$a_r(\text{Å}); \alpha_r(^{\circ})$ syst. rhomb.	$a_p(\text{Å}); \alpha_p(^{\circ})$ syst. pseudo-cub.	$a(\text{Å})$ syst. cub.
Nombre de motifs MF_{3+x}	Z=6	Z=2	Z=8	Z=8
$\text{Pd}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{F}_{3,00}$	$5,65 \pm 0,02$ $14,45 \pm 0,02$	$5,82 \pm 0,02$ $58,10 \pm 0,05$	$8,11 \pm 0,02$ $88,30 \pm 0,05$	-
$\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$	$5,68 \pm 0,03$ $14,30 \pm 0,03$	$5,78 \pm 0,03$ $58,80 \pm 0,05$	$8,11 \pm 0,03$ $88,90 \pm 0,05$	-
$\text{Pd}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{F}_{3,20}$	-	-	-	$8,07 \pm 0,03$
$\text{Pd}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{F}_{3,40}$	-	-	-	$8,02 \pm 0,03$

III-2- ETUDE DES TRANSITIONS STRUCTURALES

Une étude de l'évolution thermique du spectre de diffraction X a été entreprise au moyen d'une technique Guinier-Simon pour la composition $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$ qui est de type LiSbF_6 à température ambiante. Comme pour PdZrF_6 , elle a permis de caractériser le passage d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie cubique : la température de transition est égale à $90 \pm 5^{\circ}\text{C}$. L'évolution des paramètres et du volume de la maille pseudo-cubique est représentée à la figure 48. Le paramètre de la phase cubique est égal à $8,15 \pm 0,02 \text{ Å}$ à 95°C . La figure 49 montre la variation thermique de la déformation spontanée.

Dans le domaine de symétrie cubique à température ambiante ($0,60 \leq x \leq 0,70$) on pouvait imaginer qu'une transition réversible vers une maille rhomboédrique pourrait intervenir à basse température. Une étude par micro-ATD réalisée sur deux compositions de la solution solide n'a révélé aucune transition structurale jusqu'à 77 K.

Il apparaît donc que l'addition de faibles quantités de ZrF_4 correspond à une véritable stabilisation de la variété cubique de PdZrF_6 .

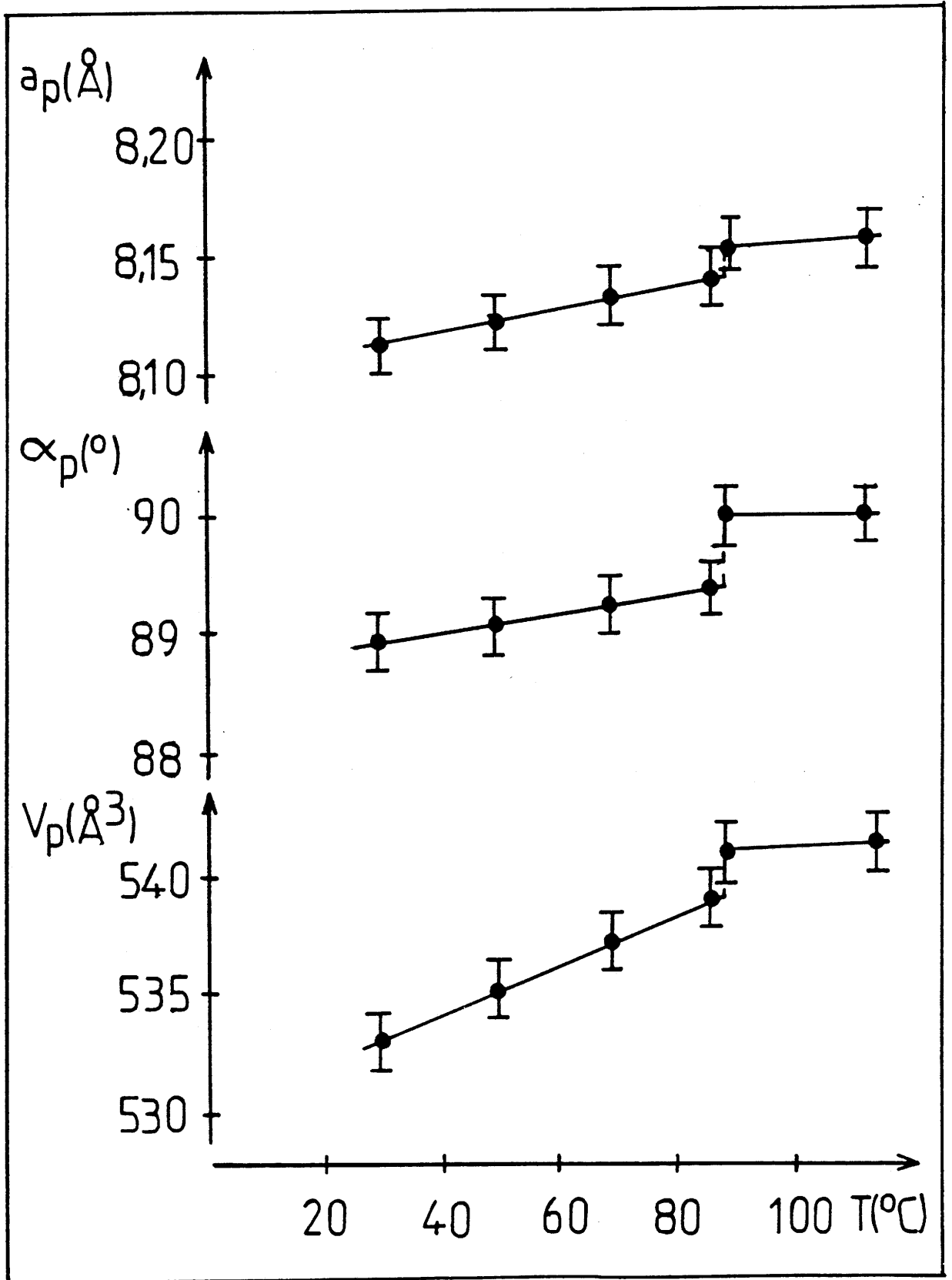


Fig.48 - Variation thermique des paramètres cristallins de la composition $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$.

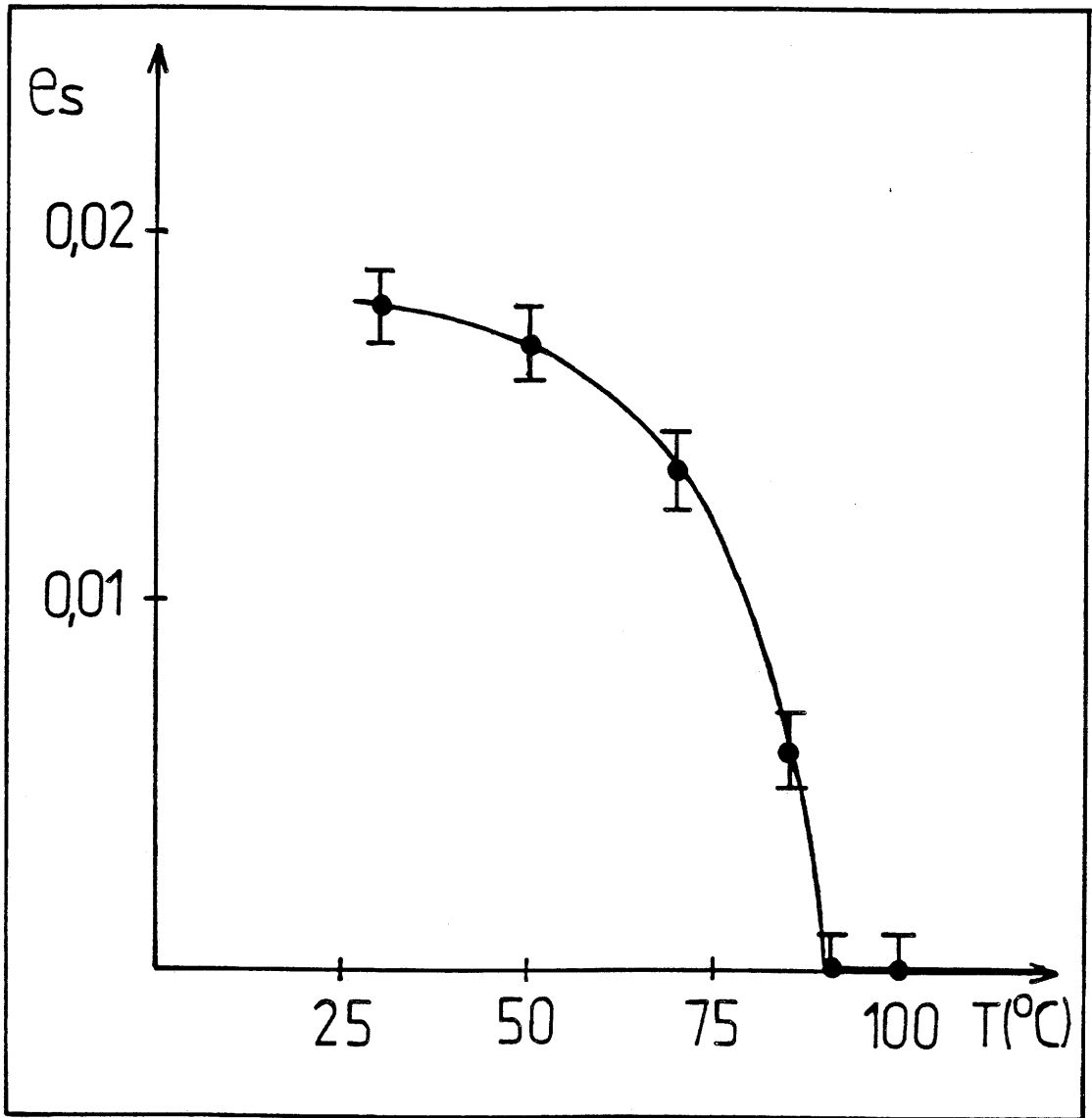


Fig.49 - Variation thermique de la déformation spontanée pour $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$.

III-3- ETUDE MAGNETIQUE

Les mesures magnétiques ont été effectuées dans les mêmes conditions que pour les composés de type LiSbF_6 . Les figures 50 et 51 représentent la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque des compositions $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$, $\text{Pd}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{F}_{3,20}$ et $\text{Pd}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{F}_{3,40}$. Les trois phases comportent une température de Curie paramagnétique négative : il existe donc des interactions de type antiferromagnétique c'est-à-dire une disposition antiparallèle des moments magnétiques portés par les ions Pd^{2+} . Le tableau XXX donne les caractéristiques magnétiques des trois compositions étudiées.

Tableau XXX - Caractéristiques magnétiques de quelques compositions de la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$.

Composé	$T_N(\text{K})$	$C_M(\text{théor.})$	$C_M(\text{exp.})$	$\theta_p(\text{K})$
$\text{Pd}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}\text{F}_{3,00}$	5 ± 1	1	$1,18 \pm 0,05$	-26 ± 3
$\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$	5 ± 1	0,45	$0,54 \pm 0,05$	-20 ± 3
$\text{Pd}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{F}_{3,20}$	< 4	0,40	$0,46 \pm 0,05$	-20 ± 3
$\text{Pd}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{F}_{3,40}$	< 4	0,30	$0,39 \pm 0,05$	-10 ± 3

Malgré l'excès d'ions F^- associé à une substitution de Pd^{2+} par Zr^{4+} , pour la composition $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$, l'ordre antiferromagnétique est observé et s'établit de la même manière que pour le composé PdZrF_6 : les cations tétravalents jouent le rôle d'entités diamagnétiques.

L'ordre antiferromagnétique ne peut être détecté jusqu'à 4 K pour les compositions de symétrie cubique plus riches en ZrF_4 . Dans ce cas, le nombre de proches voisins magnétiques de chaque Pd^{2+} diminue car ils sont de plus en plus dilués lorsque le taux x de substitution augmente : les interactions magnétiques tridimensionnelles sont ainsi réduites. Une décroissance de $|\theta_p|$ entre $\text{Pd}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{F}_{3,20}$ et $\text{Pd}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{F}_{3,40}$ est également observée.

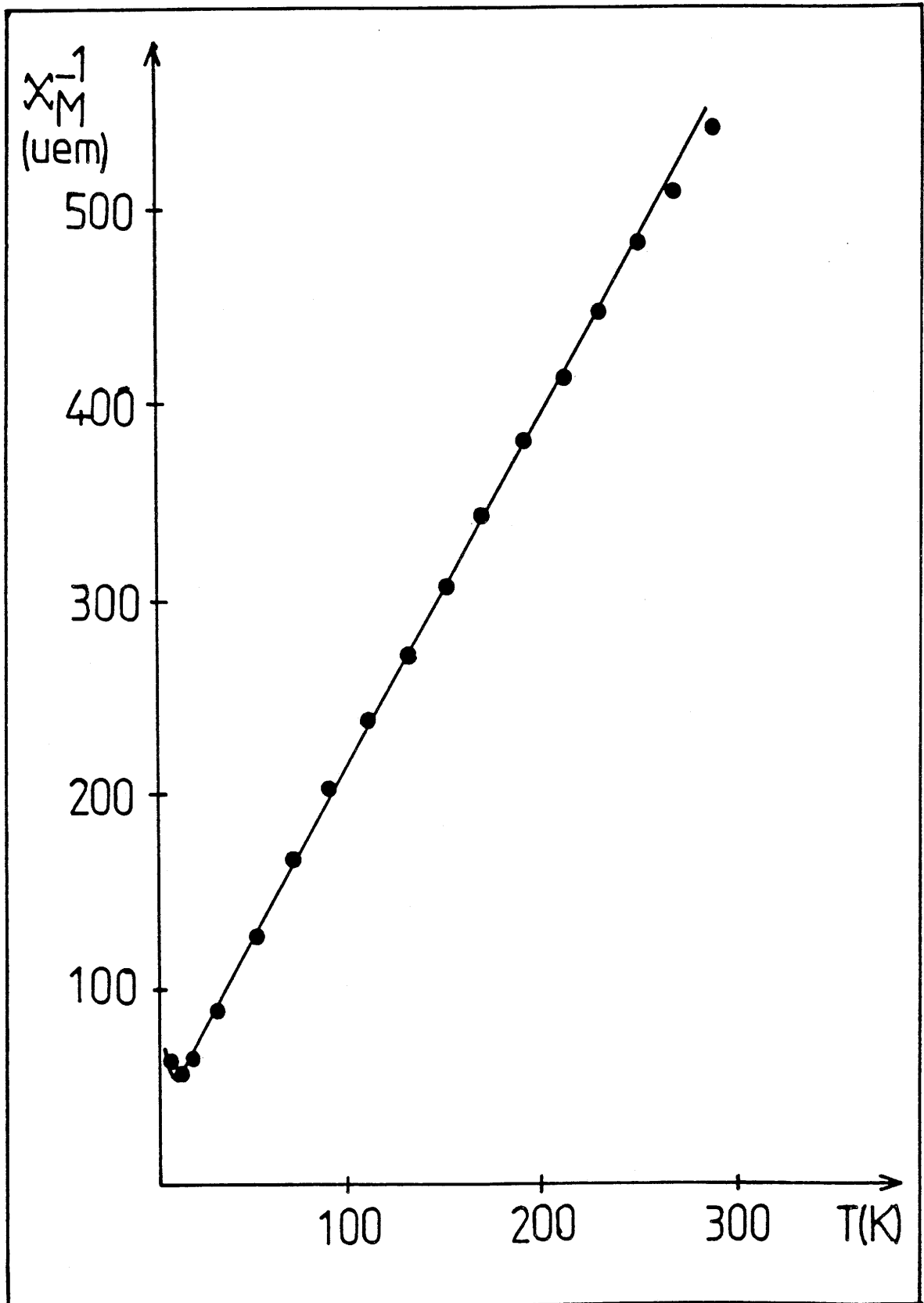


Fig.50 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$.

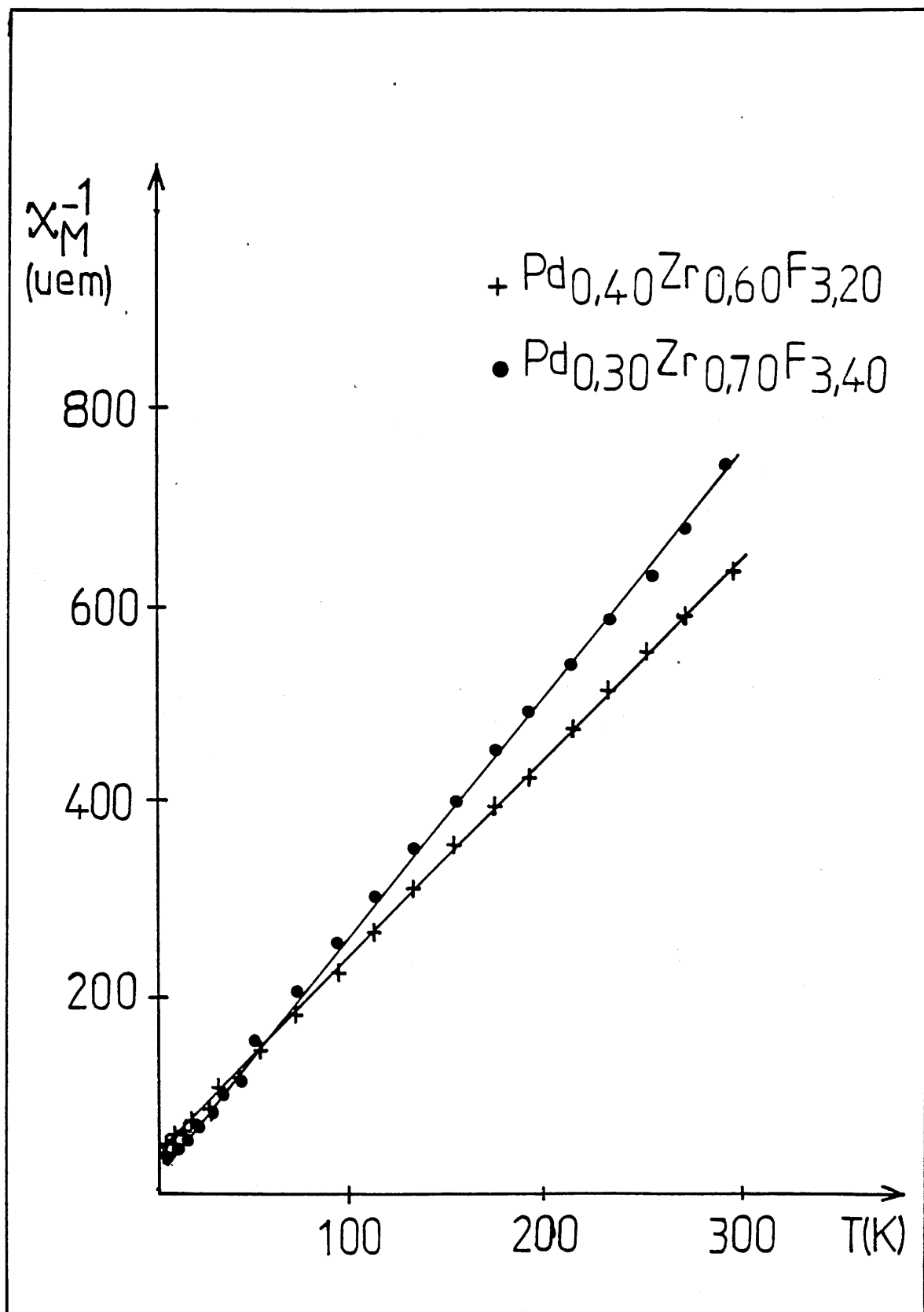


Fig.51 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de Pd_{0,40}Zr_{0,60}F_{3,20} et de Pd_{0,30}Zr_{0,70}F_{3,40}.

III-4- ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DES CATIONS PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS.

La difficulté de synthétiser des quantités importantes de produit, indispensables pour une étude aux neutrons, nous a conduit à déterminer l'environnement des cations dans les phases excédentaires en anions, sur un fluorure de formulation voisine, à base de Fe^{3+} : $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$. Cette composition de la solution solide possède un effet, comme certaines phases de palladium (II), la symétrie cubique.

Le spectre de diffraction neutronique a été enregistré à 300 K pour la longueur d'onde $\lambda = 1,285 \text{ \AA}$. Par analogie avec les travaux antérieurs, les intensités d'origine nucléaire ont été calculées en prenant en compte le groupe d'espace le plus symétrique $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, caractéristique de la structure ReO_3 . L'affinement a été conduit suivant la méthode de Rietveld (3.7, 3.8), en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotrope à la fois pour les cations et les anions. Les valeurs des longueurs de Fermi sont $b_{\text{Fe}} = 0,954 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Zr}} = 0,716 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{F}} = 0,565 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ (3.9). Le facteur de reliabilité obtenu est $R_{\text{I}} = 0,017$. Le paramètre de maille et les coordonnées atomiques sont donnés dans le tableau XXXI.

D'autre part cette composition $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ présente un comportement antiferromagnétique avec une température d'ordre égale à $344 \pm 5 \text{ K}$ (3.38) : cet ordre nécessite de doubler la maille nucléaire pour affiner les composantes des moments magnétiques portés par les ions Fe^{3+} . L'affinement dans le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ conduit aux facteurs de reliabilité $R_{\text{Nucl.}} = 0,015$ et $R_{\text{Magn.}} = 0,115$. Le tableau XXXII rassemble le paramètre de la maille, les positions atomiques, ainsi que les valeurs affinées des composantes et du module des moments magnétiques. La figure 52 représente le spectre calculé et le spectre expérimental à 300 K. Le tableau XXXIII dresse une comparaison entre les intensités nucléaires et magnétiques calculées et les intensités observées.

L'ensemble de ces résultats permet de déterminer l'orientation des moments magnétiques. La composante suivant x est nulle : ils sont situés dans le plan yoz, et sont disposés antiparallèlement, l'angle étant de $32 \pm 3^\circ$ avec l'axe z.

Les calculs ont été menés en supposant une répartition statistique des cations Fe^{3+} et Zr^{4+} : ceux-ci occupent une position très légèrement décalée par rapport au site idéal en 0 0 0 de ReO_3 . Deux types d'ions F^- doivent être distingués : les uns, appelés F1, sont très proches de la position normale $1/2 \ 0 \ 0$, mais légèrement

Tableau XXXI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ dans le groupe $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

$a = 3,8413(4)\text{Å}$

Atome	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	Occupation du site
Fe	6e	0	0	0,024(5)	0,5(1)	0,8
Zr	6e	0	0	0,024(5)	0,5(1)	0,2
F1	12j	0,50	0,045(1)	0,045(1)	0,8(1)	2,83(5)
F2	24i	0,50	0,28(2)	0,15(2)	3,2(4)	0,37(5)

Tableau XXXII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ dans le groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Les composantes et le module des moments magnétiques sont également indiqués.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

$a = 7,6827(4)\text{Å}$

Atome	Site	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	Occupation du site	$M_x(\mu_B)$	$M_y(\mu_B)$	$M_z(\mu_B)$	$M(\mu_B)$
Fe1	24e	0	0	0,0122(2)	0,5(1)	0,4		2,0(5)	-3,2(4)	3,8(2)
Zr1	24e	0	0	0,0122(2)	0,5(1)	0,1				
Fe2	24e	0,5	0,5	0,5122(2)	0,5(1)	0,4		-2,0(5)	3,2(4)	3,8(2)
Zr2	24e	0,5	0,5	0,5122(2)	0,5(1)	0,1				
F1	96k	0,25	0,0225(1)	0,0225(1)	0,8(1)	2,83(2)				
F2	192i	0,25	0,141(9)	0,073(7)	3,2(4)	0,37(2)				

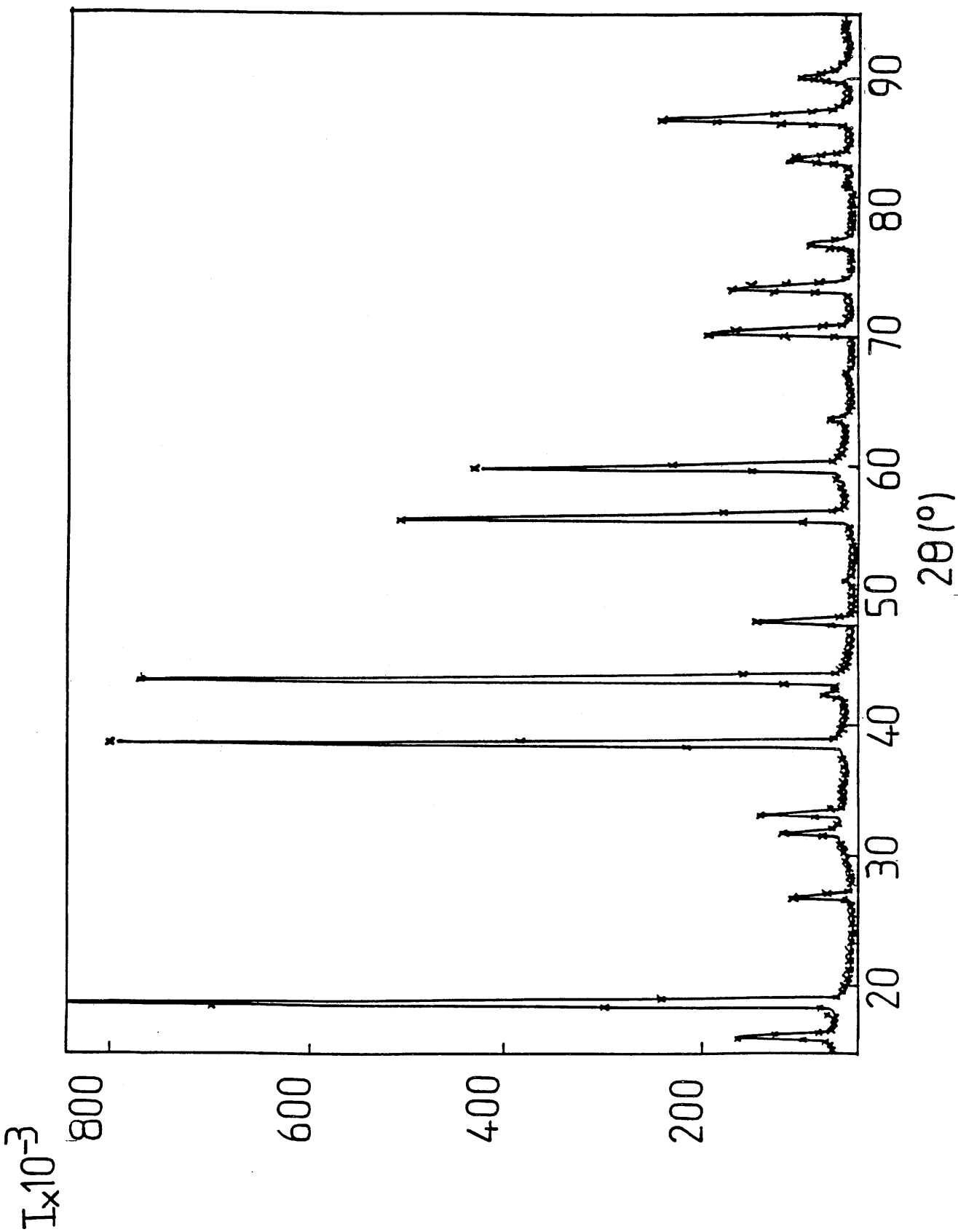


Fig.52 - Spectres de diffraction de neutrons de $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ à 300 K .
(** spectre expérimental ; — spectre calculé).

Tableau XXXIII - Intensités des raies nucléaires et magnétiques calculées et intensités observées (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) pour $Fe_{0,80}Zr_{0,20}F_{3,20}$.
(Les valeurs indiquées doivent être multipliées par un facteur 10^3).

h k l	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{Nucl.}}$	$I_{\text{Magn.}}$	$I_{\text{Tot.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 1	16,10	0	220	220	225
2 0 0	18,71	1760	0	1760	1770
2 2 0	26,85	110	0	110	120
3 1 1	31,71	0	108	108	110
2 2 2	33,19	125	0	125	130
4 0 0	38,62	1255	0	1255	1275
3 3 1	42,31	0	35	35	38
4 2 0	43,49	1500	0	1500	1500
4 2 2	47,95	185	0	185	190
3 3 3	51,11	0	5	5	5
5 1 1	51,11	0	15	15	15
4 4 0	56,09	1020	0	1020	1020
5 3 1	58,94	0	15	15	28
6 0 0	59,87	100	0	100	105
4 4 2	59,87	720	0	720	740
6 2 0	63,52	55	0	55	55
5 3 3	66,19	0	6	6	10
6 2 2	67,06	25	0	25	25
4 4 4	70,52	415	0	415	415
7 1 1	73,06	0	5	5	3
5 5 1	73,06	0	5	5	3
6 4 0	73,90	340	0	340	340
6 4 2	77,23	130	0	130	130
5 5 3	79,69	0	5	5	5
7 3 1	79,69	0	9	9	5

.../...

h k l	$2\theta(^{\circ})$	$I_{\text{Nucl.}}$	$I_{\text{Magn.}}$	$I_{\text{Tot.}}$	$I_{\text{obs.}}$
8 0 0	83,77	200	0	200	220
7 3 3	86,20	0	4	4	5
8 2 0	87,01	410	0	410	420
6 4 4	87,01	260	0	260	270
8 2 2	90,24	170	0	170	170
6 6 0	90,24	20	0	20	18
7 5 1	92,66	0	7	7	3
5 5 5	92,66	0	1	1	5
6 6 2	93,47	0,1	0	0,1	2

déplacés; les seconds, nommés F2 et localisés en $1/2$ y z, sont légèrement plus éloignés (site 24 1).

La figure 53 permet de visualiser les positions anioniques possibles autour d'un cation. Toutes les distances cation-anion sont données dans le tableau XXXIV. Seules ont été précisées les distances fluor-fluor caractéristiques. Pour les autres distances anion-anion, une gamme de valeurs observées a été indiquée.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus pour le composé $ZrF_{2,67}O_{0,67}$ (3.43). L'examen des données conduit aux deux observations fondamentales suivantes :

- si toutes les distances Zr-F2 sont acceptables, il n'en est pas de même pour les distances Zr-F1; l'une d'entre elles, égale à $1,84(1)$ Å paraît trop courte pour être retenue. Celle-ci est vraisemblablement associée au déplacement des cations dans la direction z par rapport au site idéal (0 0 0). En conséquence tout polyèdre anionique devra comporter au minimum un anion de type F2.

- si toutes les distances F1-F1 ou F1-F2 entre les douze anions répartis autour du site idéal $0\ 0\ 1/2$ sont nettement trop courtes pour être prises en compte, la distance F2-F2 la plus longue (F2(A)-F2(D) = $2,44(1)$ Å) est en revanche tout à fait possible. Des valeurs similaires ont d'ailleurs été observées dans $YbZrF_7$ cubique (3.42).

Pour justifier structurellement l'excès anionique par rapport à MF_3 il est donc raisonnable d'envisager la substitution d'un certain nombre d'anions "normaux" par des "paires F-F d'interstitiels", chaque substitution stériquement possible transformant deux octaèdres ZrF_6 liés par un sommet en une paire de polyèdres ZrF_7 liés par une arête. Ce polyèdre est alors assimilable à une bipyramide pentagonale. Le déplacement (0 0 z) du zirconium par rapport à l'origine correspond très certainement à un rapprochement de cet ion vers l'arête F2-F2 commune. Compte tenu du nombre total d'atomes de fluor présents ($Fe_{0,80}Zr_{0,20}F_{3,20}$), les quantités théoriques d'anions de types F1 et F2 devraient être égales à 2,80 et 0,40 respectivement, puisque un ion F1 est remplacé par une paire interstitielle. Les taux d'occupation calculés (2,83 et 0,37) sont en excellent accord avec ces valeurs (Tableau XXXI).

La figure 53 rend clairement compte de la disposition des atomes dans la maille. Considérons par exemple F2(A) comme appartenant à l'arête commune de la bipyramide pentagonale. Les anions F1 répartis autour du site idéal ($1/2\ 0\ 0$) présentent deux distances F2(A)-F1(G) et F2(A)-F1(H) beaucoup trop courtes. Les deux positions E et F sont donc possibles pour le fluor F1 mais elles entraînent des distances F2(A)-F1 ($2,29$ Å et $2,38$ Å) plus courtes que la paire F2(A)-F2(D) : $2,44$ Å. Un tel phénomène a déjà été précédemment mis en évidence dans la phase $(NH_4)_3ZrF_7$ (3.44). Ce résultat est vraisemblablement lié, dans $Fe_{0,80}Zr_{0,20}F_{3,20}$,

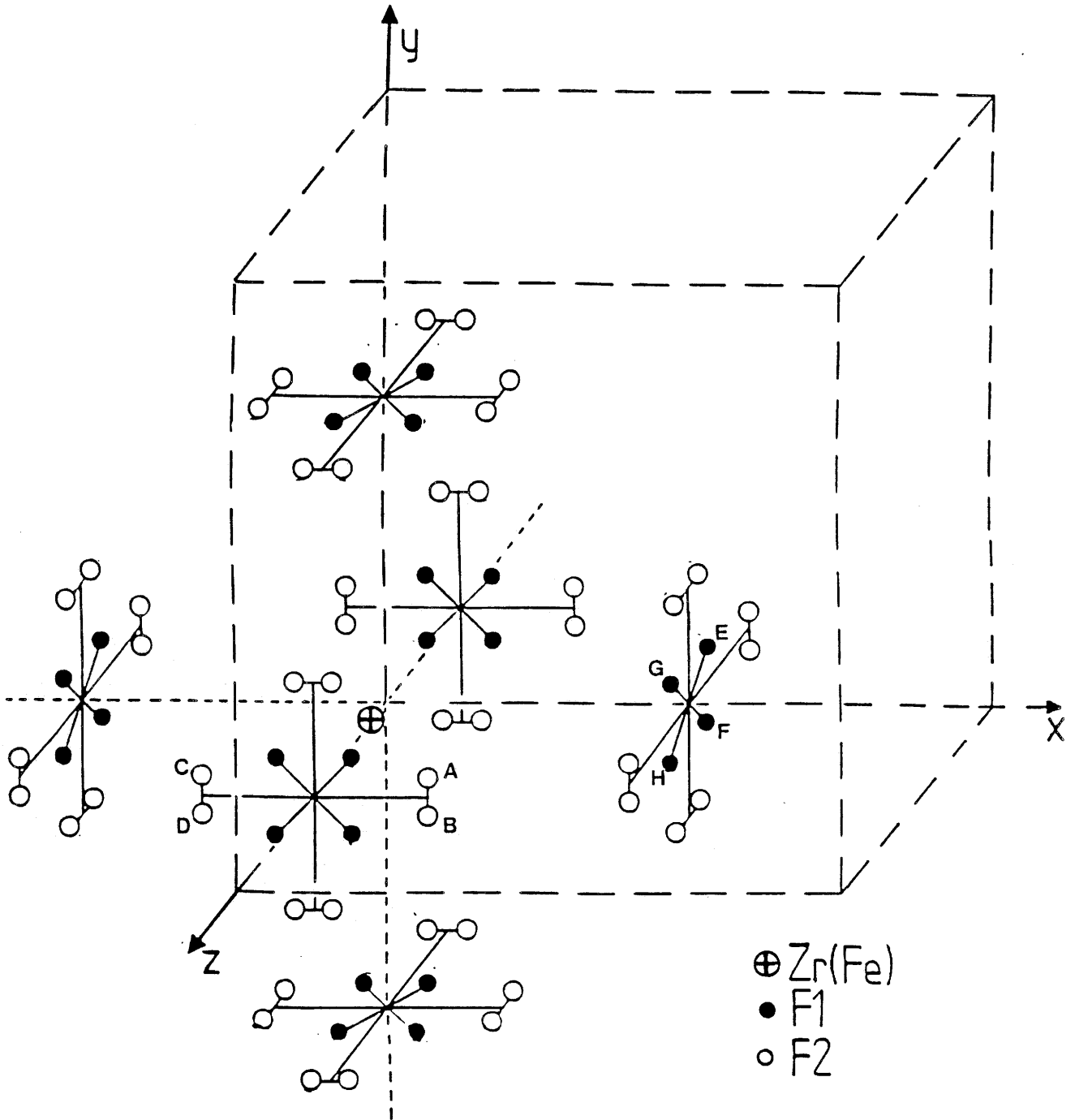
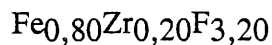


Fig.53 - Ensemble des positions anioniques possibles autour d'un cation dans $Fe_{0,80}Zr_{0,20}F_{3,20}$ (d'après 3.43).

Tableau XXXIV - Distances cations-fluor et fluor-fluor caractéristiques.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).



<u>Distances cation-fluor (Å)</u>			
Zr(Fe)-F1	1,84(1)	Zr(Fe)-F2	2,20(1)
	2,03(1)		2,23(1)
	1,93(1)		2,25(1)
	1,95(1)		2,30(1)
			2,32(1)
			2,35(1)
<u>Distances fluor-fluor (Å)</u>			
(Les notations des atomes sont celles utilisées à la figure 53).			
2,47 <F1-F1 < 2,98			
2,38 <F2(A)-F1 < 3,73			
F2(A)-F1(E)	2,29(1)	F2(A)-F2(B)	1,12(1)
F2(A)-F1(F)	2,38(1)	F2(A)-F2(C)	2,16(1)
F2(A)-F1(G)	1,98(1)	F2(A)-F2(D)	2,44(1)
F2(A)-F1(H)	2,08(1)		

au déplacement important du fluor F2 par rapport à la position $1/2 y 0$ (Tableau XXXI).

Les proportions théoriques d'anions F1 et F2 peuvent être calculées à partir de la formulation $Fe_{0,80}Zr_{0,20}F_{3,20}$. Elles correspondraient à la présence de 2 bipyramides pentagonales $[M(F1)_5(F2)_2]$ pour 3 octaèdres $[M(F1)_5(F2)_1]$, ce qui entraînerait un taux d'occupation du site égal à 2,50 pour F1 et 0,70 pour F2. Après affinement, les valeurs expérimentales sont 2,83 et 0,37 pour F1 et F2 respectivement (Tableau XXXI). Cet excès d'anions F1 par rapport à la valeur attendue résulte de la présence d'une quantité plus importante d'octaèdres.

La structure peut donc être décrite par un enchaînement tridimensionnel et désordonné de polyèdres de zirconium et de fer. Les polyèdres entourant Fe^{3+} seraient des octaèdres formés de cinq F1 et de un F2, les environnements de Zr^{4+} étant alors constitués à la fois d'octaèdres identiques à ceux du fer et de bipyramides pentagonales (5F1 + 2F2).

Une étude par diffraction de neutrons est envisagée sur la phase de composition $Pd_{0,45}Zr_{0,55}F_{3,10}$. Elle permettra en effet de préciser comment l'ordre cationique, mis en évidence par diffraction X, peut être compatible avec un excès de fluor, dans les variétés rhomboédrique et cubique. L'existence d'une légère distorsion structurale, non détectable par analyse X, ne peut en effet être exclue.

IV - LA PHASE Na_2PdF_4

La phase Na_2PdF_4 a été préparée par synthèse à l'état solide à partir d'un mélange des fluorures binaires en proportions stoechiométriques. La réaction a lieu à $500^\circ C$ pendant 15 heures, elle est suivie d'une trempe. Après broyage, le mélange est de nouveau recuit dans les mêmes conditions pour obtenir une phase pure.

Il faut par ailleurs signaler qu'une autre phase de composition voisine de $NaPdF_3$ a été mise en évidence dans le système NaF-PdF₂. Des cristaux ont été obtenus après fusion du mélange approprié à $800^\circ C$. Ils n'ont cependant pu être analysés en raison de leur mauvaise qualité. D'autres essais de cristallisation sont actuellement en cours.

Des cristaux de Na_2PdF_4 ont été isolés après fusion à $750^\circ C$ d'environ 2g de poudre, suivie d'un refroidissement lent de $3^\circ C/heure$ jusqu'à la température ambiante. Un cristal de dimensions $0,07 \times 0,12 \times 0,13 \text{ mm}^3$ se présentant sous la forme d'une plaquette brillante a été extrait pour la détermination structurale.

Tableau XXXV - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour Na₂PdF₄.

<p><u>Données cristallographiques</u></p> <p>Symétrie Conditions d'existence Groupe d'espace Paramètres de la maille</p>	<p>Monoclinique hkl : l = 2n; 0k0; k = 2n P2₁/c ; Z=2 a = 3,409(1)Å b = 5,615(1)Å c = 9,993(2)Å β = 93,94(1)Å ρ_{calc} = 3,98g/cm³</p>
<p><u>Conditions d'acquisition des données</u></p> <p>Radiation Gamme de balayage (°) Mode de balayage Angle de balayage (°) Gamme de mesures Réflexions mesurées symétrie indépendante utilisées pour l'affinement [F_o > 3σ (F_o)] Coefficient d'absorption</p>	<p>Mo Kα 4 < 2θ < 60 mode ω 1,5 + 0,35 tgθ ± h, ± k, ± l 1946 550 517 μ = 49,7cm⁻¹</p>

Une étude préliminaire des clichés de Weissenberg et de précession, utilisant respectivement les radiations Cu Kα et Mo Kα révèle une symétrie monoclinique; les extinctions systématiques sont compatibles avec le groupe d'espace P2₁/c .

Les paramètres de maille sont affinés à partir de 31 réflexions du spectre de poudre, par la méthode des moindres carrés. L'indexation du spectre est donnée en annexe dans le tableau A-I.14. Les intensités enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius CAD-4 sont corrigées des effets de Lorentz-polarisation et d'absorption.

Le tableau XXXV résume les caractéristiques cristallographiques ainsi que les conditions d'acquisition des données.

IV-1- DETERMINATION STRUCTURALE

Tous les calculs sont effectués à l'aide des programmes SHELX (cf. chapitre I) et SHELX TL (3.45). Les facteurs de diffusion atomique et les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales de Cristallographie (cf. chapitre I). La déconvolution de la fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes de palladium. Des synthèses de Fourier-différence successives font apparaître les atomes

de sodium et de fluor. Après affinement, la densité électronique résiduelle est comprise entre $-1,8$ et $+2,4 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ au voisinage de l'atome de palladium. Les facteurs de reliabilité obtenus sont $R = 0,035$ et $R_w = 0,038$ pour 517 réflexions, avec des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Le tableau XXXVI donne les positions atomiques ainsi que les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Les distances interatomiques et les angles de liaisons sont présentés dans le tableau XXXVII.

IV-2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La figure 54 représente une vue en perspective de la maille de Na_2PdF_4 . L'identité de formulation et de groupe d'espace entre Na_2PdF_4 et Na_2CuF_4 rend utile une présentation préalable de cette dernière structure afin de préciser le mode d'agencement des polyèdres dans le composé du palladium. Il faut cependant signaler qu'une inversion entre les paramètres b et c a été observée entre les deux fluorures.

Une vue en perspective de la maille de Na_2CuF_4 est présentée à la figure 55 (3.46, 3.47). La structure est caractérisée par des chaînes d'octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ associés par deux arêtes opposées, orientées suivant la direction $[100]$. Une élongation des octaèdres se produit dans une même direction à l'intérieur d'une chaîne : les distances longues ($\text{Cu-F}_{12} = \text{Cu-F}_{14} = 2,357 \text{ \AA}$) sont beaucoup plus grandes que les 4 distances équatoriales ($1,904 - 1,938 \text{ \AA}$) (Fig.56). Ces chaînes sont isolées les unes des autres; les atomes de sodium en coordinence $[6+1]$ sont localisés entre ces dernières, comme le montre la projection de la structure selon $[100]$ (Fig.57) (3.48). Dans la phase Na_2PdF_4 , le palladium occupe le site (2a) en $0\ 0\ 0$ et possède un environnement plan carré : les quatre distances Pd-F courtes ($1,978 \text{ \AA}$) sont en effet caractéristiques d'une coordinence $[4]$ (3.6). Les plans carrés possèdent une orientation différente en $z = 0$ et $z = 1/2$ (Fig.54). Les files de plans carrés sont séparées les unes des autres par des atomes de sodium. Les distances Na-F observées sont dans l'ensemble comparables à celles obtenues pour Na_2CuF_4 (Na_2PdF_4 : $\langle \text{Na-F} \rangle = 2,435 \text{ \AA}$, Na_2CuF_4 : $\langle \text{Na-F} \rangle = 2,389 \text{ \AA}$). Bien que la distance la plus longue ($\text{Na-F}_1 = 3,063 \text{ \AA}$) s'écarte nettement de la valeur la plus élevée observée dans le composé du cuivre ($\text{Na-F} = 2,661 \text{ \AA}$), une coordinence $[6+1]$ peut cependant être encore prise en compte. La figure 58 représente une projection selon $[100]$ de la maille de Na_2PdF_4 : elle met en évidence l'analogie du polyèdre de sodium dans les deux structures.

Tableau XXXVI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour Na₂PdF₄.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Pd	2a	0	0	0	0,0123(3)	0,0033(3)	0,0108(2)	0,0006(2)	-0,0010(2)	0,0006(2)
Na	4e	0,2825(8)	0,5396(4)	-0,1535(2)	0,017(1)	0,008(1)	0,022(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	0,001(1)
F1	4e	-0,221(1)	0,3001(6)	-0,0765(3)	0,020(2)	0,007(2)	0,026(2)	0,007(1)	-0,004(1)	0,003(2)
F2	4e	0,214(1)	0,1809(6)	0,1584(3)	0,021(2)	0,010(2)	0,013(1)	-0,003(1)	-0,005(1)	-0,002(2)

Tableau XXXVII - Distances interatomiques et angles de liaison pour Na₂PdF₄.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>				
Pd-F1	2x	1,978(4)	Na-F1	2,351(5)
Pd-F2	2x	1,978(3)	Na-F1 ^b	2,255(5)
			Na-F1 ^c	2,491(4)
			Na-F1 ^d	3,063(4)
			Na-F2 ^c	2,306(5)
			Na-F2 ^e	2,329(5)
			Na-F2 ^f	2,249(4)
			<Na-F>	2,435
<u>Angles de liaison (°)</u>				
F1-Pd-F2	88,9(1)		F1-Pd-F1 ^a	180,0(1)
F1-Pd-F2 ^a	91,1(1)		F2-Pd-F1 ^a	91,1(1)
F2-Pd-F2 ^a	180,0(1)		F1a-Pd-F2 ^a	88,9(1)

Codes de symétrie : a -x;-y;-z b 1+x;y;z c -x;1-y;-z
d -x;0,5+y;-z-0,5 e 1-x;1-y;-z f x;0,5-y;z-0,5

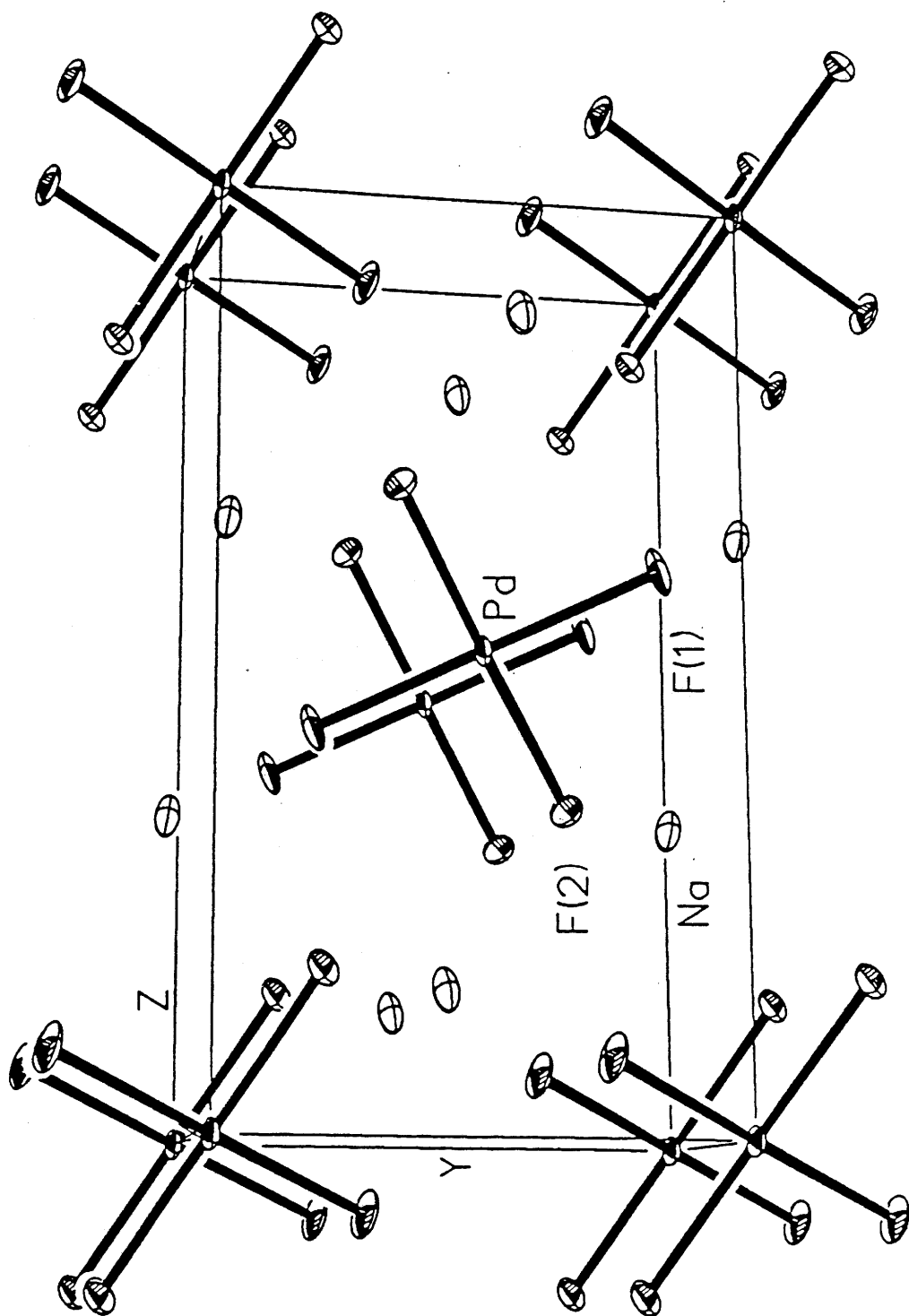


Fig.54 - Vue en perspective de la structure de Na_2PdF_4 .
(Les longueurs des axes ont été volontairement différenciées pour bien distinguer l'orientation des plans carrés).

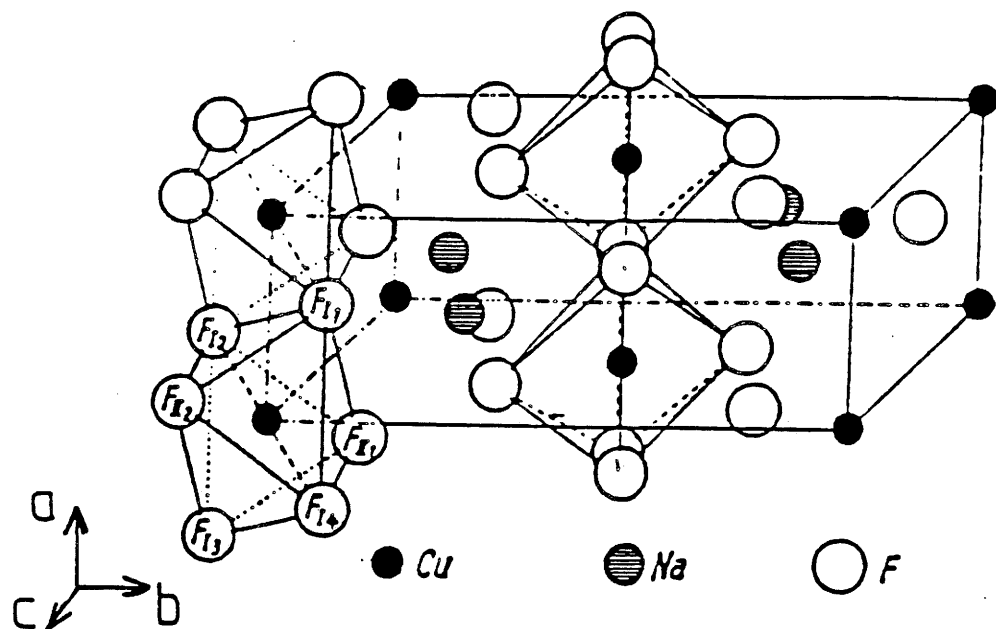


Fig.55 - Vue en perspective de la structure de Na₂CuF₄ (d'après 3.47).

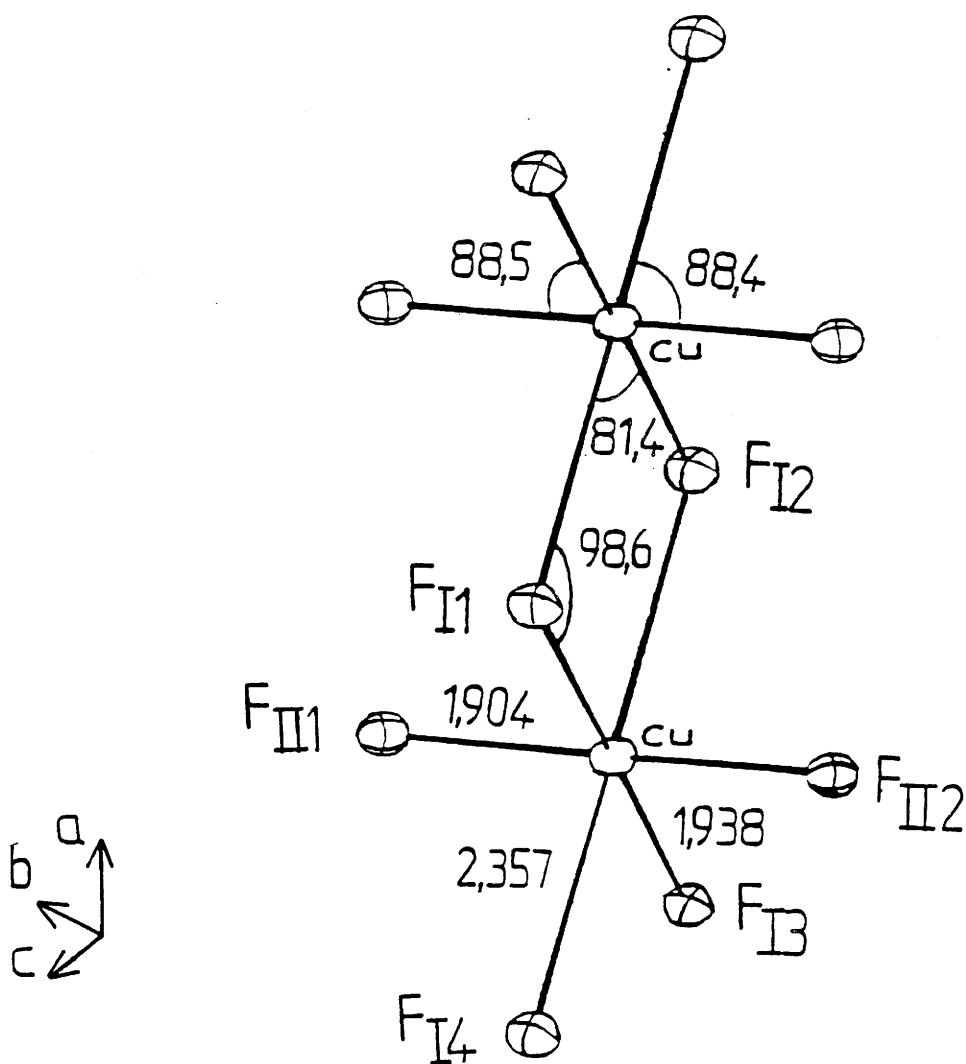


Fig.56 - Elongation des octaèdres (CuF₆)⁴⁻ suivant la direction des chaînes dans Na₂CuF₄ (d'après 3.48).

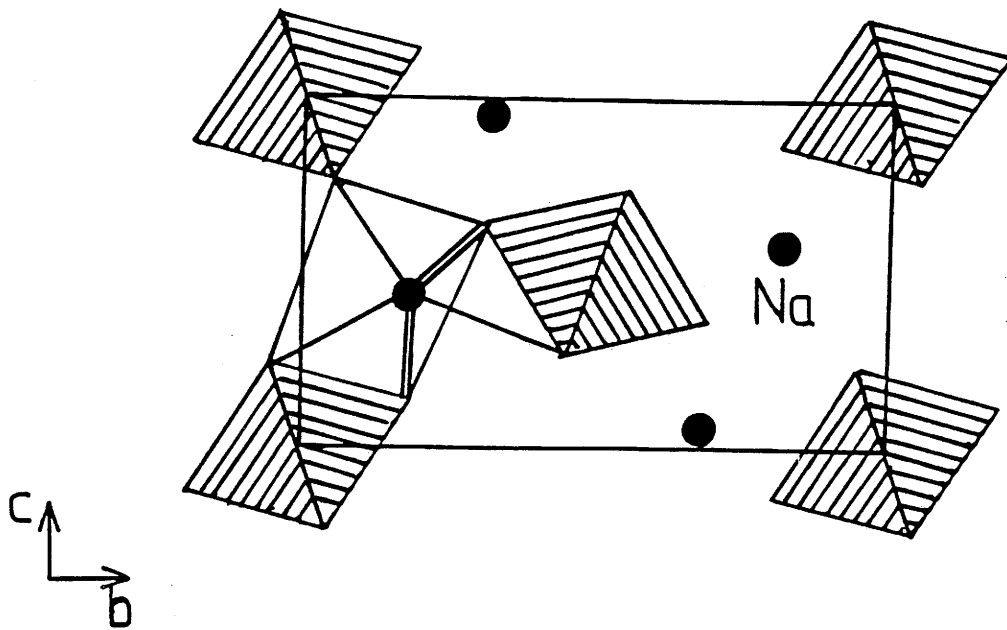


Fig.57 - Projection de la maille de Na_2CuF_4 selon $[100]$ montrant le polyèdre de coordination du sodium.
(Le double trait représente deux liaisons).

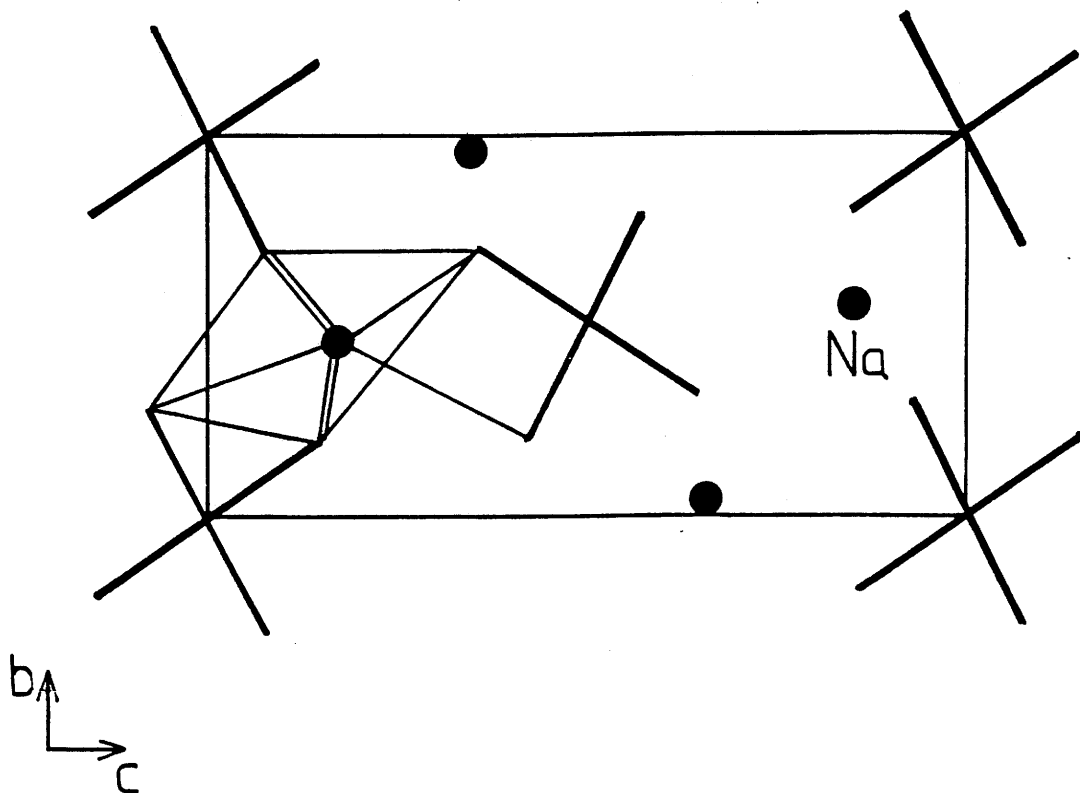


Fig.58 - Projection de la maille de Na_2PdF_4 selon $[100]$ montrant le polyèdre de coordination du sodium.
(Le double trait représente deux liaisons).

L'absence d'interactions magnétiques dans Na_2CuF_4 peut être expliquée par la disposition des orbitales des ions Cu^{2+} . En effet, toutes les distances longues Cu-F (orbitales d_{z^2}) sont parallèles et les seuls couplages possibles à l'intérieur d'une chaîne sont donc : $d_{z^2}(\text{Cu1}) - p_z(\text{F}) - p_x(\text{F}) - d_{x^2-y^2}(\text{Cu2})$. Les orbitales étant orthogonales, ces couplages sont extrêmement faibles voire nuls, conduisant ainsi au paramagnétisme dans Na_2CuF_4 .

Na_2PdF_4 est diamagnétique en raison de la configuration à spin faible du palladium divalent en coordinence plan carré.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- 3.1 - W.H. BAUR,
Acta Cryst., B32, 2200 (1976).
- 3.2 - A. TRESSAUD, J.L. SOUBEYROUX, H. TOUHARA, G. DEMAZEAU et
F. LANGLAIS,
Mat. Res. Bull., 16, 207 (1981).
- 3.3 - B.G. MÜLLER,
J. Fluorine Chem., 20, 291 (1982).
- 3.4 - B.G. MÜLLER,
Z. anorg. allg. Chem., 491, 245 (1982).
- 3.5 - D. BABEL et A. TRESSAUD,
dans "Inorganic Solid Fluorides", Crystal Chemistry of Fluorides,
P. Hagenmuller Ed., Academic Press (1985).
- 3.6 - B.G. MÜLLER,
Angew. Chemie Int. Ed. Engl., 26, 1081 (1987).
- 3.7 - H.M. RIETVELD,
J. Appl. Crystallogr., 2, 65 (1969).
- 3.8 - A.W. HEWAT,
Profile refinement of Neutron Powder Patterns, Crystals and Magnetic
Structures, Harwell Report, 73, 273 (1973).
- 3.9 - "Tables of Coherent Neutron Scattering Amplitudes", MIT Ed. (1972).
- 3.10 - E.F. BERTAUT,
Magnetism III Rado et Shull Ed. 149 (1963).
- 3.11 - L.J. DE JONGH et A.R. MIEDEMA,
Adv. Phys., 23, 1 (1974).
- 3.12 - A. TRESSAUD et J.M. DANCE,
"Structure and Bonding", Vol.52, 87, Springer-Verlag Ed. (1982).
- 3.13 - R.D. SHANNON,
Acta Cryst., 9, 539 (1956).
- 3.14 - D. REINEN et F. STEFFENS,
Z. anorg. allg. Chem., 441, 63 (1978).
- 3.15 - D. BABEL,
"Structure and Bonding", Vol.52, 87, Springer-Verlag Ed. (1967).
- 3.16 - G. TEUFER,
Acta Cryst., 9, 539 (1956).

- 3.17 - J.H. BURNS,
Acta Cryst., 15, 1098 (1962).
- 3.18 - V. PROPACH et F. STEFFENS,
Z. Naturforsch., 33b, 268 (1978).
- 3.19 - C. FRIEBEL, J. PEBLER, F. STEFFENS, M. WEBER et D. REINEN,
J. Solid State Chem., 46, 253 (1983).
- 3.20 - A. TRESSAUD, M. WINTENBERGER, N. BARTLETT et
P. HAGENMULLER,
C.R. Acad. Sc. Paris, 282, 1069 (1976).
- 3.21 - D. LORIN, J.M. DANCE, J.L. SOUBEYROUX, A. TRESSAUD et
P. HAGENMULLER,
J. Magn. Magn. Matter, 23, 92 (1981).
- 3.22 - N. BARTLETT et P.R. RAO,
Proc. Chem. Soc., 393 (1964).
- 3.23 - J.M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON et W.J. JAMES,
Acta Cryst., B26, 1425 (1970).
- 3.24 - H.D. MEGAW,
Acta Cryst., A24, 589 (1968).
- 3.25 - C. MICHEL, J.M. MOREAU et W.J. JAMES,
Acta Cryst., B27, 501 (1971).
- 3.26 - J.C. TOLEDANO,
Communication privée.
- 3.27 - D. LORIN,
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1980).
- 3.28 - G. LE CAER,
Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Nancy I (1974).
- 3.29 - K. RUEBENBAUER et T. BIRCHALL,
Hyperfine Interactions, 7, 125 (1979).
- 3.30 - H.A. CARTER, A.M. QUARESHI, J.R. SAMS et F. AUBKE,
Can. J. Chem., 48, 2853 (1970).
- 3.31 - P. LAGASSIE,
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1985).
- 3.32 - Y. POTIN,
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1986).
- 3.33 - C. MIRAMBET, L. FOURNES, J. GRANNEC et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., en cours de parution.

- 3.34 - L. FOURNES, P. LAGASSIE, Y. POTIN, J. GRANNEC et P. HAGENMULLER,
Mat. res. Bull., 21, 999 (1986).
- 3.35 - M. L'HELGOUACH, M. POULAIN, J.P. RANNOU et J. LUCAS,
C.R. Acad. Sc., 272, 1321 (1971).
- 3.36 - M. POULAIN, M. POULAIN e J. LUCAS,
Rev. Chim. Minér., 12, 9 (1975).
- 3.37 - J.C. CHAMPARNAUD-MESJARD, J.P. LAVAL et B. GAUDREAU,
Rev. Chim. Minér., 11, 735 (1974).
- 3.38 - J. GRANNEC, A. YACOUBI, L. FOURNES, A. TRESSAUD et P. HAGENMULLER,
J. Solid State Chem., 70, 323 (1987).
- 3.39 - M. POULAIN, M. POULAIN et J. LUCAS,
J. Solid State Chem., 8, 132 (1973).
- 3.40 - M. POULAIN, M. POULAIN et J. LUCAS,
Mat. Res. Bull., 7, 319 (1972).
- 3.41 - B.C. TOFIELD, M. POULAIN et J. LUCAS,
J. Solid State Chem., 27, 163 (1979).
- 3.42 - M. POULAIN, B.C. TOFIELD,
J. Solid State Chem., 39, 314 (1981).
- 3.43 - R. PAPIERNIK et B. FRIT,
Mat. Res. Bull., 19, 509 (1984).
- 3.44 - H.J. HURST et J.C. TAYLOR,
Acta Cryst., B26, 417 (1970).
- 3.45 - G.M. SHELDRIK,
SHELX TL - Plus. Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems. Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- 3.46 - W. RÜDORFF, G. LINCKE et D. BABEL,
Z. anorg. allg. Chem., 320, 150 (1963).
- 3.47 - D. BABEL,
Z. anorg. allg. Chem., 336, 200 (1965).
- 3.48 - D. BABEL et M. OTTO,
Z. Naturforsch, 44b, 715 (1989).

CHAPITRE IV

**COMPOSES FLUORES
DE STRUCTURE APPARENTEE A KBrF_4**

I - LA STRUCTURE DE TYPE KBrF₄

La maille de type KBrF₄ possède une symétrie quadratique (groupe d'espace I4/mcm) (4.1-4.3). De nombreux composés A^IM^{III}F₄ et A^{II}M^{II}F₄ cristallisent avec ce type structural (4.4 et références citées). Cette structure est apparentée au type fluorine, l'ordre cationique entraînant un doublement du paramètre c. L'ensemble des cations forme un réseau cubique à faces centrées. Un déplacement important du sous réseau anionique permet de définir deux types d'environnements pour les cations : des plans carrés MF₄ en z = 0 et z = 1/2 forment des couches entre lesquelles s'insèrent les atomes A localisés, en z = 1/4 et z = 3/4, dans des antiprismes AF₈.

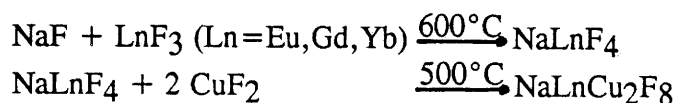
Dans la série des éléments de transition, ce type de structure est couramment rencontré en présence d'ions Jahn-Teller. C'est le cas en particulier de CaCuF₄ (Fig.59). Les paramètres de la maille quadratique sont les suivants : a = 5,377(2) Å et c = 10,320(5) Å. (4.5).

Par analogie avec des travaux antérieurs sur des composés de structure scheelite (4.6), il paraissait possible, au moyen de substitutions appropriées, d'induire un ordre cationique supplémentaire. L'étude de nouvelles phases de formulation NaLn^{III}Cu₂F₈ (Ln = lanthanides) a donc été entreprise.

II - LES PHASES NaLnCu₂F₈ (Ln = Eu, Gd, Yb)

II-1- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les trois phases ont été préparées par réaction à l'état solide en deux étapes :



Toutes les synthèses sont effectuées en tubes de platine, scellés sous argon sec. Plusieurs recuits dans les mêmes conditions ont été nécessaires pour éliminer toute trace de phases intermédiaires. Les réactions sont suivies de trempe.

Les spectres de diffraction X s'indexent dans le système quadratique avec des paramètres voisins de ceux de CaCuF₄. Cependant la présence de raies supplémentaires est incompatible avec le groupe d'espace I4/mcm : elles pourraient donc être dues à l'établissement d'un ordre cationique.

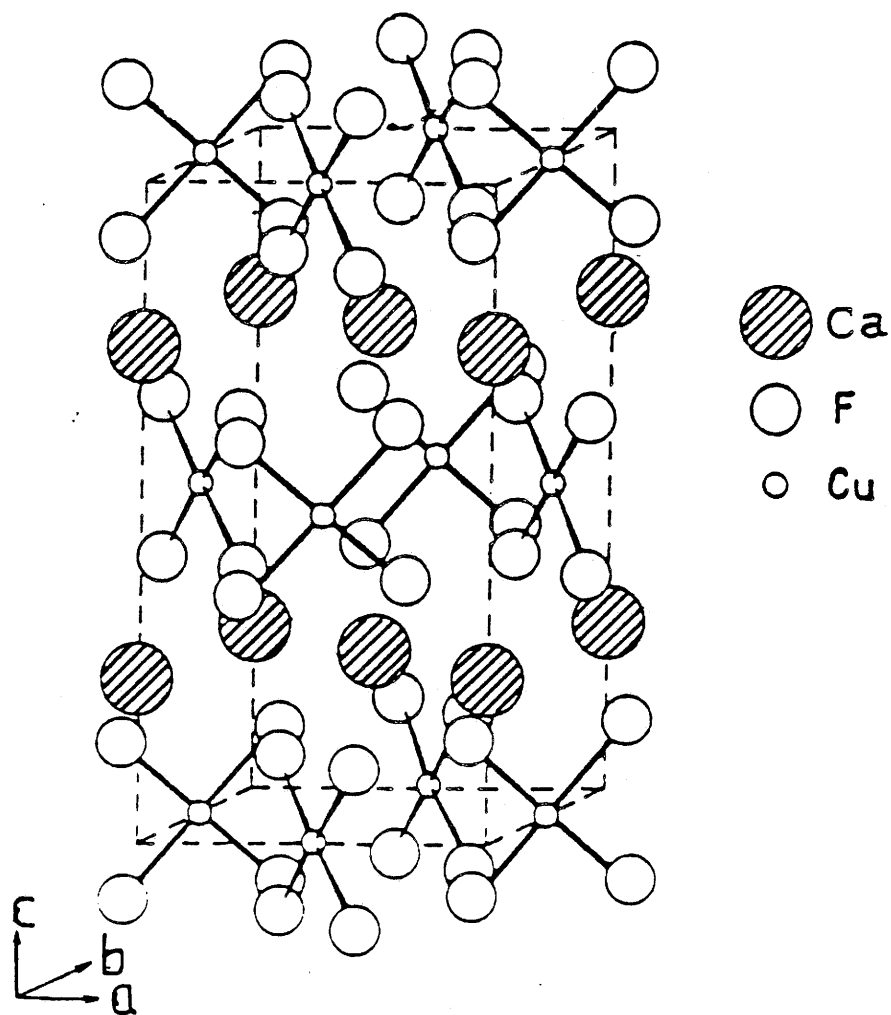


Fig.59 - Vue en perspective de la structure de CaCuF_4 (de type KBrF_4).

Afin de confirmer cette hypothèse, une étude structurale a été réalisée sur NaEuCu₂F₈. Les cristaux ont été obtenus après fusion du mélange à 650°C, suivie d'un refroidissement lent de 3°C/heure jusqu'à la température ambiante.

II-2- DETERMINATION STRUCTURALE DE LA PHASE NaEuCu₂F₈

Un cristal de couleur vert pâle a été isolé. Un examen préliminaire des divers clichés (Laüe, Weissenberg et précession) met en évidence une symétrie quadratique (groupe de Laüe 4/mmm).

Cette première analyse révèle cependant que certaines réflexions de faible intensité mettent en défaut le mode de réseau I. De plus, sur tous les clichés apparaissent de longues traînées de diffusion suivant la direction \vec{c} , autour de nombreuses taches de diffraction.

Un second cristal provenant de la même préparation, mais plus translucide, a ultérieurement été isolé pour reprendre l'étude après plusieurs semaines. Ceux-ci ne présentent plus le phénomène de diffusion observé précédemment. La symétrie quadratique est conservée et les extinctions systématiques sont compatibles avec les groupes d'espace I4/mmm (centrosymétrique) et I $\bar{4}$ 2m, I $\bar{4}$ m2, I4mm, I422 (non centrosymétriques). les paramètres de la maille cristalline sont affinés à partir de 17 réflexions du diffractogramme de poudre par la méthode des moindres carrés. L'indexation du spectre est donnée en annexe dans le tableau A-I-15.

Les intensités sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Enraf Nonius CAD-4. Les mesures sont effectuées dans tout l'espace réciproque sans la règle du mode de réseau I. Deux réflexions de contrôle d'intensité, (-2 0 4) et (- 2 2 4), mesurées toutes les six heures ne présentent aucune variation significative. Les intensités observées sont corrigées des effets de Lorentz-polarisation; une correction d'absorption (correction empirique) est ensuite effectuée. Le tableau XXXVIII rassemble les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'acquisition des données.

Les moyennes des intensités équivalentes conduisent à 426 réflexions indépendantes telles que $I > 6 \sigma(I)$ [$R_{INT} = 0,019$] : 27 d'entre elles mettent en défaut la règle d'existence $h+k+l = 2n$ qui caractérise le mode de réseau I. Celles-ci sont cependant faibles : en effet si le module du facteur de structure maximum est pris comme référence égal à 1000, les modules de ces réflexions sont compris entre 30 et 50. Compte tenu des observations initiales faites sur le premier cristal étudié, la présence de ces réflexions, qui ne sont pas visibles sur les clichés, peut être attribuée à l'existence résiduelle du même type de défaut sur le second cristal. La structure idéale de NaEuCu₂F₈ a donc été déterminée en supposant le mode de réseau I vérifié.

Tableau XXXVIII - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour NaEuCu₂F₈

<u>Caractéristiques cristallographiques</u>	
Symétrie	Quadratique
Condition d'existence retenue	$h+k+l=2n$
Groupes d'espace	I4/mmm; $I\bar{4}2m$, $I\bar{4}m2$, I4mm, I422
Paramètres de maille	$a = 5,412(2)\text{Å}$ $c = 10,398(2)\text{Å}$ $V = 304,5(\text{Å})^3$; $Z=2$
<u>Conditions d'acquisition des données</u>	
Radiation	Mo K α
Gamme de balayage (°)	$0,2 < 2\theta < 90$
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$
Angle de balayage (°)	$1,00 + 0,35 \text{ tg}\theta$
Gamme de mesures	$-10 \leq h \leq 10$ $-10 \leq k \leq 10$ $-20 \leq l \leq 20$
Réflexions mesurées	10114
symétrie indépendante	808
utilisées pour l'affinement	426
[$F_o^2 > 6\sigma(F_o^2)$]	
Coefficient d'absorption	$\mu = 17,3 \text{ mm}^{-1}$
Coefficient d'extinction (ShelX 76)	$\epsilon = 87(3) \times 10^{-4}$

Tous les calculs sont réalisés à l'aide du programme SHELX 76 (cf. chapitre I). Les coefficients de diffusion atomique ainsi que les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables Internationales de Cristallographie (cf. chapitre I).

Les premières investigations ont montré que la présence de miroirs dans la plupart des groupes d'espace signalés dans le tableau XXXVIII nécessite de prendre en compte une répartition statistique des atomes de fluor autour du cuivre, sur deux sites symétriques occupés respectivement à 50%. La résolution de la structure dans le groupe d'espace I422 permet de s'affranchir de cette condition. Un test statistique de Wilson sur les facteurs de structure normalisés confirme l'hypothèse d'un groupe non centrosymétrique.

La déconvolution de la fonction de Patterson conduit à la localisation des atomes d'euprium et de cuivre. Des fonctions de Fourier-différence successives font apparaître les atomes de sodium et de fluor. L'affinement final a été effectué avec le

schéma de pondération $1/\sigma^2$ et une correction empirique d'extinction secondaire. Il conduit à une valeur de R égale à 0,0244 ($R_w = 0,0240$), avec des agitations thermiques anisotropes pour les atomes d'euporium et isotropes pour les autres atomes. La densité électronique résiduelle est comprise entre + 2,0 et -2,2 $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$: les premiers pics d'intensité maximale sont au voisinage des atomes d'euporium. Le tableau XXXIX donne les paramètres de positions atomiques et d'agitation thermique. Le tableau XXXX rassemble les distances interatomiques et les angles de liaison caractéristiques.

II-3- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE NaEuCu₂F₈

La figure 60 représente une vue en perspective de la structure de NaEuCu₂F₈ : elle peut être décrite à partir de celle de CaCuF₄. Les paramètres de ces deux mailles sont très voisins : un ordre cationique s'établit entre les atomes de sodium et d'euporium dans le site correspondant du calcium. Un tel résultat peut être corrélé à la différence de charge entre les deux cations dont les rayons ioniques sont comparables à celui du calcium divalent (4.7).

Une succession de feuillets constitués de polyèdres CuF₄ et AF₈ (A = Na et Eu) se développe perpendiculairement à l'axe \vec{c} . Quatre distances Cu-F sont courtes (1,893 Å) par rapport aux autres (Tableau XXXX) et confirment donc l'environnement plan carré attendu pour Cu²⁺. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, mais légèrement plus élevées, que celles obtenues dans CaCuF₄ ($d_{\text{Cu-F}} = 1,880 \text{ Å}$) ou SrCuF₄ ($d_{\text{Cu-F}} = 1,858 \text{ Å}$) (4.5). Mais, comparativement à KBrF₄, ces plans carrés sont davantage décalés par rapport aux bissectrices du plan (\vec{a}, \vec{b}) (Fig.61):

ceci se traduit par des angles F-Cu-F qui s'écartent assez nettement de 90°. La même caractéristique avait déjà été observée dans KAuF₄ (4.3) où elle pouvait être associée à un effet Jahn-Teller très marqué de Au(III) à spin faible. Cette distorsion pourrait être attribuée ici à l'ordre cationique.

Dans une même couche, l'orientation d'un plan carré est à 90° de celle du plan adjacent. Ainsi quatre atomes de fluor supplémentaires provenant de deux groupements CuF₄ voisins sont situés à 2,784 Å de l'ion Cu²⁺ concerné. Cette valeur est légèrement plus faible que celle obtenue pour CaCuF₄ (2,798 Å) mais bien plus courte que celle annoncée pour SrCuF₄ (2,979 Å). Ce résultat peut être lié à la longueur des liaisons Cu-F dans un plan carré qui est plus élevée pour NaEuCu₂F₈.

Les ions Na⁺ et Eu³⁺ viennent s'insérer entre les feuillets de cuivre. L'environnement de ces deux cations est identique et peut se décrire comme un antiprisme (Fig.61). La différence entre les distances Na-F = 2,424 Å et Eu-F = 2,323 Å est cohérente compte tenu de la taille respective des cations. Elles sont

Tableau XXXIX - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique pour NaEuCu₂F₈.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

Atome	Site	Symétrie du site	x	y	z	B _{eq.} ou B _{iso} (Å ²) [*]
Eu	2a	422	0	0	0	0,434(5) [*]
Na	2b	422	0,5	0,5	0	1,00(6)
Cu	4d	2.22	0	0,5	0,25	0,703(8)
F	16k	1	0,1706(6)	0,3130(6)	0,1244(2)	1,20(4)

Tableau XXXX - Distances interatomiques et angles de liaison pour NaEuCu₂F₈.

(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

<u>Distances interatomiques (Å)</u>					
Eu-F	8x	2,323(3)	Cu-F	4x	1,893(3)
Na-F	8x	2,424(3)		4x	2,784(3)
<u>Angles de liaison (°)</u>					
F-Eu-F	8x	72,0(2)	F-Na-F	8x	73,5(2)
	4x	86,3(2)		4x	85,3(2)
	4x	74,4(2)		4x	70,8(2)
	4x	152,9(2)		4x	154,0(2)
	4x	133,2(2)		4x	130,6(2)
	4x	112,3(2)		4x	115,5(2)
F-Cu-F		92,7(2)			
		176,2(2)			
		87,4(2)			

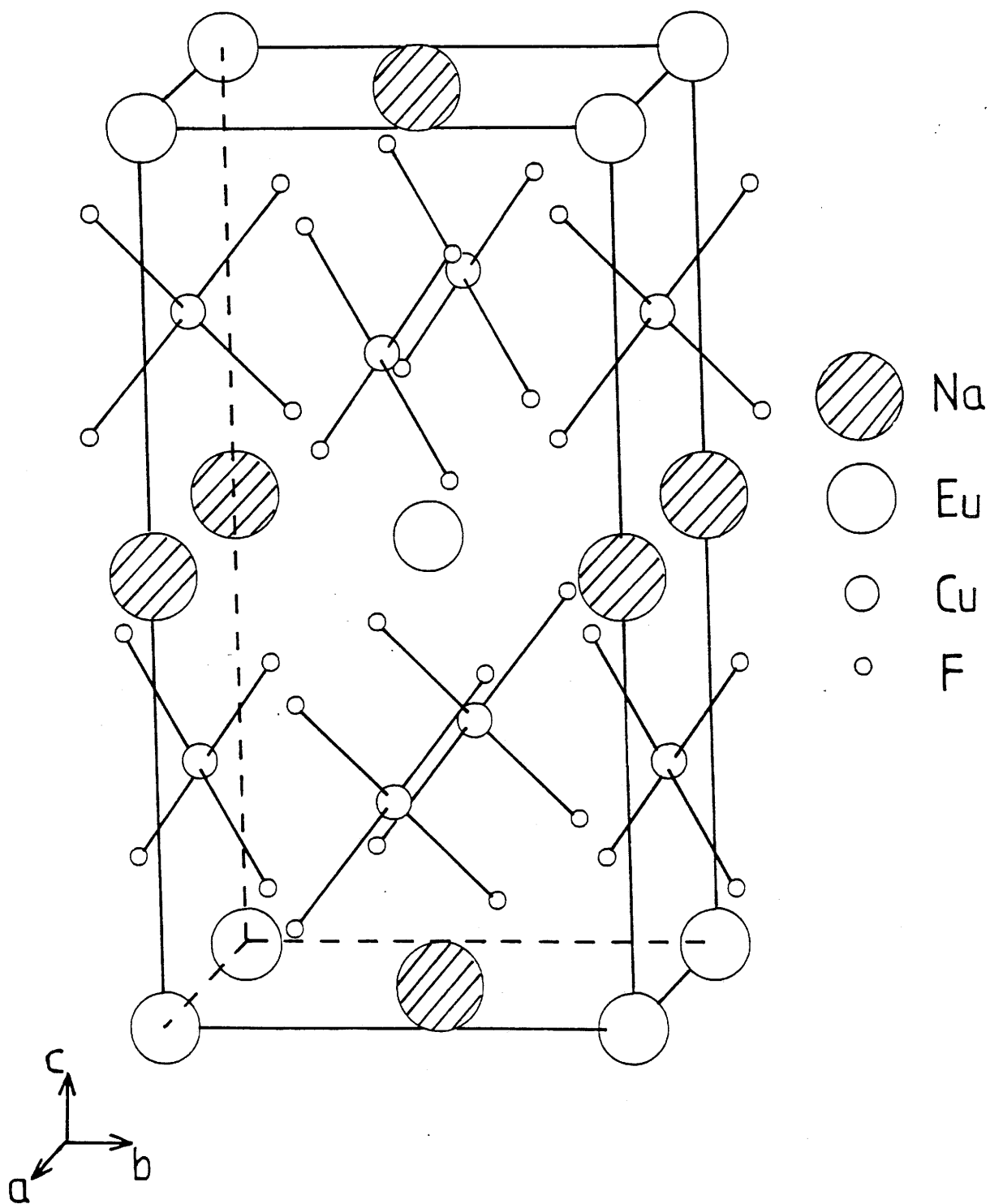


Fig.60 - Vue en perspective de la structure de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.

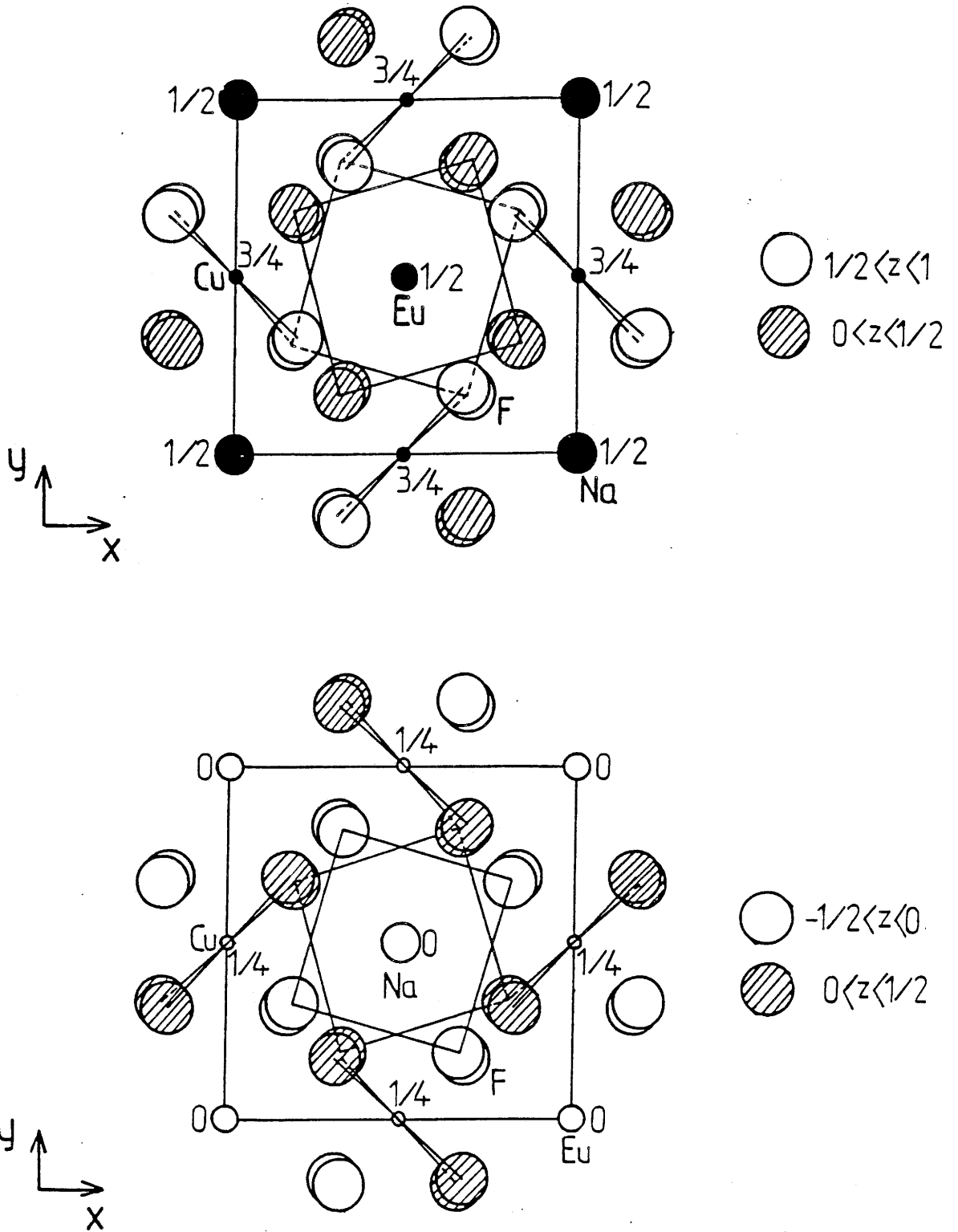


Fig.61 - Projections selon [001] de la structure de NaEuCu₂F₈.

cependant légèrement plus faibles que la somme des rayons ioniques ($d_{\text{Na-F}} = 2,510 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Eu-F}} = 3,396 \text{ \AA}$ pour Na^+ et Eu^{3+} en coordinence [8]) (4.7). Des distances similaires avaient cependant été rencontrées pour certains polyèdres NaF_8 dans la wébérite $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ ($\langle \text{Na}_2\text{-F} \rangle : 2,429$) (cf. chapitre II).

A partir de la détermination structurale de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$, les paramètres de maille des phases isotypes $\text{NaGdCu}_2\text{F}_8$ et $\text{NaYbCu}_2\text{F}_8$ ont été précisés. Le tableau XXXXI regroupe les caractéristiques structurales de ces phases.

Tableau XXXXI - Caractéristiques structurales des phases $\text{NaLnCu}_2\text{F}_8$ ($Z=2$).

Phase	$\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$	$\text{NaGdCu}_2\text{F}_8$	$\text{NaYbCu}_2\text{F}_8$
Paramètres de maille	$a = 5,412(2) \text{ \AA}$ $c = 10,398(2) \text{ \AA}$ $V = 304,5(3) \text{ \AA}^3$	$a = 5,400(2) \text{ \AA}$ $c = 10,378(2) \text{ \AA}$ $V = 302,6(3) \text{ \AA}^3$	$a = 5,354(2) \text{ \AA}$ $c = 10,225(2) \text{ \AA}$ $V = 293,1(3) \text{ \AA}^3$
$r(\text{Na}^+) + (\text{Ln}^{3+})/2$ en coord.[8] (4.7)	1,123 \AA	1,116 \AA	1,082 \AA

L'indexation des spectres de poudre de $\text{NaGdCu}_2\text{F}_8$ et $\text{NaYbCu}_2\text{F}_8$ est donnée en annexe dans les tableaux A-I-16 et A-I-17.

II-4- ETUDE DE $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$ PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

L'étude par diffraction X sur les cristaux de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$ a montré l'existence de traînées de diffusion qui peuvent être attribuées à la présence de défauts suivant la direction \vec{c} . La nature des défauts permettant d'interpréter ces réflexions reste a priori indéterminée.

Une analyse par microscopie électronique à transmission a alors été entreprise afin de confirmer ces observations. Les clichés de diffraction électronique obtenus font ressortir deux points importants :

- les phénomènes de diffusion sont présents dans la direction \vec{c}^* pour plusieurs plans réciproques d'un même monocristal. Ils apparaissent de façon systématique sur de nombreux monocristaux (Fig.62 et 63).

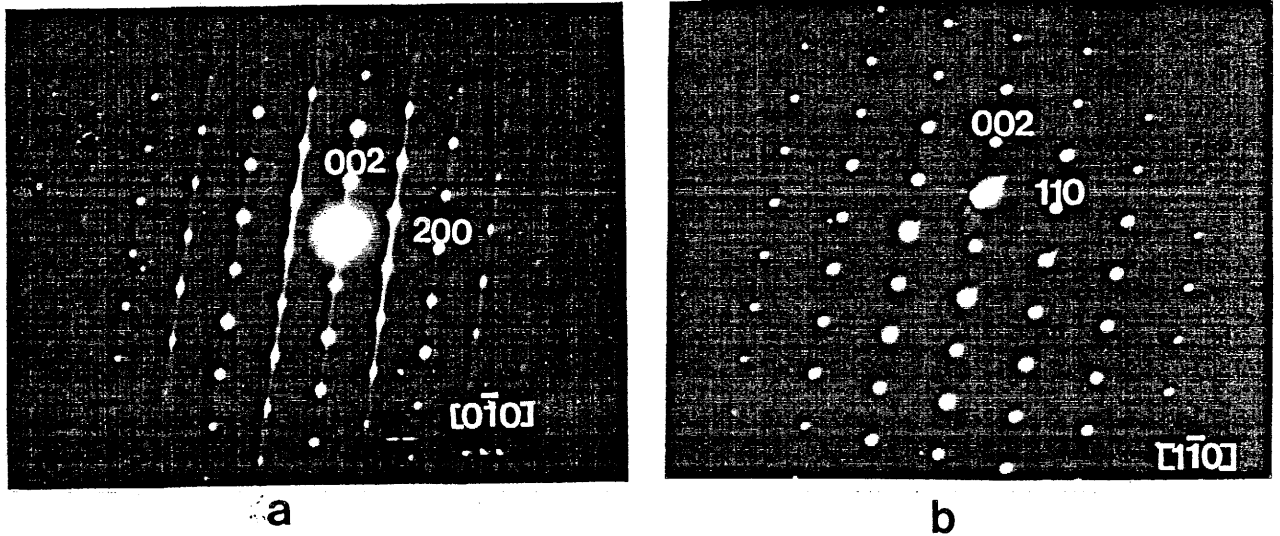


Fig.62 - Diagrammes de diffraction électronique obtenus à partir du même cristal en effectuant une rotation autour de \vec{c}^* de 45° (b) par rapport à (a).

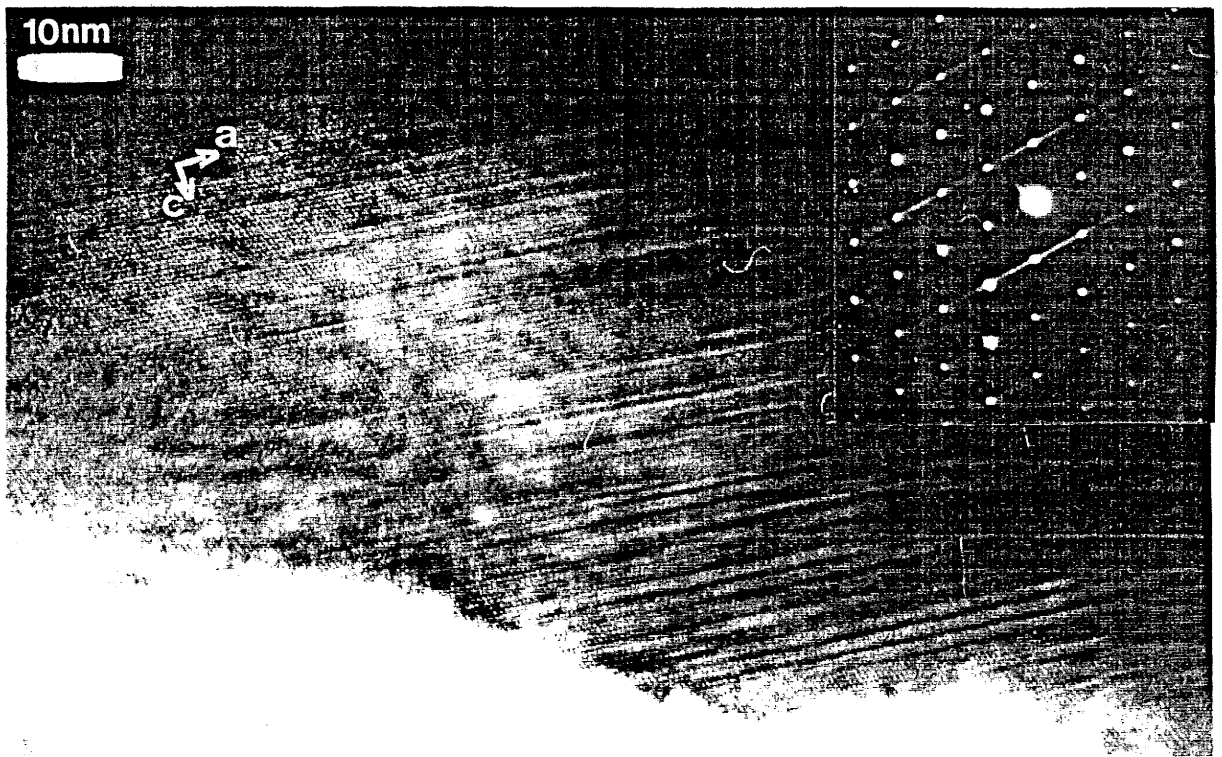


Fig.63 - Image montrant des différences de contraste suivant la direction \vec{c} .

- la majorité de ces mêmes monocristaux étudiés environ un mois plus tard ne présente plus les caractéristiques observées précédemment.

Il s'avérait cependant indispensable de vérifier si l'interaction électron-matière pouvait être à l'origine de l'apparition de traînées de diffusion. Le faisceau de particules, appliqué de façon prolongée sur l'échantillon, modifie effectivement la structure en provoquant une transformation de l'état cristallisé vers un état amorphe (Fig. 64). En revanche aucune réflexion supplémentaire n'est observée.

Ces résultats permettent d'expliquer ceux obtenus par diffraction X : les deux cristaux provenant de la même préparation avaient en effet été étudiés à environ un mois d'intervalle. Les défauts observés pour le premier cristal sont beaucoup moins nombreux pour le second : le phénomène de diffusion semble donc s'estomper avec le temps. Une évolution progressive se produirait donc vers la structure idéale dont le groupe d'espace est I422.

La nature des défauts entraînant les traînées de diffusion n'est pas à ce jour déterminée avec certitude. Une hypothèse peut cependant être formulée. Les phénomènes observés pourraient résulter d'un désordre dans la succession des feuillets constitués des polyèdres CuF_4 et $\text{Na}(\text{Eu})\text{F}_8$ dans la direction \vec{c} . L'ordre s'établirait alors progressivement au cours du temps.

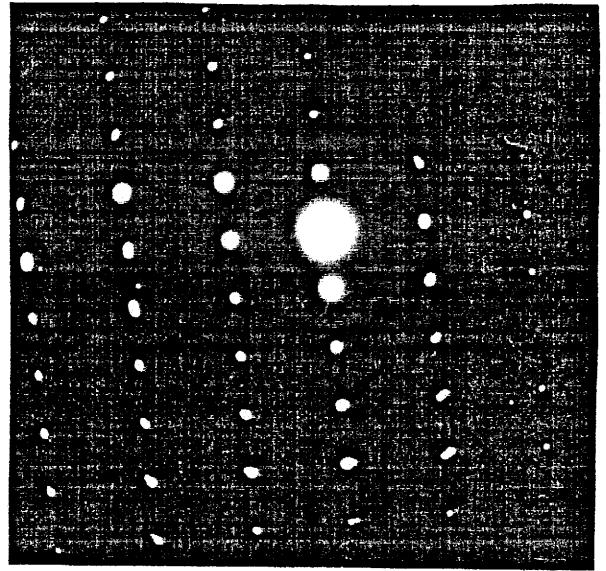
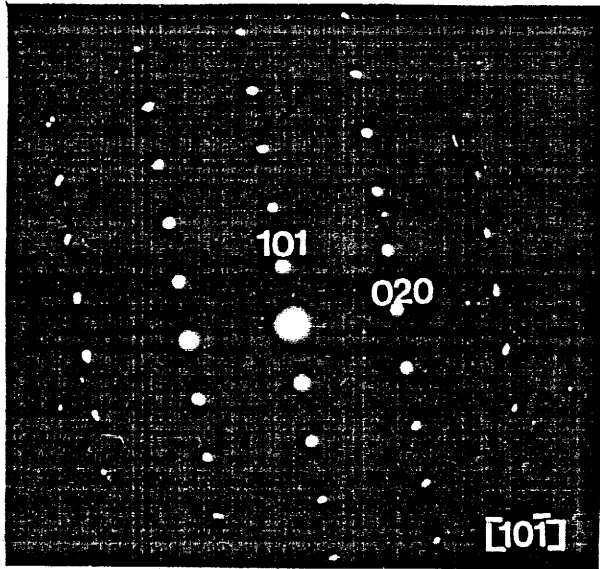
Les études par diffraction X et microscopie électronique devront être poursuivies à des périodes échelonnées sur un même échantillon pour confirmer cette hypothèse.

II-5- ETUDE MAGNETIQUE DE $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$

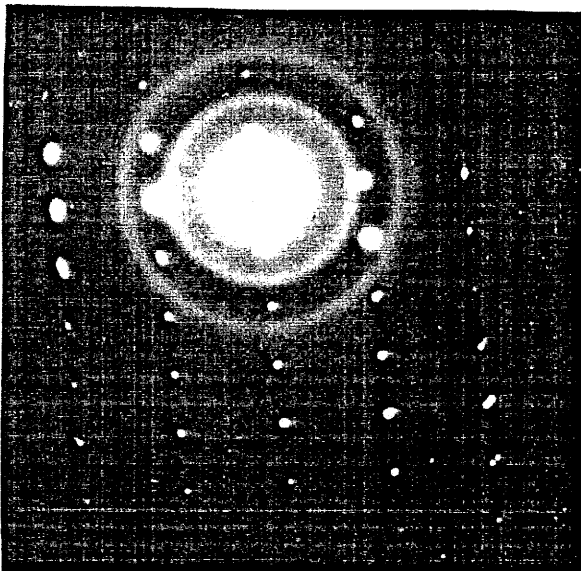
Les mesures magnétiques sur poudre ont été réalisées à l'aide d'une balance de Faraday de 4 à 300 K et d'un magnétomètre de type SQUID jusqu'à 2 K. La figure 65 représente la variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque.

Il est intéressant de comparer les résultats à ceux obtenus pour CaCuF_4 . Dans ce composé les plans carrés adjacents sont perpendiculaires les uns aux autres. Une telle disposition ne permet pas de couplage par superéchange entre premiers voisins Cu^{2+} . Elle est donc responsable du paramagnétisme de type Curie de la phase jusqu'à très basse température (4.8).

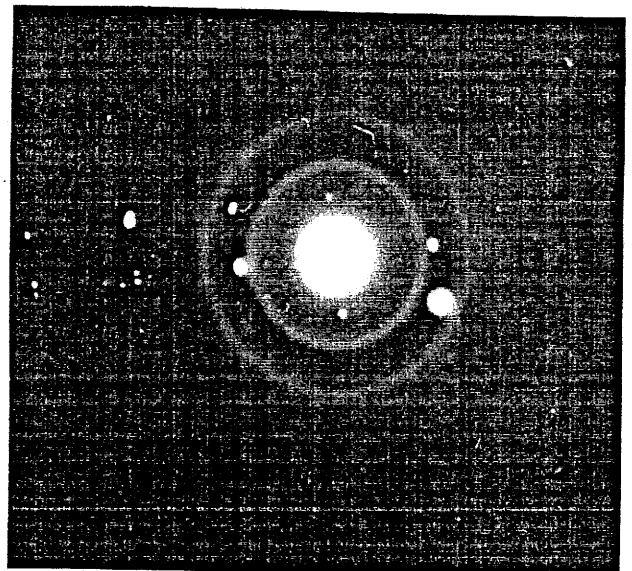
L'euporium présent dans la phase obtenue fait intervenir une contribution magnétique supplémentaire. La courbe présente une allure particulière, vraisemblablement liée au comportement spécifique de Eu^{3+} déjà rencontré dans de nombreux composés et rendant pratiquement impossible la détermination précise du moment effectif de l'ion Eu^{3+} . En effet un écart important est toujours observé avec les valeurs théoriques, car μ_{eff} varie avec la température. Une telle caractéristique a



b



c



d

Fig.64 - Evolution du matériau au cours de l'observation (après 3 min.(b), 7 min.(c), 11 min.(d)) : disparition de la phase cristallisée et apparition d'une phase amorphe.

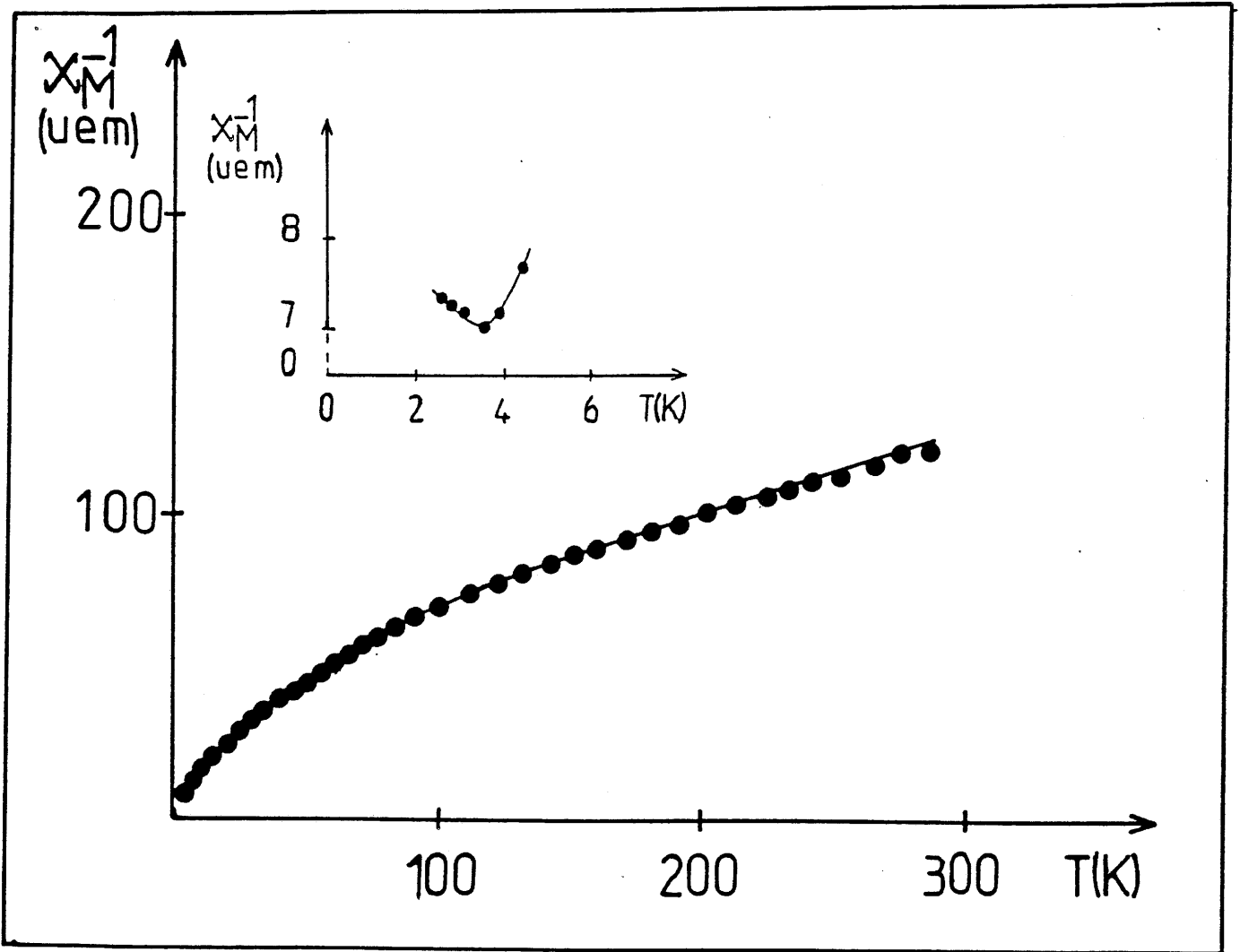


Fig.65 - Variaton thermique de la susceptibilité molaire réciproque de NaEuCu₂F₈.

été expliquée par la contribution à l'aimantation des premiers niveaux excités, très proches de l'état fondamental 7F_0 (4.9).

Dans ces conditions la constante de Curie molaire expérimentale, déterminée à partir des mesures effectuées au-dessus de 150 K ($C_M = 3,30 \pm 0,05$) n'est pas significative. Il en est de même pour la valeur extrapolée de la température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -140 \pm 20$ K) dont la différence avec celle observée pour SrCuF_4 ($\theta_p = 0 \pm 1$ K) (4.8) n'est pas justifiée.

A très basse température un ordre tridimensionnel a été mis en évidence ($T_N = 3,5 \pm 0,5$ K). Un tel résultat peut s'expliquer, comparativement à CaCuF_4 ou SrCuF_4 , par la présence de l'ion lanthanidique qui rendrait possible l'existence d'interactions interfeuillet.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- 4.1 - S. SIEGEL,
Acta Cryst., 9, 493 (1956).
- 4.2 - W.G. SLY et R.E. MARSH,
Acta Cryst., 10, 378 (1957).
- 4.3 - A.J. EDWARDS et G.R. JONES,
J. Chem. Soc. (A), 1936 (1969).
- 4.4 - D. BABEL et A. TRESSAUD,
Crystal Structure of Fluorides, dans "Inorganic Solid Fluorides",
P. Hagenmuller Ed., Academic Press, chap.3 (1985).
- 4.5 - H.G. Von SCHNERING, B. KOLLOCH et A. KOLODZIEJCZYK,
Angew. Chem., 83(12), 440 (1971).
- 4.6 - A. VEDRINE, D. TROTTIER, J.C. COUSSEINS et R. CHEVALIER,
Mat. Res. Bull., 14, 583 (1979).
- 4.7 - R.D. SHANNON,
Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- 4.8 - J.M. DANCE,
Mat. Res. Bull., 16, 599 (1981).
- 4.9 - A. HERPIN,
Théorie du Magnétisme, Presses Universitaires (1968).

CHAPITRE V

**LUMINESCENCE DE COMPOSES
FLUORES D'ARGENT (I)
DE STRUCTURES APPARENTEES
A LA PEROVSKITE**

La luminescence de l'ion Ag^+ dans les isolants est connue depuis de nombreuses années. Elle a été principalement étudiée dans la perspective de mettre au point des appareils de dosimétrie de Rayons X et γ (5.1, 5.2). Cependant la nature et l'explication des phénomènes mis en jeu font encore l'objet de nombreuses controverses (5.3- 5.5).

A ce jour, les propriétés spectroscopiques de l'argent monovalent en l'absence de toute irradiation n'ont été analysées de façon détaillée que dans des halogénures alcalins faiblement dopés et dans les verres après irradiation en vue d'application comme dosimètres (5.6, 5.7), mais jamais dans le cas de fluorures.

Dans ce contexte, une étude de la luminescence de l'ion Ag^+ au sein de composés fluorés fortement concentrés en argent pouvait donc présenter un intérêt particulier.

I - SPECTROSCOPIE DE L'ION Ag^+ . TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES HALOGENURES ALCALINS DOPES.

Les premiers travaux relatifs à la caractérisation fine de la luminescence de l'argent monovalent ont été réalisés par Knox en 1963. Ils concernent la détermination de la position et de la symétrie des niveaux excités de Ag^+ dans $\text{NaCl}:\text{Ag}^+$ à l'aide de calculs théoriques faisant intervenir les effets du champ cristallin, des interactions électrostatiques et du couplage spin-orbite (5.3).

L'étude du comportement spectroscopique de l'ion Ag^+ introduit comme dopant dans les halogénures alcalins a également été développée par Fussgaenger et Martienssen (5.4) qui se sont attachés essentiellement à interpréter les variations thermiques du spectre d'absorption de cet ion dans les matrices-hôtes NaCl , KCl , KBr et KI .

Gebhardt et Mohler (5.5) ont utilisé l'influence d'un champ électrique extérieur pour tenter de caractériser la symétrie des niveaux excités responsables des quatre principales bandes d'absorption de $\text{KCl}:\text{Ag}^+$.

Enfin, l'utilisation de la spectroscopie laser à un et à deux photons a apporté une contribution importante à la connaissance des caractéristiques spectroscopiques de Ag^+ au sein de matériaux comme $\text{LiCl}:\text{Ag}^+$ (5.8) et $\text{NaCl}:\text{Ag}^+$ (5.9-5.11).

Les conclusions tirées par ces différents auteurs divergent parfois lorsqu'il s'agit d'attribuer une symétrie à un niveau donné. Tous s'accordent en revanche à at-

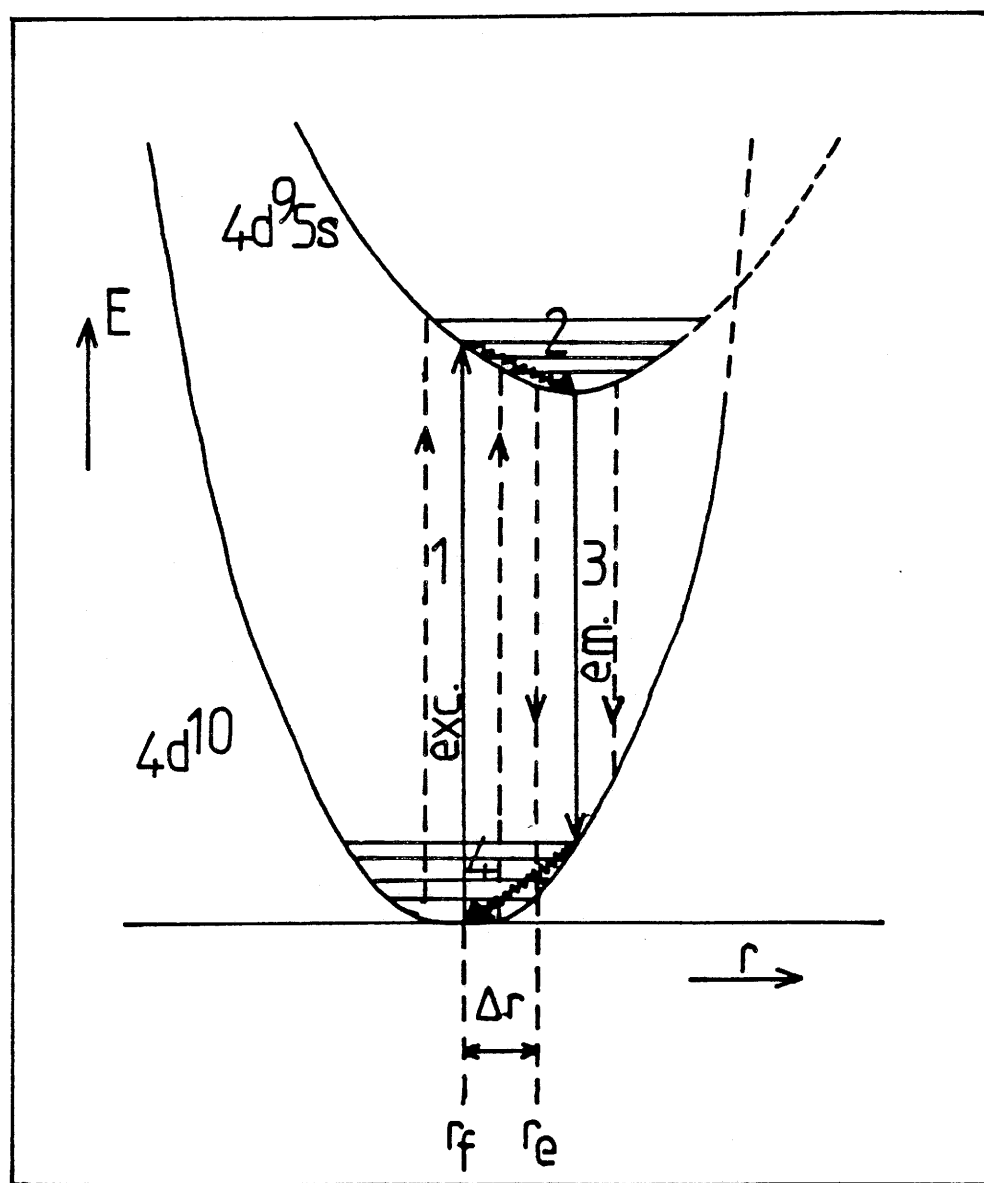


Fig.66 - Diagramme de courbes de configuration pour le couple argent-ligand.

tribuer les différentes bandes d'absorption et d'émission à des transitions entre l'état fondamental $4d^{10}$ et des états de la configuration $4d^9 5s$.

Les transitions de type $d^{10} \leftrightarrow d^9 s$ interdites par la règle de Laporte relative à la parité des orbitales électroniques, sont rendues permises par un couplage avec des modes de vibration impairs du réseau. Ainsi les électrons qui changent d'orbitale durant ces transitions sont des électrons externes, qui participent à la liaison avec les ligands.

Ceci entraîne deux conséquences importantes :

1 - Les spectres sont des spectres de bandes et non de raies fines, en raison des vibrations du champ cristallin, qui affectent considérablement la position des niveaux.

2 - Tout passage de l'ion Ag^+ à un état excité perturbe la liaison argent-ligand. Notamment, la distance r métal-ligand se trouve modifiée.

Un tel phénomène est illustré sur le "diagramme de courbes de configuration" (Fig.66) qui représente les variations, en fonction de r , de l'énergie potentielle E d'un couple argent-ligand traité comme un oscillateur harmonique, respectivement à l'état stable $4d^{10}$ et à l'état excité émetteur $4d^9 5s$.

Ce diagramme fait apparaître, lors d'un cycle excitation-relaxation en quatre étapes notées (1) (2) (3) et (4), l'existence de pertes d'énergies sous forme non radiative. Ces pertes correspondent à la consommation, durant les étapes (2) et (4), d'une partie de l'énergie d'excitation pour déplacer les atomes les uns par rapport aux autres : l'énergie des photons émis ((3)) est inférieure à celle des photons absorbés ((1)).

Ainsi se trouve expliqué le "décalage de STOKES" retrouvé systématiquement entre le spectre d'excitation et le spectre d'émission d'un ion tel que Ag^+ (Fig.67).

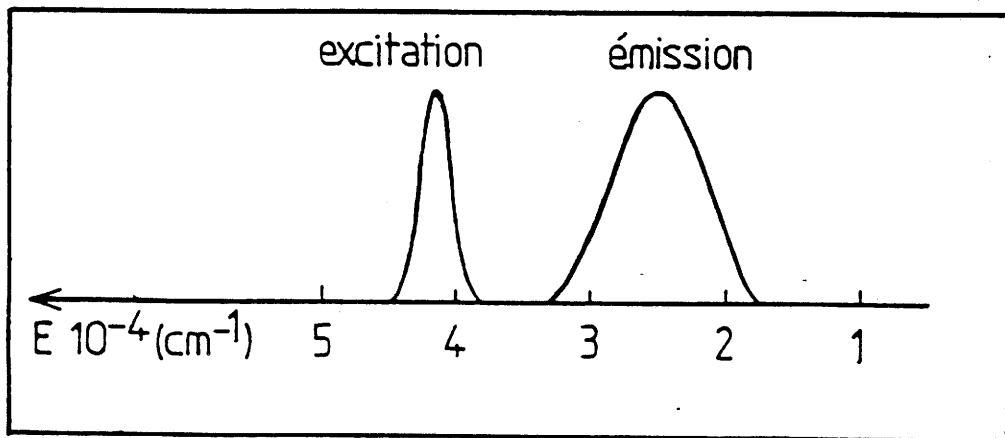
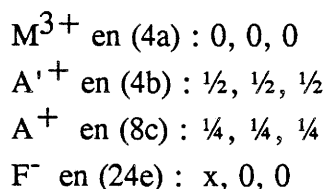


Fig.67 - Décalage de Stokes entre les spectres d'excitation et d'émission (exemple des émetteurs I dans K_2AgGaF_6).

II - ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Le choix des matériaux élaborés pour ces investigations a été guidé par leur simplicité structurale. Ils appartiennent à deux familles de formulation respective $A_2A'MF_6$ et A_3MF_6 (A et A' = élément monovalent; M = élément trivalent). Leurs structures sont apparentées respectivement à celles de l'elpasolite K_2NaAlF_6 (5.12, 5.13) et de $(NH_4)_3AlF_6$ (5.14, 5.15) [groupe d'espace $Fm\bar{3}m$]. Celles-ci dérivent de la structure perovskite grâce à un ordre cationique entre les ions A^+ ou A'^+ et M^{3+} , entraînant un doublement du paramètre de maille. Elles sont caractérisées par un réseau cubique à faces centrées d'octaèdres $(MF_6)^{3-}$.

Dans les composés $A_2A'MF_6$, les ions occupent les positions suivantes (Fig.68) :



Les ions A'^+ en coordinence octaédrique sont situés au milieu des arêtes et au centre de la maille; les ions A^+ , localisés en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, possèdent une coordinence [12].

L'analogie entre ce type structural et $(NH_4)_3AlF_6$ réside dans le fait que dans ce dernier cas les cations monovalents occupent à la fois les sites de coordinence six et douze (Fig.69). Certaines phases de formulation $A_3M^{III}F_6$ cristallisent également à température ambiante dans le système cubique. Cependant la plupart d'entre elles comportent une distorsion structurale : cette dernière résulte d'une rotation des octaèdres $(MF_6)^{3-}$ et/ou d'un léger déplacement des atomes de fluor situés sur les axes du cube élémentaire (5.14-5.18).

Le but fixé dans cette étude était de caractériser le comportement de l'ion Ag^+ selon sa localisation dans différents environnements mais également en fonction de l'occupation simultanée de différents types de sites. Cet objectif ne pouvait être atteint qu'en choisissant judicieusement les cations monovalents et trivalents dont la taille permettrait d'obtenir une valeur appropriée du facteur de tolérance de Goldschmidt.

La synthèse des composés fluorés a été réalisée par réaction à l'état solide de AgF sur des fluorures monovalents et trivalents en proportions stoechiométriques suivant la composition désirée. Dans tous les cas la montée en température des mélanges utilisés doit être lente pour éviter une décomposition possible de AgF . Les réactions sont effectuées en tubes scellés de platine à $600^\circ C$ pendant 15 heures. Elles sont sui-

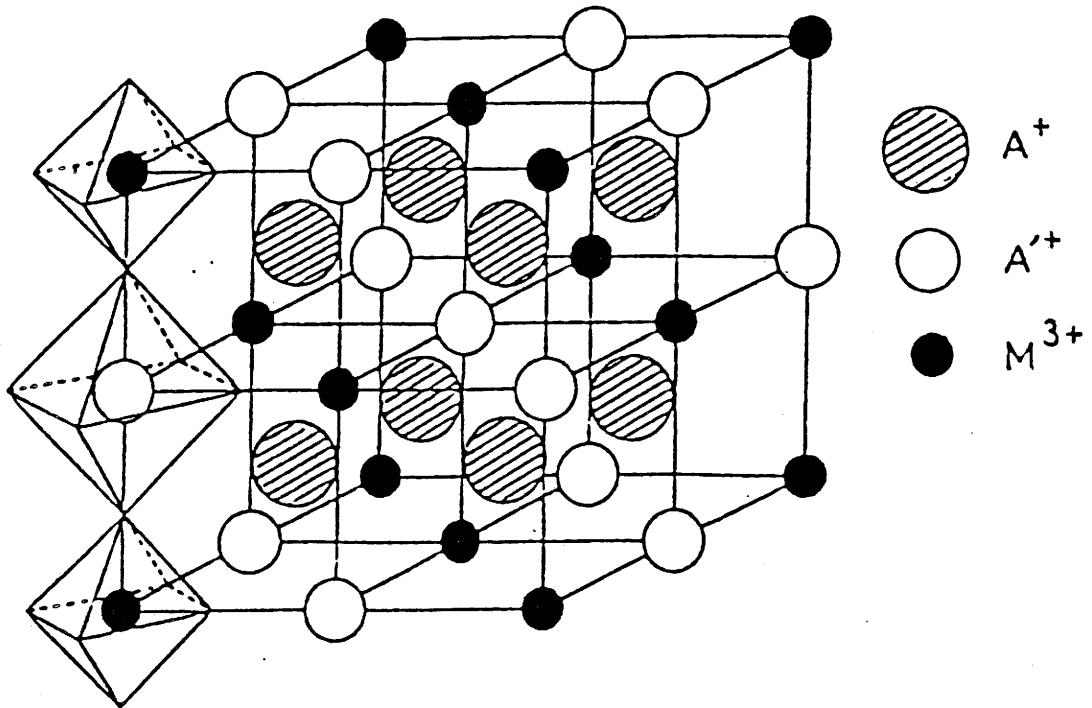


Fig.68 - Structure de type elpasolite $A_2A'MF_6$.

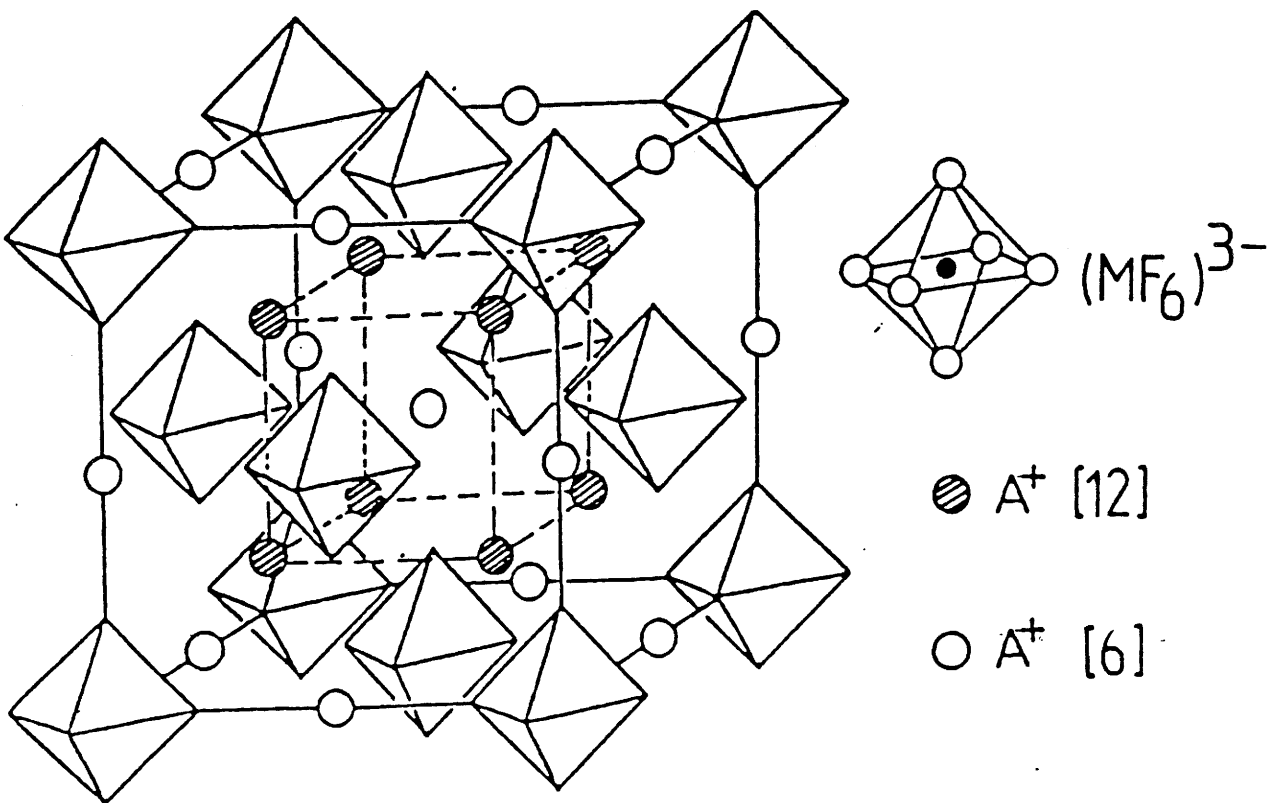


Fig.69 - Structure idéalisée de type A_3MF_6 .

vies de recuits dans les mêmes conditions, après passage sous courant de fluor dilué à 80°C. Tous les traitements thermiques sont suivis de trempe.

Les composés $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ et Ag_3GaF_6 avaient été signalés précédemment (5.19, 5.20). La première phase possède une symétrie cubique, la seconde dérive de $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ par une distorsion de type quadratique.

La phase inédite K_2AgGaF_6 cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Il en est de même pour la composition $\text{K}_2\text{Na}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{GaF}_6$ appartenant à la solution solide entre K_2AgGaF_6 et K_2NaGaF_6 isolée par d'autres auteurs (5.21). Les paramètres de ces différentes phases sont données au tableau XXXXII. L'indexation des spectres de diffraction X de K_2AgGaF_6 et de $\text{K}_2\text{Na}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{GaF}_6$ est donnée en annexe I dans les tableaux A-I.18 et A-I.19.

Tableau XXXXII - Paramètres des phases $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ et Ag_3GaF_6

Composé	$\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$	K_2AgGaF_6	$\text{K}_2\text{Na}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{GaF}_6$	Ag_3GaF_6
Paramètres à 300K ($\pm 0,005\text{Å}$)	a=7,676	a=8,475	a=8,248	a=5,803 c= 8,144 (pseudo-quadrat.)
Référ.	5.19	*	*	5.20

* Ce travail.

Toutes ces phases sont de couleur beige et légèrement hygroscopiques.

III - ETUDE DE LA LUMINESCENCE DE L'ION Ag^+

Cette étude constitue la première tentative d'interprétation du comportement spectroscopique de l'ion Ag^+ dans des matrices fluorées fortement concentrées en argent.

III-1- MISE EN EVIDENCE DE LA COEXISTENCE DE DEUX CENTRES LUMINESCENTS DISTINCTS DANS LES FLUORURES $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ et K_2AgGaF_6 .

III-1-1- Spectres d'émission et d'excitation

Les spectres d'émission et d'excitation ont été enregistrés à des températures voisines de 6K, pour lesquelles l'intensité d'émission s'est révélée nettement plus importante qu'à température ambiante. Les spectres d'émission et d'excitation relatifs à $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ et K_2AgGaF_6 sont donnés respectivement aux figures 70 et 71 pour différentes longueurs d'onde d'excitation et d'émission caractéristiques.

Les répartitions spectrales présentent de grandes similitudes pour les deux composés. Les spectres mettent en évidence l'existence de deux émissions distinctes, appelées I et II, se présentant sous forme de larges bandes associées à deux excitations différentes. La bande I présente un maximum à environ 410 nm : il lui correspond une bande d'excitation relativement étroite, vers 240 nm. Le maximum de la bande d'émission II se situe vers 570 nm, avec un spectre d'excitation composé de deux bandes larges, l'une vers 350 nm, l'autre, d'intensité plus faible, vers 270 nm.

Dans le cas de $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$, le spectre d'excitation relatif à l'émission II peut être bien identifié. En revanche pour l'émission I, en plus de la bande étroite d'excitation I, un épaulement est observé vers 270 nm, dans la région où se développe la bande de plus haute énergie du spectre propre à l'émission II.

Dans K_2AgGaF_6 , le comportement est différent : c'est le spectre d'excitation propre à l'émission I qui peut être isolé : on le retrouve de façon nette vers 240 nm, dans le spectre enregistré pour l'émission II.

III-1-2- Discussion

Le comportement spectroscopique des deux matériaux étudiés implique l'attribution des émissions I et II à deux centres luminescents distincts dénommés eux aussi I et II. Ces centres sont présents à la fois dans $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ et K_2AgGaF_6 . Il est possible dans ces conditions d'imaginer une double localisation des ions émetteurs Ag^+ . Dans $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$, l'argent monovalent en site de coordinence [12] serait évidemment majoritaire, une très faible quantité occupant les sites de coordinence [6]. Cette répartition serait inversée dans K_2AgGaF_6 .

La position de la bande d'émission I vers 400 nm est pratiquement identique à celle précédemment observée par exemple dans le cas de $\text{NaCl}:\text{Ag}^+$ (5.11) et permet donc de supposer que les émetteurs de type I sont constitués par les ions Ag^+ localisés en site octaédrique et ceux de type II par ces ions situés en site de coordinence [12].

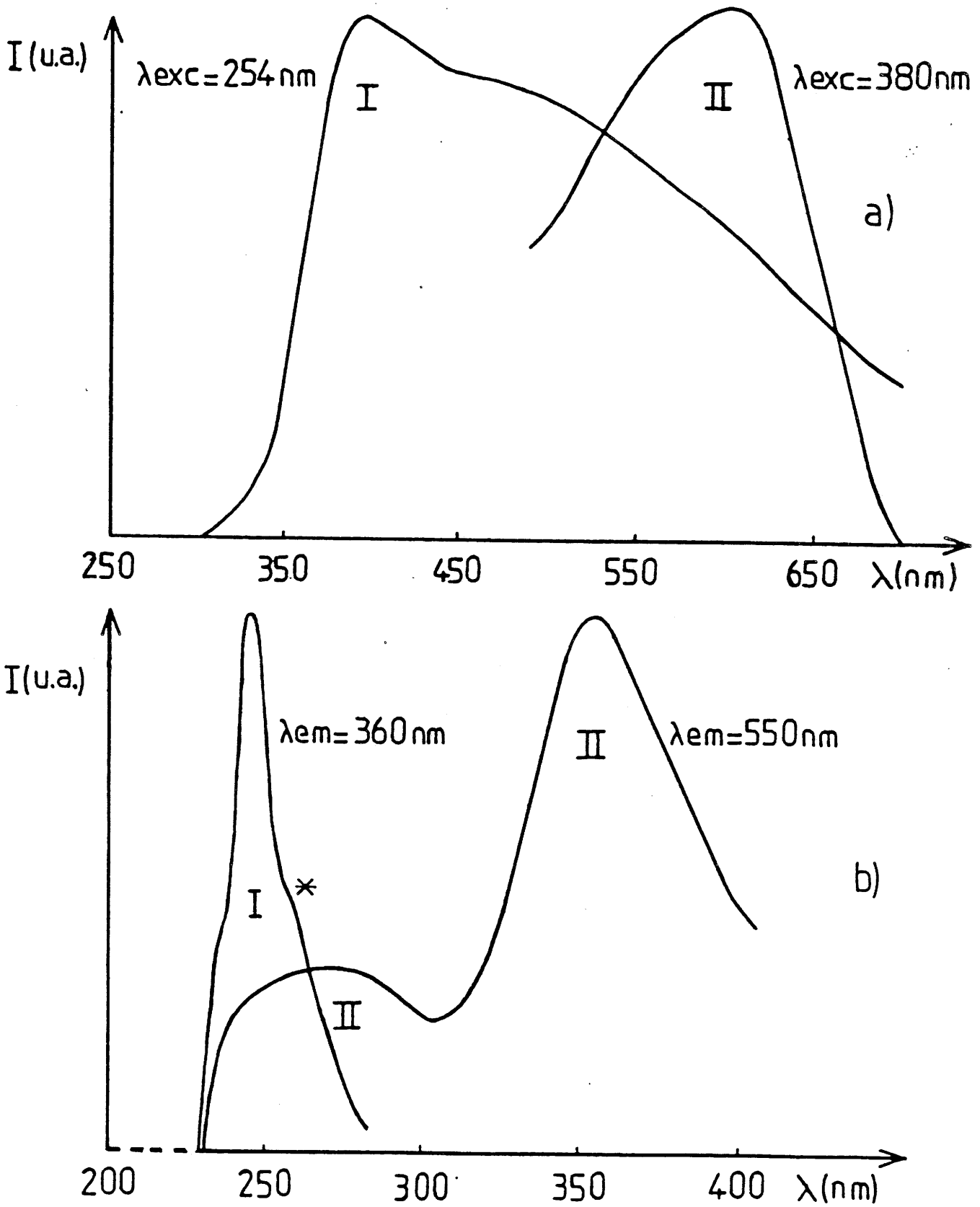


Fig.70 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ à $T = 6,5\text{K}$.

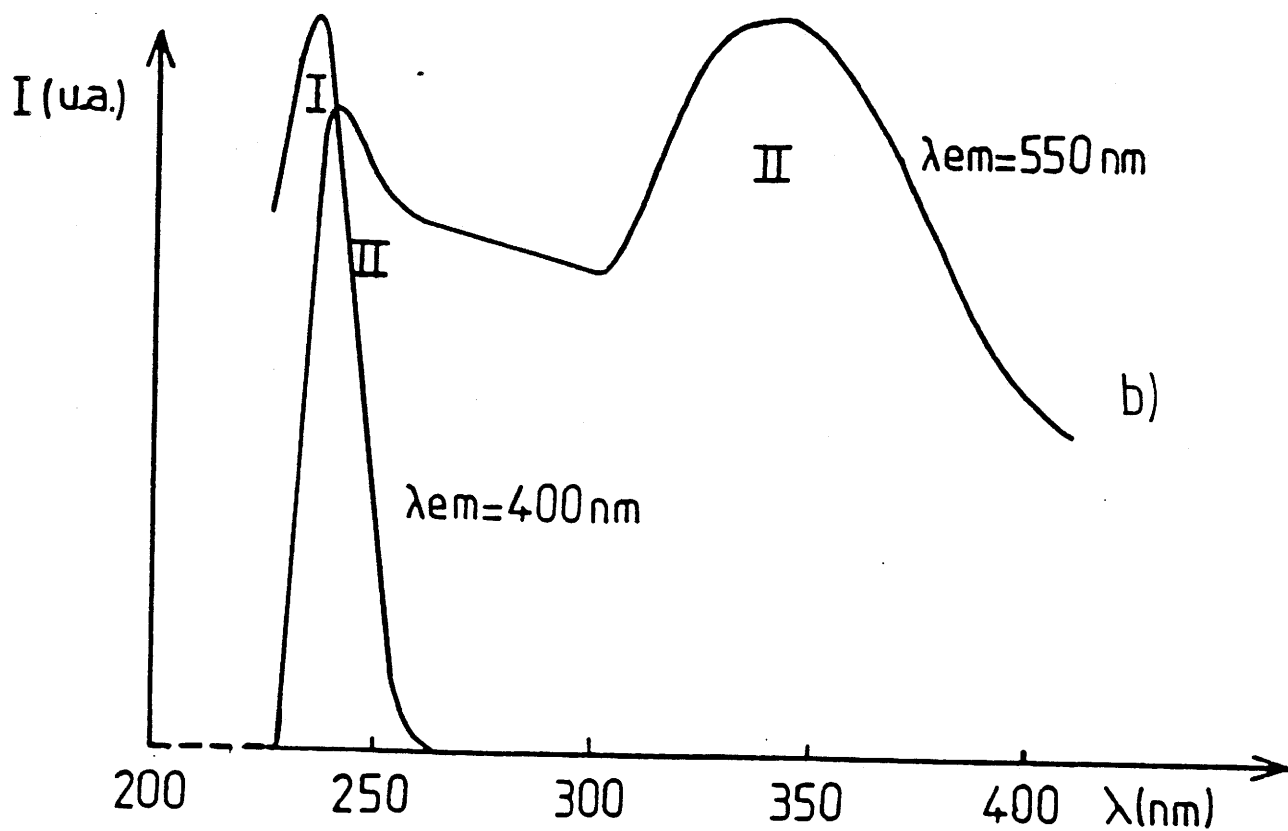
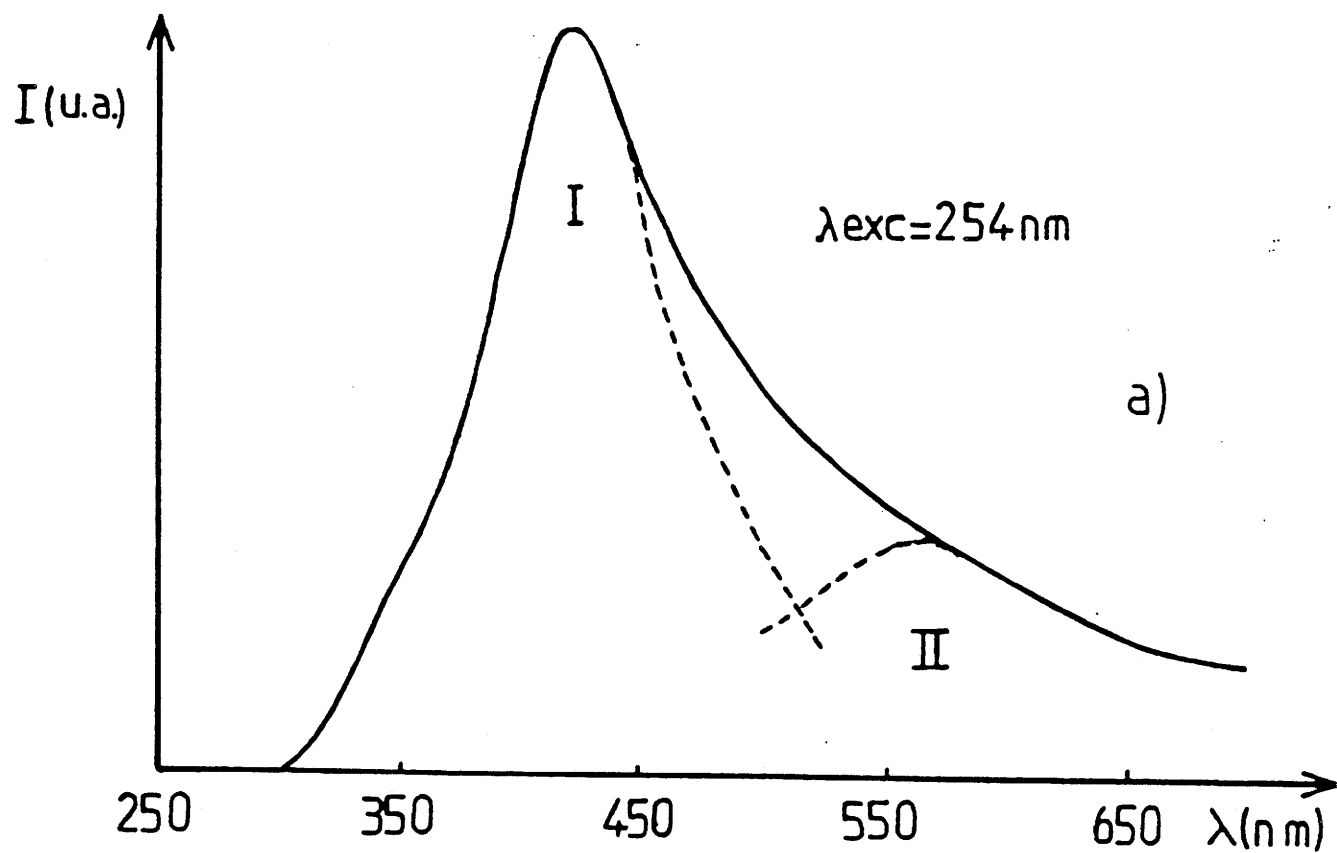


Fig.71 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de K_2AgGaF_6 à $T = 6,5K$.

Le décalage observé entre les maxima des spectres d'excitation correspondants (environ 210 nm pour NaCl:Ag^+ et 230 nm dans le cas de l'émetteur I) peut s'expliquer par un effet néphélauxétique résultant de l'existence de distances Ag-X plus courtes dans le composé fluoré.

Dans $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ les émetteurs de type II, largement majoritaires, joueraient un rôle essentiel dans le processus de luminescence. Certains d'entre eux transferraient leur énergie d'excitation à des centres de type I. Le pied de bande (noté *) observé vers 270 nm sur le spectre d'excitation propre aux émetteurs I traduirait ce transfert. Dans K_2AgGaF_6 , les émetteurs de type I joueraient à leur tour un rôle essentiel : un transfert d'énergie se produirait des centres I vers les centres II minoritaires, ainsi qu'en témoigne l'épaulement très marqué sur le spectre d'excitation de la figure 71 vers 240 nm.

La confirmation de ces hypothèses nécessite bien entendu de nombreuses investigations complémentaires. Il était cependant tentant, dans une première approche, d'essayer de moduler la répartition des ions Ag^+ dans les deux types de sites : ceci a été réalisé grâce à une modification de la composition de l'un des matériaux étudiés, K_2AgGaF_6 , dans le sens, soit d'une augmentation, soit d'une diminution de la concentration en argent monovalent.

III-2- CONFIRMATION DE LA NATURE DES CENTRES LUMINESCENTS PAR L'ETUDE DES COMPOSES Ag_3GaF_6 et $\text{K}_2\text{Na}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{GaF}_6$.

Dans Ag_3GaF_6 il n'existe plus de disproportion entre les nombres respectifs d'émetteurs I et d'émetteurs II. A l'opposé, la présence d'un faible taux d'ions Ag^+ dans la phase K_2NaGaF_6 est supposée défavoriser l'occupation inattendue du site de coordinence [12] par l'argent monovalent.

Les spectres d'émission et d'excitation de Ag_3GaF_6 sont représentés à la figure 72. La luminescence II est encore observée, alors que la luminescence de type I ne peut plus être détectée. Ceci dénote l'existence de transitions radiatives beaucoup plus probables dans le cas de l'émetteur II. Un tel résultat doit être replacé dans le contexte de l'étude de K_2AgGaF_6 . Dans ce dernier, un transfert d'énergie I \rightarrow II se produit et la luminescence de type II existe incontestablement en dépit du caractère extrêmement minoritaire des centres luminescents de type II. Il n'est donc pas surprenant que, lorsque ces derniers deviennent majoritaires, la seule luminescence qui puisse être mise en évidence soit celle des émetteurs II.

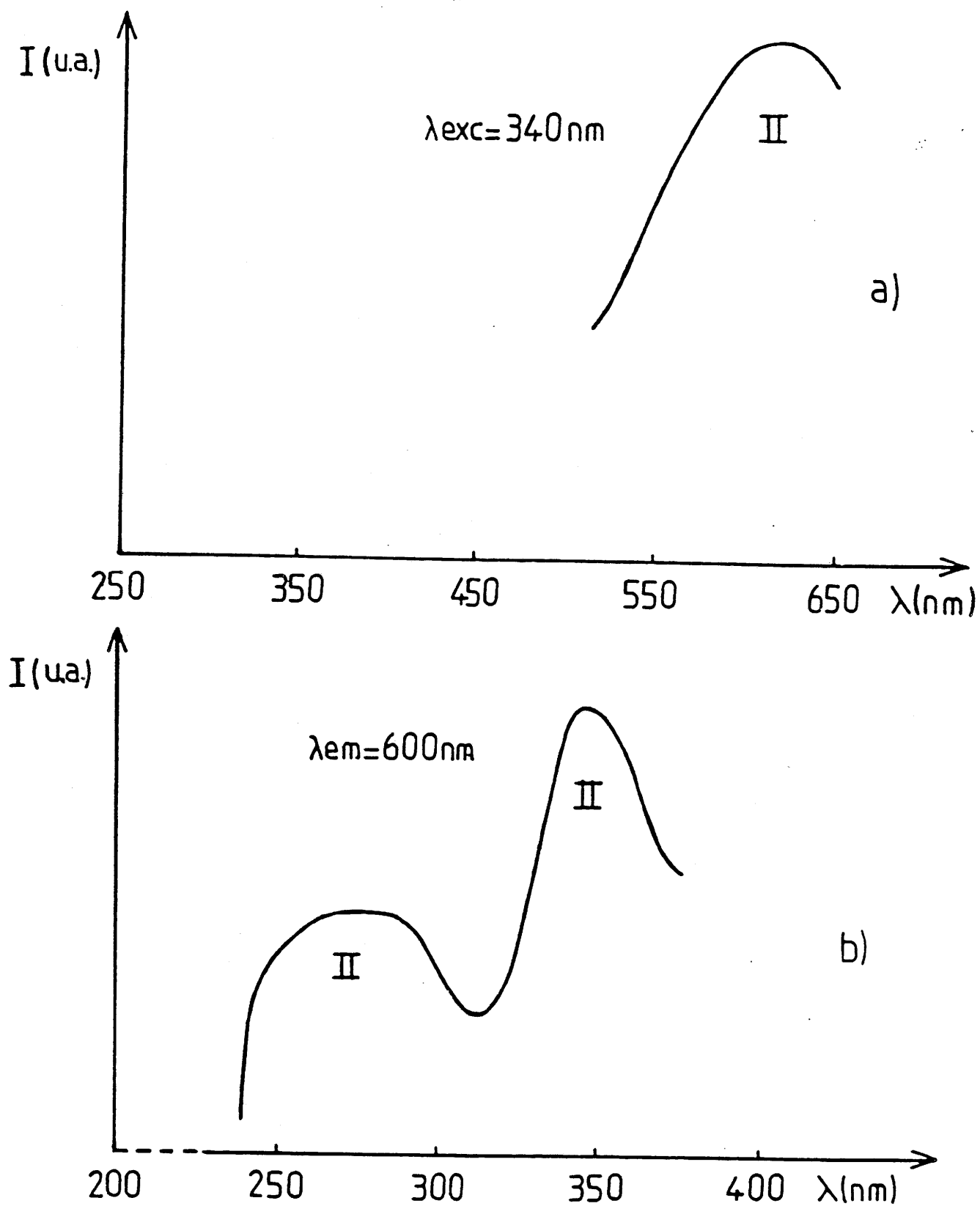


Fig.72 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de Ag_3GaF_6 à $T = 6,5\text{K}$.

Le comportement de la phase $\text{K}_2\text{NaGaF}_6 : 5\% \text{Ag}^+$ est caractérisé par les spectres présentés à la figure 73. Les luminescences de types I et II sont toutes deux détectables. Cependant, si l'on compare les spectres d'excitation de K_2AgGaF_6 et de $\text{K}_2\text{NaGaF}_6 : \text{Ag}^+$ obtenus pour $\lambda_{\text{ém.}} = 550 \text{ nm}$, on constate un renforcement de la partie de haute énergie sur le spectre du composé dopé : ce phénomène correspond à une absorption de l'énergie d'excitation par les émetteurs I, suivie par un transfert d'énergie vers les émetteurs II. Ce résultat confirme bien une diminution de la proportion en émetteurs II dans la phase faiblement dopée en argent.

L'ensemble de ces investigations spectroscopiques justifie donc bien l'attribution de la luminescence de type II à l'ion Ag^+ en coordinence [12] et de celle de type I à l'argent monovalent localisé en site octaédrique.

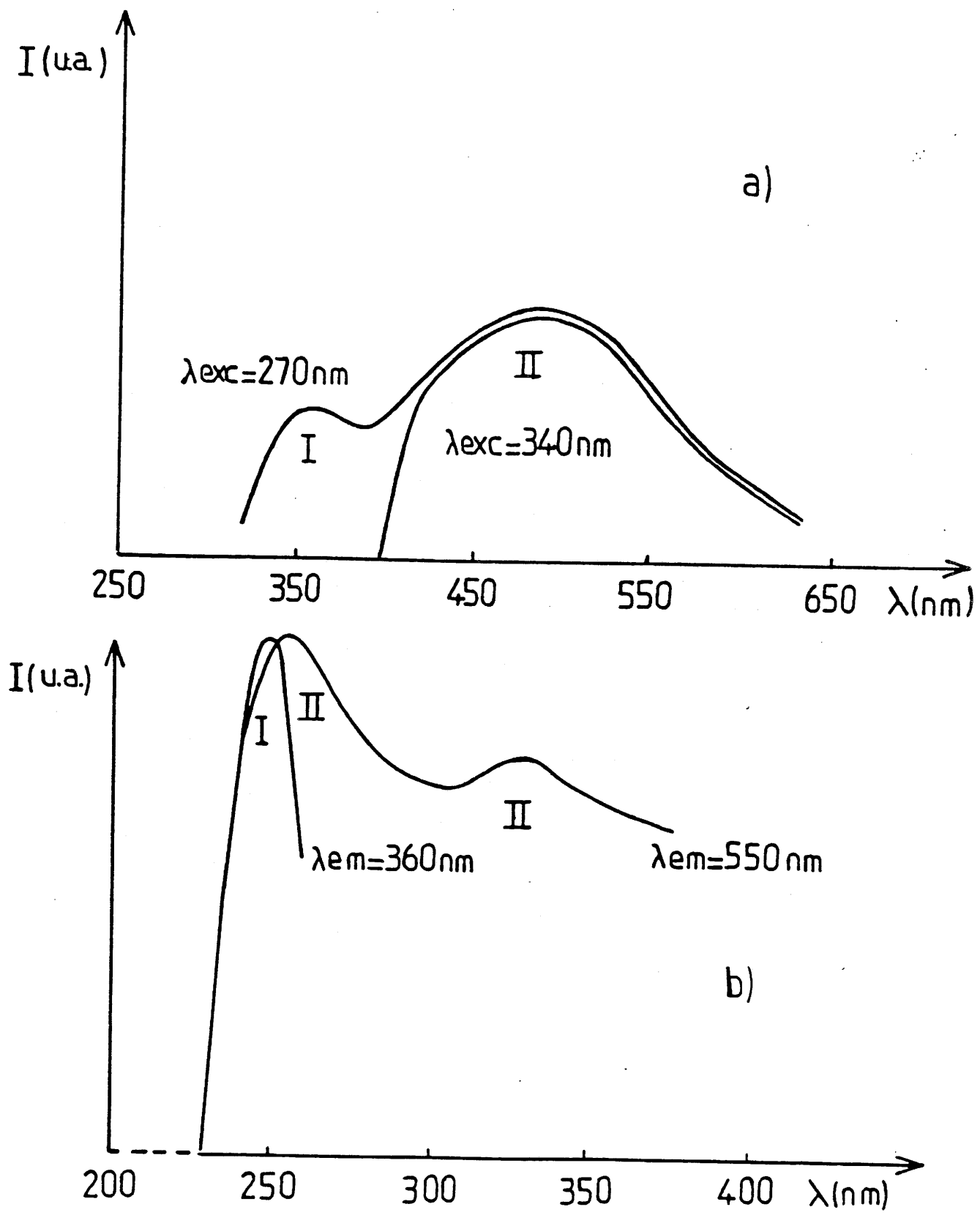


Fig.73 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de $\text{K}_2\text{Na}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{GaF}_6$ à $T = 6,5\text{K}$.

REFERENCES DU CHAPITRE V

- 5.1 - M. KATO,
Sc. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 41, 113 (1943).
- 5.2 - A. POLOMSKY,
C.R. Acad. URSS, 31, 543 (1941).
- 5.3 - R.S. KNOX,
J. Phys. Soc. Japan, 18, II, 268 (1963).
- 5.4 - K. FUSSGAENGER, W.MARTIENSSEN et M. BILZ,
Phys. Stat. Sol., 12, 383 (1965).
- 5.5 - W. GEBHARDT et E. MOHLER,
Phys. Stat. Sol., 15, 255 (1966).
- 5.6 - J.H. SCHULMAN, R.J. GINTHER et L.W. EVANS,
U.S. Patent n° 2.524.839 (10/10/1950).
- 5.7 - W.A. WEYL, J.H. SCHULMAN, R.J. GINTHER et L.W. EVANS,
J. Electrochem. Soc., 95, 70 (1949).
- 5.8 - C. PEDRINI
J. Phys. Chem. Solids, 41, 653 (1980).
- 5.9 - C. PEDRINI, H. CHERMETTE, A.B. GOLDBERG, D.S. Mc CLURE et
B. MOINE,
Phys. Stat. Sol., 120, 753 (1983).
- 5.10 - S.A. PAYNE, A.B. GOLDBERG, D.S. Mc CLURE,
J. Chem. Phys., 81, 1529 (1984).
- 5.11 - B. ATOUSSI,
Thèse de 3ème cycle, Université de Lyon I (1983).
- 5.12 - G. MENZER,
Fortschr. Min., 17, 61 (1932).
- 5.13 - C. FRONDEL,
Amer. Min., 33, 84 (1948).
- 5.14 - H. BODE et E. VOSS,
Z. anorg. allg. Chem., 290, 1 (1957).
- 5.15 - D. BABEL,
Structure and Bonding, Vol.3, 1, Springer-Verlag Ed. (1967).
- 5.16 - E.G. STEWARD et H.P. ROOKSBY,
Acta Cryst., 6, 49 (1953).
- 5.17 - A. TRESSAUD, J. PORTIER, S. SHEARER-TURREL, J.L. DUPIN et
P. HAGENMULLER,
J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2179 (1970).

- 5.18 - J. GRANNEC, A. YACOUBI, A. TRESSAUD et L. RABARDEL,
Solid State Commun., 68, 363 (1988).
- 5.19 - J. SETTER et R. HOPPE,
Z. anorg. allg. Chem., 423, 133 (1976).
- 5.20 - R. LÖSCH et C. HEBECKER,
Z. Naturforsch., 34b, 1765 (1979).
- 5.21 - K. KNOX et D.W. MITCHELL,
J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 253 (1961).

CONCLUSIONS GENERALES

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier diverses familles de composés fluorés afin d'établir des corrélations entre propriétés physiques et structurales. Au cours de ces investigations un grand nombre de monocristaux de phases ternaires nouvelles a pu être élaboré.

Nous avons tout d'abord précisé les caractéristiques cristallographiques de composés comportant des chaînes infinies de spins 1 (Ni^{2+} ; Pd^{2+}) et $1/2$ (Cu^{2+}) et appartenant à deux familles structurales voisines : les types wébérite et pyrochlore.

Les fluorures quaternaires $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$, $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$ et $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ sont constitués d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres. Mais un choix approprié d'ions diamagnétiques au sein de certains de ces polyèdres permet de modifier la dimensionalité du réseau magnétique et de conduire à des chaînes quasi isolées $[\text{NiF}_5]_n^{3n-}$ ou $[\text{CuF}_5]_n^{3n-}$. Celles-ci sont parallèles à la direction $[100]$ pour les deux composés de l'indium alors que deux orientations différentes sont mises en évidence dans la wébérite de gallium, alternativement suivant $[\bar{1}10]$ et $[110]$. Aucune de ces phases ne cristallise avec le mode I de la wébérite prototype : un tel comportement a été associé soit à la présence d'un cation trivalent de grande taille (In^{3+}), soit à l'effet Jahn-Teller induit par le cation Cu^{2+} : l'élongation des octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ se produit dans tous les cas selon une direction perpendiculaire à celle des chaînes.

La caractéristique essentielle des phases de type pyrochlore CsCuAlF_6 et CsPdAlF_6 est l'existence d'un ordre cationique qui conduit également à la présence de chaînes isolées $[\text{M}^{\text{II}}\text{F}_5]_n^{3n-}$ au sein du réseau tridimensionnel. Celles-ci sont également dirigées selon $[100]$ mais, à la différence des wébérites, elles sont cette fois connectées entre elles par d'autres chaînes constituées d'octaèdres $(\text{AlF}_6)^{3-}$ orientées dans la direction $[010]$. Compte tenu de la difficulté d'obtenir des monocristaux, ces déterminations structurales ont pu être effectuées grâce à des techniques appropriées comme la diffraction neutronique ou la diffraction X sur poudre avec affinement par la méthode des profils de Rietveld.

De fortes interactions antiferromagnétiques intrachânes ont été caractérisées dans tous ces composés. Un ordre tridimensionnel a été mis en évidence à $T_N = 9 \pm 2$ K dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$. La comparaison de cette température d'ordre avec celle d'autres wébérites homologues a été établie sur la base de la taille des cations trivalents.

Une autre partie du travail a été consacrée exclusivement à des composés de palladium divalent. L'intérêt présenté par ce cation résidait en effet dans sa possibilité

d'adopter une configuration à spin fort ou à spin faible. Les études ont porté sur différents types structuraux :

- des composés fluorés à chaînes tels que CsPd_2F_5 et CsNiPdF_5 , dans lesquels le palladium possède la coordinence [6] et/ou [4]. La structure présente de grandes analogies avec le type pyrochlore, mais cette fois l'agencement des octaèdres $(\text{M}^{\text{II}}\text{F}_6)^{4-}$ s'effectue selon la direction [010] : les chaînes ainsi constituées sont connectées entre elles par des plans carrés $(\text{PdF}_4)^{2-}$.

La structure magnétique de CsPd_2F_5 a été déterminée par diffraction de neutrons. Elle a montré que les mailles nucléaire et magnétique sont identiques. A basse température apparaît pour ces deux composés un ordre tridimensionnel ainsi qu'une très faible composante ferromagnétique; cette dernière peut être attribuée à un antiferromagnétisme canté, comme dans $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$.

- des composés $\text{PdM}^{\text{IV}}\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Hf}$) et la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$, de structure dérivée de ReO_3 . Suivant l'élément tétravalent mis en jeu, des transitions structurales ont pu être détectées par diverses techniques (ATD, microcalorimétrie, diffraction X à haute température) : elles correspondent au passage d'une symétrie rhomboédrique de type LiSbF_6 à la symétrie cubique de type ReO_3 ordonné. Il est vraisemblable que ces transitions soient de nature ferroélastique-prototype. L'addition de quantités croissantes de ZrF_4 dans PdZrF_6 entraîne une stabilisation de la variété cubique. Une explication du comportement antiferromagnétique de ces composés a été formulée par comparaison avec les phases homologues Pd_2F_6 et PdPtF_6 .

Une étude de l'environnement des cations dans les phases excédentaires en anions a été menée par diffraction de neutrons sur la composition $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$: elle a montré l'existence d'octaèdres MF_6 et de bipyramides pentagonales ZrF_7 , répartis de façon désordonnée dans la maille.

- la phase Na_2PdF_4 , qui est le premier fluorure signalé entre le palladium et le sodium. Elle possède une structure très voisine de celle de Na_2CuF_4 . Mais, contrairement à cette dernière, la configuration à spin faible du palladium divalent lui confère des propriétés diamagnétiques.

Le troisième objectif poursuivi concernait la détermination structurale de composés fluorés apparentés au type KBrF_4 . La structure de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$ dérive de celle de CaCuF_4 : comme dans cette dernière, le cuivre y adopte un environnement plan carré, orienté alternativement dans deux directions à 90° l'une de l'autre. Les ions Na^+ et Eu^{3+} se répartissent de façon ordonnée dans des antiprismes MF_8 . Une analyse par microscopie électronique à transmission nous a permis de mettre en

évidence des traînées de diffusion identiques à celles observées par diffraction X. Il semble cependant qu'il s'agisse d'un phénomène évoluant au cours du temps. Des travaux seront poursuivis pour tenter de confirmer cette hypothèse.

La dernière partie de ce mémoire a été axée sur les propriétés de luminescence de l'argent monovalent dans des fluorures de structure elpasolite. Deux types d'émetteurs ont été caractérisés : ils correspondent à l'ion Ag^+ localisé soit en coordinence [12], soit en site octaédrique. Des transferts d'énergie ont été mis en évidence entre les différents centres luminescents.

Les recherches dans ce domaine sont à l'heure actuelle extrêmement fragmentaires puisque les données spectroscopiques relatives aux phases concentrées en Ag^+ sont pratiquement inexistantes. De nouvelles investigations sont envisagées dans cette voie qui semble riche de promesses.

ANNEXE I

TABLEAUX D'INDEXATION

Tableau A-I-1- Indexation du spectre de poudre de Na₂NiInF₇

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
0 1 1	6,082	6,100	M
1 0 1	5,259	5,260	F
1 1 1	4,687	4,690	f
0 2 1	4,259	4,262	f
0 0 2	3,761	3,767	f
1 2 1	3,686	3,680	F
2 1 1	3,147	3,145	M
0 2 2	3,041	3,042	TF
2 2 0	2,996	2,993	TF
2 0 2	2,630	2,629	M
0 4 0	2,583	2,585	f
0 4 1	2,443	2,445	f
2 3 1	2,384	2,380	f
2 2 2	2,344	2,340	f
3 0 1	2,331	2,335	f
1 4 1 } 1 1 3 }	2,319 } 2,313 }	2,315	f
3 1 1	2,274	2,270	f
3 2 0	2,215	2,210	f
1 2 3	2,157	2,159	f
0 4 2 } 3 2 1 }	2,129 } 2,125 }	2,127	M
2 3 2	2,090	2,092	M
1 4 2	2,045	2,041	f
2 4 1 } 2 1 3 }	2,035 } 2,031 }	2,032	M
1 3 3	1,954	1,950	tf
1 5 1 } 2 2 3 }	1,924 } 1,923 }	1,925	tf
0 0 4	1,881	1,887	M
0 1 4	1,850	1,852	TF
0 4 3 } 1 1 4 }	1,799 } 1,794 }	1,796	tf

.../...

h k l	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	$I_{\text{obs.}}$
1 5 2 } 3 0 3 } 2 5 1 }	1,759 } 1,753 } 1,752 }	1,756	tf
4 2 0 } 3 4 1 }	1,732 } 1,731 }	1,735	M
0 6 1 } 1 6 0 } 2 0 4 }	1,679 } 1,677 } 1,674 }	1,675	tf
3 2 3	1,660	1,662	tf
2 1 4 } 4 0 2 } 0 3 4 }	1,653 } 1,652 } 1,651 }	1,654	tf
1 6 1 } 4 1 2 }	1,637 } 1,631 }	1,636	tf
2 4 3 } 1 3 4 }	1,616 } 1,611 }	1,611	f
0 5 3 } 2 2 4 }	1,595 } 1,593 }	1,593	M
4 2 2	1,574	1,575	M

Tableau A-I-2- Indexation du spectre de poudre de Na₂CuInF₇

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
0 1 1	6,236	6,239	M
1 0 1 } 0 2 0 }	5,308 } 5,301 }	5,306	M
0 2 1	4,368	4,370	tff
0 0 2	3,856	3,859	tf
1 2 1	3,751	3,750	M
0 1 2	3,624	3,623	f
0 3 1	3,213	3,214	f
2 1 1	3,156	3,153	TF
0 2 2	3,118	3,117	F
2 2 0	3,011	3,011	f
1 3 1	2,941	2,940	f
1 2 2	2,869	2,867	f
2 0 2	2,654	2,650	M
1 0 3	2,425	2,425	f
2 2 2 } 1 4 1 }	2,373 } 2,371 }	2,373	f
0 2 3	2,313	2,310	f
1 2 3	2,205	2,206	f
2 3 2	2,122	2,120	M
0 3 3	2,079	2,080	f
2 4 1 } 2 1 3 }	2,068 } 2,063 }	2,067	M
0 0 4	1,928	1,926	f
2 4 2	1,875	1,873	f
0 5 2	1,858	1,860	f
0 4 3	1,845	1,843	f
4 0 0	1,829	1,826	f
0 2 4	1,812	1,812	f
3 4 0	1,795	1,796	f
1 2 4	1,759	1,759	f
4 1 1	1,755	1,754	f
0 3 4	1,692	1,690	f
4 2 1	1,687	1,688	f
3 4 2 } 2 2 4 }	1,627 } 1,623 }	1,624	f
2 6 0 } 4 3 1 }	1,591 } 1,589 }	1,591	f
4 2 2	1,578	1,577	f
1 6 2	1,569	1,567	f
0 4 4	1,559	1,558	f
2 6 1	1,542	1,542	f

Tableau A-I-3- Indexation du spectre de poudre de Na₂CuGaF₇

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
1 1 0	6,194	6,192	f
0 0 2 } 0 0 2̄ }	6,031 } 6,031 }	6,030	M
1 1 1̄	5,952	5,954	M
2 0 0	5,816	5,818	f
1 1 1	5,144	5,141	F
1 1 2̄	4,760	4,763	M
1 1 2	3,985	3,982	f
1 1 3̄	3,681	3,680	M
0 2 0	3,659	3,657	F
3 1 1̄	3,582	3,583	f
2 2 1̄ } 2 0 4̄ }	3,136 } 3,133 }	3,315	f
2 2 0	3,097	3,095	M
4 0 2̄	3,042	3,040	TF
2 2 2̄	2,976	2,977	TF
1 1 4̄	2,921	2,922	TF
0 2 3̄ } 0 2 3 }	2,706 } 2,706 }	2,707	f
2 2 2	2,577	2,579	F
4 0 4̄	2,558	2,559	M
1 1 4	2,541	2,540	f
1 1 5̄	2,395	2,392	f
4 2 1̄	2,351	2,353	f
0 2 4̄ } 0 2 4 }	2,327 } 2,327 }	2,326	f
1 3 2̄	2,273	2,270	f
3 3 2̄ } 5 1 1 }	2,068 } 2,068 }	2,068	M
0 2 5̄ } 0 2 5 }	2,014 } 2,014 }	2,015	M
3 3 1	1,978	1,979	M
2 2 6̄	1,841	1,840	F
0 4 0 } 2 0 7̄ }	1,829 } 1,825 }	1,824	F
6 0 1 } 1 1 6 }	1,822 } 1,820 }	1,821	F
5 1 6̄	1,797	1,796	F
6 2 1̄	1,770	1,772	f
1 3 5̄	1,757	1,750	f

hkl	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
$\left. \begin{array}{l} 3\ 3\ \bar{5} \\ 5\ 1\ \bar{3} \\ 5\ 3\ \bar{1} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,726 \\ 1,725 \\ 1,724 \end{array} \right\}$	1,725	f
6 0 2	1,690	1,688	f
$\left. \begin{array}{l} 0\ 4\ \bar{3} \\ 2\ 4\ \bar{3} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,665 \\ 1,662 \end{array} \right\}$	1,666	f
$\left. \begin{array}{l} 2\ 4\ \bar{2} \\ 2\ 2\ \bar{7} \\ 5\ 1\ \bar{7} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,634 \\ 1,633 \\ 1,632 \end{array} \right\}$	1,635	f
$\left. \begin{array}{l} 2\ 0\ \bar{8} \\ 1\ 3\ \bar{6} \\ 1\ 1\ \bar{7} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,593 \\ 1,592 \\ 1,590 \end{array} \right\}$	1,590	f
$\left. \begin{array}{l} 4\ 4\ \bar{2} \\ 5\ 3\ \bar{5} \\ 4\ 0\ \bar{8} \\ 5\ 1\ 4 \\ 2\ 2\ 6 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,568 \\ 1,567 \\ 1,566 \\ 1,566 \\ 1,565 \end{array} \right\}$	1,567	F
$\left. \begin{array}{l} 4\ 4\ 0 \\ 3\ 1\ 6 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1,548 \\ 1,547 \end{array} \right\}$	1,546	F

Tableau A-I-4- Indexation du spectre de poudre de CsCuFeF₆

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
2 2 0	3,683	3,683	F
3 1 1	3,141	3,145	TF
2 2 2	3,007	3,010	F
4 0 0	2,604	2,608	M
3 3 1	2,389	2,391	M
4 2 2	2,126	2,127	M
3 3 3	2,005	2,002	F
4 4 0	1,841	1,845	F
6 2 0	1,647	1,645	M
3 3 5	1,588	1,587	M
2 2 6	1,570	1,570	M

Tableau A-I-5- Indexation du spectre de poudre de CsCuAlF₆

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 1 1	5,825	5,830	f
1 1 2	3,565	3,567	TF
0 2 0	3,556	3,552	F
2 0 0	3,527	3,530	M
2 0 1	3,332	3,333	tf
2 1 0	3,160	3,160	tf
0 1 3	3,056	3,057	TF
1 2 1	3,031	3,032	TF
0 2 2	2,912	2,910	M
2 0 2	2,897	2,894	M
0 0 4	2,538	2,535	tf
2 2 0	2,504	2,502	M
1 2 3	2,316	2,314	F
3 0 1	2,291	2,290	M
3 0 2	2,134	2,134	tf
0 2 4 } 2 0 4 }	2,066 } 2,060 }	2,065	tf
1 3 2	2,055	2,055	M
3 1 2	2,044	2,047	M
0 1 5 } 1 0 5 }	1,953 } 1,951 }	1,955	M
0 3 3	1,942	1,940	F
2 3 1	1,932	1,937	F
3 2 1	1,926	1,918	M
2 2 4	1,783	1,788	F
0 4 0	1,778	1,780	F
4 0 0 } 2 0 5 }	1,764 } 1,763 }	1,766	M
1 1 6	1,603	1,605	f
3 3 2 } 4 2 0 }	1,586 } 1,580 }	1,582	f

Tableau A-1-6- Indexation du spectre de poudre de CsPdAlF₆.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
0 1 1	5,872	5,870	M
0 0 2	5,128	5,129	M
1 1 2	3,647	3,649	F
0 2 0	3,580	3,580	F
2 1 1	3,167	3,167	TF
1 0 3	3,112	3,112	M
0 1 3	3,086	3,089	TF
2 0 2	3,033	3,032	M
0 2 2	2,936	2,933	M
2 2 0	2,593	2,591	f
1 0 4	2,427	2,425	f
2 1 3	2,386	2,387	tf
1 2 3	2,349	2,349	M
0 3 1	2,325	2,320	f
3 0 2	2,253	2,250	f
3 1 2	2,149	2,145	f
2 0 4	2,119	2,121	M
0 2 4 } 1 3 2 }	2,085 } 2,080 }	2,083	M
2 1 4	2,032	2,036	M
1 0 5 } 2 3 1 }	1,979 } 1,977 }	1,977	M
0 1 5	1,972	1,970	M
0 3 3	1,957	1,952	f
4 0 0	1,881	1,883	f
2 2 4	1,823	1,826	F
3 0 4 } 4 1 1 }	1,793 } 1,791 }	1,790	M
4 0 2 } 3 2 3 }	1,766 } 1,761 }	1,766	f
2 3 3 } 1 2 5 }	1,736 } 1,732 }	1,736	f
0 4 2	1,690	1,692	f
1 0 6 } 4 2 0 }	1,667 } 1,665 }	1,669	f

.../...

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
4 0 3 } 4 2 1 }	1,648 } 1,643 }	1,645	f
1 1 6	1,624	1,624	f
2 2 5	1,609	1,610	f
4 1 3	1,606	1,603	f
3 0 5 } 2 3 4 }	1,588 } 1,584 }	1,588	f
2 0 6 } 0 3 5 } 1 4 3 }	1,556 } 1,555 } 1,552 }	1,552	M

Tableau A-I-7- Indexation du spectre de poudre de CsPd₂F₅

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs.}
0 1 1	6,324	6,329	M
1 0 1	5,587	5,587	f
0 2 0	3,905	3,905	M
1 1 2	3,669	3,673	M
2 0 0	3,267	2,264	F
0 1 3	3,263	2,258	F
1 2 1	3,201	3,206	TF
0 2 2	3,162	3,167	F
1 0 3	3,147	3,152	F
2 1 1	2,903	2,901	TF
2 0 2	2,794	2,790	F
0 2 4	2,217	2,220	f
1 3 2	2,206	2,209	M
3 0 1	2,135	2,130	F
2 0 4	2,078	2,076	f
1 0 5	2,046	2,047	M
2 3 1	2,001	2,004	M
3 1 2	1,955	1,959	F
0 4 0	1,953	1,955	F
3 2 1	1,873	1,872	M
3 0 3	1,862	1,859	M
1 4 1	1,843	1,838	M
0 4 2 } 2 2 4 }	1,836 } 1,835 }	1,835	F
1 2 5	1,813	1,818	F
3 2 3	1,681	1,679	M
2 4 0 } 3 3 0 }	1,676 } 1,671 }	1,669	M
0 3 5	1,660	1,658	M
4 0 0 } 0 2 6 }	1,633 } 1,631 }	1,639	M
2 4 2	1,601	1,600	f
3 3 2	1,596	1,596	f
2 0 6	1,574	1,575	f

Tableau A-I-8- Indexation du spectre de poudre de CsNiPdF₅.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 1 1	6,121	6,124	f
0 2 0	3,753	3,758	M
1 1 2	3,599	3,600	M
0 1 3	3,190	3,190	F
1 2 1	3,106	3,103	TF
0 2 2	3,060	3,058	F
2 1 1	2,870	2,869	TF
2 0 2	2,769	2,769	F
0 0 4	2,644	2,649	f
1 2 3	2,389	2,382	f
2 1 3	2,277	2,271	f
2 2 2	2,228	2,228	M
1 3 2	2,136	2,135	M
0 1 5	2,036	2,036	F
1 0 5	2,011	2,011	M
2 3 1	1,948	1,947	F
0 4 0	1,876	1,877	M
3 2 1 } 3 0 3 }	1,847 } 1,846 }	1,847	M
2 2 4	1,799	1,800	TF
2 3 3 } 2 1 5 }	1,727 } 1,725 }	1,727	f
1 1 6 } 3 2 3 }	1,659 } 1,656 }	1,659	f
4 0 0 } 2 4 0 }	1,625 } 1,625 }	1,625	M
0 3 5	1,615	1,616	f
1 4 3	1,605	1,605	f
0 2 6	1,595	1,595	f
3 3 2	1,564	1,565	f
4 0 2 } 2 4 2 }	1,554 } 1,553 }	1,553	f
2 0 6	1,549	1,549	f

Tableau A-I-9- Indexation du spectre de poudre PdZrF₆.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	l _{obs}
1 0 1	4,635	4,633	tff
1 0 2	4,051	4,053	TF
1 0 4	2,905	2,910	F
1 1 0	2,826	2,823	F
1 1 3	2,437	2,430	f
2 0 1	2,413	2,419	tf
0 0 6	2,406	2,403	tf
2 0 2	2,317	2,310	M
2 0 4	2,026	2,020	F
1 1 6	1,832	1,830	F
1 2 2	1,792	1,788	F
1 0 8	1,694	1,694	M
3 0 0	1,631	1,638	M
3 0 1	1,621	1,622	M
0 0 10	1,444	1,443	M
2 2 1	1,406	1,406	f
1 0 10	1,385	1,385	f
0 2 9	1,342	1,346	f
2 2 4	1,316	1,318	f
1 1 10	1,286	1,289	f
1 0 11	1,268	1,265	f
2 0 10	1,244	1,248	f
3 1 5	1,228	1,230	f
1 2 9	1,212	1,214	f

Tableau A-I-10- Indexation du spectre de poudre de PdHfF₆

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 0 3	4,800	4,798	f
1 0 1	4,574	4,570	f
1 0 2	4,008	4,006	TF
1 0 4	2,885	2,884	F
1 1 0	2,785	2,787	F
1 1 3	2,409	2,406	f
2 0 1	2,379	2,378	tf
2 0 2	2,287	2,288	M
2 0 4	2,004	2,005	F
1 1 6	1,818	1,816	F
1 2 2	1,767	1,766	F
0 1 8	1,686	1,685	f
3 0 0	1,608	1,608	M
0 0 10	1,440	1,442	f
2 2 0	1,392	1,393	f
1 0 10	1,380	1,379	f
2 0 9	1,333	1,330	f
1 1 10	1,279	1,280	f
1 0 11	1,263	1,260	f
2 0 10	1,236	1,236	f
1 3 5	1,213	1,210	f
1 2 9	1,202	1,205	f

Tableau A-I-11- Indexation du spectre de poudre de Pd_{0,45}Zr_{0,55}F_{3,10}

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
1 0 1	4,636	4,634	tff
1 0 2	4,052	4,050	TF
1 0 4	2,890	2,884	F
1 1 0	2,840	2,842	F
1 1 3	2,439	2,437	f
0 0 6	2,380	2,350	M
2 0 2	2,326	2,327	f
0 0 7	2,042	2,038	F
2 0 4	2,026	2,029	F
1 1 6	1,825	1,822	F
2 1 2	1,799	1,800	F
1 0 8	1,679	1,675	f
1 2 4	1,649	1,649	M
0 0 10	1,430	1,436	M
2 2 0	1,420	1,421	f
1 0 10	1,373	1,368	f
1 3 2	1,340	1,342	f
2 1 8	1,288	1,287	f
3 1 4	1,275	1,275	f
4 0 0	1,230	1,224	f
2 2 6	1,220	1,221	f

Tableau A-I-12- Indexation du spectre de poudre de Pd_{0,40}Zr_{0,60}F_{3,20}.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
2 0 0	4,037	4,030	TF
2 2 0	2,855	2,853	F
3 1 1	2,434	2,432	tff
2 2 2	2,331	2,330	F
4 0 0	2,019	2,020	F
3 3 1	1,852	1,851	tff
4 2 0	1,805	1,805	TF
4 2 2	1,648	1,668	F
4 4 0	1,427	1,427	M
6 0 0	1,346	1,346	M
6 2 0	1,277	1,276	M
6 2 2	1,217	1,215	M
6 4 0	1,120	1,120	M
6 4 2	1,079	1,080	M

Tableau A-I-13- Indexation du spectre de poudre de Pd_{0,30}Zr_{0,70}F_{3,40}.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
2 0 0	4,009	4,007	TF
2 2 0	2,835	2,832	F
2 2 2	2,315	2,314	M
4 0 0	2,005	2,003	F
4 2 0	1,793	1,794	TF
4 2 2	1,637	1,637	TF
4 4 0	1,418	1,417	F
6 0 0	1,336	1,336	F
6 2 0	1,268	1,267	M
6 2 2	1,209	1,208	M
6 4 0	1,112	1,112	M
6 4 2	1,072	1,072	M

Tableau A-I-14- Indexation du spectre de poudre de Na₂PdF₄.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 0 2 } 0 0 $\bar{2}$ }	4,985	4,990	F
0 1 1 } 0 1 $\bar{1}$ }	4,892	4,895	F
0 1 2 } 0 1 $\bar{2}$ }	3,728	3,732	tff
1 0 0	3,402	3,403	F
1 1 0	2,909	2,908	M
0 1 3 } 0 1 $\bar{3}$ }	2,860	2,862	TF
1 1 $\bar{1}$	2,838	2,841	M
0 2 0	2,807	2,809	f
1 1 1	2,750	2,752	M
1 0 $\bar{2}$	2,724	2,725	f
1 1 $\bar{2}$	2,580	2,582	tf
0 0 4 } 0 0 $\bar{4}$ }	2,492	2,494	tff
0 2 2 } 0 2 $\bar{2}$ }	2,446	2,447	M
0 1 4 } 0 1 $\bar{4}$ }	2,278	2,279	f
1 1 $\bar{3}$	2,256	2,255	M
1 2 0	2,165	2,166	M
1 1 $\bar{3}$	2,127	2,127	M
1 0 $\bar{4}$	2,080	2,082	M
1 2 $\bar{2}$	2,020	2,029	tff
1 2 2	1,955	1,955	F
1 1 $\bar{4}$	1,950		
0 1 5	1,879	1,879	M
0 2 4 } 0 2 $\bar{4}$ }	1,864	1,865	M
1 1 4	1,840	1,840	M
0 3 1 } 0 3 $\bar{1}$ }	1,839		

.../...

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
1 2 $\bar{4}$	1,671	1,673	f
0 0 $\bar{6}$ } 0 0 $\bar{6}$ }	1,662	1,663	f
2 0 $\bar{2}$ } 1 3 0 }	1,644 } 1,640 }	1,645	f
0 3 3 } 0 3 $\bar{3}$ }	1,631	1,632	M
2 1 0 } 1 3 $\bar{1}$ }	1,627 } 1,626 }	1,627	f
0 2 $\bar{5}$ } 0 2 $\bar{5}$ }	1,625		
1 3 1	1,609	1,610	M
1 1 $\bar{5}$ } 1 2 $\bar{4}$ }	1,601 } 1,600 }	1,601	f
0 1 $\bar{6}$ } 0 1 $\bar{6}$ }	1,593 } 	1,590	f
2 1 1	1,590		

Tableau A-I-15- Indexation du spectre de poudre de NaEuCu₂F₈.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 0 2	5,199	5,202	tf
0 1 1	4,800	4,795	M
1 1 2	3,082	3,078	TF
0 1 3	2,919	2,928	M
0 2 0	2,706	2,705	M
0 0 4	2,599	2,597	f
0 2 2	2,400	2,397	tff
1 2 1	2,357	2,355	F
1 1 4 } 0 2 3 }	2,150 } 2,133 }	2,145	f
1 2 3	1,984	1,984	M
2 2 0	1,913	1,911	M
0 2 4	1,874	1,874	F
1 3 0	1,711	1,711	tff
1 3 2	1,625	1,625	F
1 1 6	1,578	1,578	M
2 2 4	1,540	1,540	f

Tableau A-I-16- Indexation du spectre de poudre de NaGdCu₂F₈.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 0 2	5,187	5,200	tf
0 1 1	4,790	4,790	M
1 1 2	3,075	3,077	F
0 1 3	2,912	2,929	f
0 2 0	2,700	2,704	f
0 0 4	2,593	2,601	f
0 2 2	2,395	2,397	tff
1 2 1	2,352	2,352	TF
1 1 4	2,145	2,145	f
1 2 3	1,980	1,982	f
0 1 5	1,936	1,932	tf
2 2 0	1,909	1,909	f
0 2 4	1,870	1,869	M
1 3 2	1,622	1,621	M
0 3 3	1,597	1,599	tff
1 1 6 } 1 2 5 }	1,575 } 1,574 }	1,574	M

Tableau A-I-17- Indexation du spectre de poudre de NaYbCu₂F₈.

h k l	d _{calc.} (Å)	d _{obs.} (Å)	I _{obs}
0 0 2	5,123	5,159	tf
0 1 1	4,745	4,761	M
1 1 2	3,045	3,049	TF
0 1 3	2,880	2,886	f
0 2 0	2,677	2,684	M
0 0 4	2,561	2,561	f
0 2 2	2,372	2,366	tf
1 2 1	2,332	2,336	M
1 1 4	2,121	2,125	f
1 2 3	1,961	1,962	f
0 1 5	1,914	1,913	tf
2 2 0	1,893	1,894	M
2 2 1 } 0 2 4 }	1,861 } 1,851 }	1,854	F
0 3 1	1,758	1,757	tff
1 3 0	1,693	1,694	tf
1 3 2	1,607	1,608	tf
0 3 3	1,581	1,580	M
1 2 5 } 1 1 6 }	1,557 } 1,556 }	1,555	f

Tableau A-I-18- Indexation du spectre de poudre de K_2AgGaF_6 .

h k l	$d_{calc.}(\text{Å})$	$d_{obs.}(\text{Å})$	I_{obs}
1 1 1	4,893	4,892	tf
2 0 0	4,239	4,236	TF
2 2 0	2,997	3,008	TF
3 1 1	2,556	2,560	f
2 2 2	2,446	2,440	tf
4 0 0	2,119	2,120	TF
3 3 1	1,945	1,944	f
4 2 0	1,896	1,896	M
4 2 2	1,731	1,731	F
4 4 0	1,499	1,497	M
4 4 2	1,413	1,412	M
6 2 0	1,340	1,340	M

Tableau A-I-19- Indexation du spectre de poudre de $K_2NaGaF_6:Ag^+$.

h k l	$d_{calc.}(\text{Å})$	$d_{obs.}(\text{Å})$	I_{obs}
1 1 1	4,758	4,754	F
2 0 0	4,120	4,120	M
2 2 0	2,914	2,914	TF
3 1 1	2,485	2,484	f
2 2 2	2,379	2,378	f
4 0 0	2,060	2,060	TF
3 3 1	1,891	1,890	tff
4 2 0	1,843	1,843	f
4 2 2	1,682	1,683	F
5 1 1	1,586	1,587	f

ANNEXE II

LA DIFFRACTION DE NEUTRONS

I - SPECTROMETRIE NEUTRONIQUE

I-1- DESCRIPTION GENERALE

La spectrométrie neutronique est devenue une technique de base pour l'étude des propriétés physiques du solide. Grâce à ses méthodes variées (diffusion neutronique élastique ou inélastique, nucléaire ou magnétique, etc.), elle offre un moyen puissant pour la compréhension des propriétés relatives à la structure et à la dynamique des matériaux. Le principe repose sur les propriétés intrinsèques des neutrons :

1 - En raison de leur neutralité électrique, les neutrons pénètrent assez facilement les échantillons sur une profondeur de 1 à 10 mm, ils peuvent donc servir comme sonde dans toute l'épaisseur de l'échantillon.

2 - Les longueurs d'onde des neutrons thermiques ont des valeurs comparables aux distances interatomiques des matériaux, ce qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline (diffusion nucléaire).

3 - Un neutron comporte un moment magnétique qui interagit avec les moments magnétiques dus aux électrons du solide, d'où la possibilité d'obtenir des informations sur la structure magnétique (diffusion magnétique).

4 - L'énergie des neutrons thermiques est du même ordre de grandeur que certaines excitations élémentaires du solide (par exemple : phonons, ondes de spin, etc.). Par une analyse énergétique des neutrons diffusés, on peut obtenir des informations sur ces excitations.

Dans ce travail, seuls les aspects structuraux magnétiques ou nucléaires ont été étudiés par diffusion élastique des neutrons non polarisés. Dans ce cas, la diffusion totale d'un cristal est la somme d'une diffusion nucléaire et d'une diffusion magnétique sans qu'il y ait interférence entre les deux. Il est donc possible de déterminer la structure nucléaire et la structure magnétique simultanément.

I-2- DIFFUSION NUCLEAIRE

L'amplitude de la diffusion des neutrons par les noyaux est décrite par la longueur de diffusion cohérente \bar{b} (exprimée en 10^{-12} cm). Si θ est l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du faisceau incident, \bar{b} est invariable en fonction de $Q = (\sin \theta)/\lambda$; cependant elle dépend de deux facteurs :

1 - La diffusion potentielle qui croît avec la racine cubique de la masse du noyau.

2 - La diffusion résonante liée au fait que les neutrons peuvent être capturés et réémis par les noyaux excités. Ce dernier facteur donne un caractère aléatoire à la variation de \bar{b} en fonction du numéro atomique. Ainsi, l'avantage présenté par la diffraction neutronique par rapport aux RX repose sur la possibilité de déterminer de manière précise la position des éléments légers en présence d'éléments lourds et de différencier ceux ayant des numéros atomiques voisins et même dans certains cas les isotopes d'un même élément.

Dans une expérience de diffusion neutronique, la grandeur mesurée est le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée. Pour la diffusion cohérente élastique des neutrons sur poudre, cette intensité intégrée peut s'exprimer par l'expression suivante (A-II.1) :

$$(A-1) P = \phi_0 \cdot d / 2\pi r \sin 2\theta (N/V_0) (\lambda^3 / 4 \sin \theta) A(\theta) \sum_{(hkl)} |F_N(hkl)|^2$$

ϕ_0 : Intensité du faisceau incident.

N : Nombre total de mailles de l'échantillon dans le faisceau incident.

V_0 : Volume de la maille cristalline.

d : Diamètre effectif du détecteur.

r : Distance entre l'échantillon et le détecteur.

λ : Longueur d'onde des neutrons.

θ : Angle de Bragg

$A(\theta)$: Facteur d'absorption (A-II.2).

$F_N(hkl)$: Facteur de structure nucléaire :

$$(A-2) F_N(hkl) = \sum_j \bar{b}_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-W_j(\theta)]$$

\bar{b}_j : Longueur de diffusion cohérente de l'atome j au sein de la maille cristalline.

$W_j(\theta)$: Facteur de Debye-Waller

(hkl) : Indices de Miller

La somme $\sum_{(hkl)}$ porte sur tous les indices satisfaisant la loi de Bragg $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$, d_{hkl} étant la distance réticulaire.

(x_j, y_j, z_j) : Position du $j^{\text{ième}}$ atome de la maille cristallographique.

I-3- STRUCTURE MAGNETIQUE ET DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Au-dessous de la température d'ordre magnétique tridimensionnel, la configuration magnétique est stable. Les moments portés par les atomes ou ions du cristal sont dans un état d'équilibre, avec un module et une orientation dans l'espace. Un moment magnétique \vec{M}_1^j d'un atome situé en $\vec{r}_j + \vec{R}_1$ peut être déterminé à partir du moment \vec{M}_0^j en \vec{r}_j par la relation :

$$(A-3) \quad \vec{M}_1 = \tilde{P} (\vec{R}_1 \cdot \vec{K}) \vec{M}_0$$

où \vec{R}_1 est un vecteur du réseau nucléaire, \vec{r}_j la position atomique par rapport à l'origine de la maille nucléaire, \tilde{P} est un opérateur périodique de période unitaire et \vec{K} un vecteur du réseau réciproque nommé vecteur de propagation (A-II.3).

A l'aide d'un formalisme identique à celui de la radiocristallographie, il est possible de calculer les orientations relatives et les valeurs des moments magnétiques et donc de déterminer les structures magnétiques.

Dans le cas d'une diffraction magnétique sur poudre, l'intensité diffractée des neutrons non polarisés peut s'écrire d'une façon analogue à celle de l'expression (A-1). Le facteur de structure nucléaire est remplacé par un facteur de structure magnétique relatif à la maille magnétique adéquate.

$$(A-4) \quad \vec{F}_M(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N q_j p_j \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \exp(-W_j(\vec{Q}))$$

\vec{Q} : Vecteur d'onde résultant de la diffraction.

$q_j p_j$ = qui remplace \bar{b}_j dans (A-2) est la composante du vecteur de diffusion magnétique perpendiculaire au vecteur \vec{Q} .

Avec :

$q_j = \sin \alpha_j$, $\sin \alpha_j$ est l'angle entre \vec{M}_j et \vec{Q} .

p_j : $0,27 \mu_j f_j$ (10^{-12} cm).

μ_j : Moment magnétique de l'élément j.

f_j : Facteur de forme magnétique (A-II.4).

Il apparaît un pic de Bragg magnétique si

$$\vec{Q} = 2\pi(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + \vec{K})$$

(\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^*) : vecteurs unitaires des axes réciproques.

Après affinement des différents paramètres, les facteurs de reliabilité sont définis par :

$$R_{\text{Nucl}} = 100 \Sigma | I(\text{obs}) - SI(\text{calc}) | / \Sigma I(\text{obs})$$

$$R_{\text{Prof}} = 100 \Sigma | Y_i(\text{obs}) - SY_i(\text{calc}) | / \Sigma Y_i(\text{obs})$$

$$R_{\text{Mag}} = 100 \Sigma | I_{\text{mag}}(\text{obs}) - S I_{\text{mag}}(\text{calc}) | / \Sigma I_{\text{mag}}(\text{obs})$$

avec :

$I(\text{obs})$, $I(\text{calc})$: Intensités intégrées de la réflexion.

$Y_i(\text{obs})$, $Y_i(\text{calc})$: Intensités observées et calculées au point i .

$I_{\text{mag}}(\text{obs})$, $I_{\text{mag}}(\text{calc})$: Intensités magnétiques intégrées de la réflexion.

S : Facteur d'échelle.

REFERENCES DE L'ANNEXE II

- A-II.1- G.L. SQUIRES,
Introduction to the theory of thermal neutron scattering Cambridge
University press, Cambridge (1978).
- A-II.2- G.E. BACON,
Neutron diffraction, Clarendon press, Oxford (1962).
- A-II.3- P.J. BROWN,
Physica, 137B, 31 (1986).
- A-II.4- R.E. WATSON, A.J. FREEMAN,
Acta Cryst., 14, 27 (1961).

LEGENDE DES FIGURES

- Fig.1 - Vue schématique du diffractomètre D1B.
- Fig.2 - Schéma du dispositif expérimental pour l'étude de la luminescence.
- Fig.3 -a) Projection idéalisée des couches d'octaèdres sur le plan (011).
b) Connexion des couches par les octaèdres $(AlF_6)^{3-}$.
- Fig.4 - Structure de la wébérite.
- Fig.5 - Environnements du sodium dans Na_2MgAlF_7 .
- Fig.6 - Vue stéréographique de la structure de Na_2NiInF_7 , montrant l'agencement des polyèdres dans la maille [ORTEP(2.22)].
- Fig.7 - Comparaison du mode d'association des octaèdres $(NiF_6)^{4-}$ et $(M^{III}F_6)^{3-}$ dans Na_2NiInF_7 (a) et Na_2NiAlF_7 (b).
- Fig.8 - Vue stéréographique des polyèdres distordus entourant les atomes Na1 et Na2 dans Na_2NiInF_7 .
- Fig.9 - Vue en perspective de Na_2NiInF_7 montrant les chaînes $[NiF_5]_n^{3n-}$. Les octaèdres $(InF_6)^{3-}$ comportent plus de hachures que les octaèdres $(NiF_6)^{4-}$ [Programme STRUPLO (2.25)].
- Fig.10 - a) Variation thermique des susceptibilités molaires réciproques des phases $Na_2NiM^{III}F_7$ ($M^{III}=Al,In$)
●● points expérimentaux pour Na_2NiInF_7 .
++ points expérimentaux pour Na_2NiAlF_7 .
— courbes calculées avec $J/k=-24K$ pour Na_2NiInF_7 et $J/k=-11K$ pour Na_2NiAlF_7 .
b) Variation de l'aimantation à champ nul en fonction de la température pour Na_2NiInF_7 (●) et Na_2NiAlF_7 (+).
- Fig.11 - Vue en perspective de Na_2CuInF_7 montrant les chaînes $[CuF_5]_n^{3n-}$. Les octaèdres $(InF_6)^{3-}$ sont hachurés; les octaèdres $(CuF_6)^{4-}$ sont blancs [STRUPLO (2.25)].
- Fig.12 - Projection des chaînes $[CuF_5]_n^{3n-}$ selon [001] dans Na_2CuInF_7 .
- Fig.13 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de Na_2CuInF_7 .
●● points expérimentaux
— courbe calculée en prenant en compte Na_2CuInF_7 plus 12,5% d'espèces paramagnétiques étrangères.

- Fig.14 - Vue en perspective de la structure de $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ montrant les deux directions des chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3-}$. les octaèdres $(\text{GaF}_6)^{3-}$ sont hachurés [STRUPLO (2.25)].
- Fig.15 - Projection des chaînes $[\text{CuF}_5]_n^{3-}$ selon [110] dans $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$.
- Fig.16 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$
● ● points expérimentaux
— courbe calculée en prenant en compte $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$ plus 8,8% d'espèces paramagnétiques étrangères.
- Fig.17 - Filiation entre les groupes d'espace de la wébérite.
- Fig.18 - Agencement des chaînes d'octaèdres dans la structure de type pyrochlore ordonné.
octaèdres hachurés : $(\text{M}^{\text{II}}\text{F}_6)^{4-}$; octaèdres non hachurés : $(\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6)^{3-}$.
- Fig.19 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de CsCuAlF_6 .
- Fig.20 - Spectres de diffraction de neutrons sur poudre de CsCuAlF_6 à 120 et 4 K et spectre différence ($\lambda = 2,522 \text{ \AA}$).
- Fig.21 - Spectres de diffraction de neutrons de CsCuAlF_6 à 4 K (** expérimental; — calculé).
Le spectre différence est donné au-dessus.
- Fig.22 - Enchaînement des octaèdres dans la maille orthorhombique de CsCuAlF_6 .
Octaèdres hachurés : $(\text{CuF}_6)^{4-}$.
- Fig.23 - Spectres de diffraction X de CsPdAlF_6 .
(. . spectre expérimental; — spectre obtenu après affinement II par la méthode des profils de Rietveld).
[* phase minoritaire non identifiée]
Le spectre différence est donné au-dessous.
- Fig.24 - Projection selon [100] des structures de CsPdAlF_6 (a) et de CsCuAlF_6 (b).
Octaèdres hachurés $(\text{M}^{\text{II}}\text{F}_6)^{4-}$; octaèdres non hachurés $(\text{AlF}_6)^{3-}$.
- Fig.25 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de CsPdAlF_6 .
- Fig.26 - Comparaison des structures de CsPdAlF_6 (a) et CsPd_2F_5 (b)
a) chaînes d'octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ suivant [100] et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ suivant [010].
b) chaînes d'octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ suivant [010] et plans carrés $(\text{PdF}_4)^{2-}$ suivant [100].
- Fig.27 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque et de l'aimantation à champ nul pour CsPd_2F_5 .
- Fig.28 - Spectres de diffraction de neutrons sur poudre de CsPd_2F_5 à 100 K et à 4 K et spectre différence ($\lambda = 2,522 \text{ \AA}$) [↓ : PdO].

- Fig.29 - Spectres de diffraction de neutrons de CsPd_2F_5 à 100 K.
(** spectre expérimental; — spectre calculé).
Le spectre différence est donné au-dessus.
- Fig.30 - Projection selon [100] de la structure magnétique de CsPd_2F_5 .
- Fig.31 - Spectres de diffraction X de CsNiPdF_5 .
(. spectre expérimental, — spectre obtenu après affinement par la méthode des profils de Rietveld).
Le spectre différence est donné au-dessous.
- Fig.32 - Vue en perspective de la structure de CsNiPdF_5 , montrant les chaînes $[\text{NiF}_5]_n^{3n-}$.
- Fig.33 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque et de l'aimantation à champ nul pour CsNiPdF_5 .
- Fig.34 - Les divers types structuraux $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$.
- Fig.35 - Structure prototype des composés ReO_3 ordonnés (type NaSbF_6).
- Fig.36 - Maille rhomboédrique élémentaire des composés ReO_3 ordonnés (type LiSbF_6).
- Fig.37 - Relations entre les mailles cubique (...), rhomboédrique (—) et hexagonale (---).
- Fig.38 - Variation thermique des paramètres cristallins et du volume de PdZrF_6 .
- Fig.39 - Variation thermique des paramètres cristallins et du volume de PdHfF_6 .
- Fig.40 - Rotation d'angle ω consécutif à une légère distorsion de l'octaèdre de fluor.
- Fig.41 - Evolution thermique de la déformation spontanée de PdZrF_6 et de PdHfF_6 .
- Fig.42 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdGeF_6 .
- Fig.43 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdZrF_6 .
- Fig.44 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdSnF_6 .
- Fig.45 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de PdHfF_6 .
- Fig.46 - Agencement ordonné des octaèdres dans la structure de PdZrF_6 (maille hexagonale de type LiSbF_6). Les octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ sont hachurés.
- Fig.47 - Variation des paramètres cristallins à 300 K en fonction de la composition de la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_2+2x$.
- Fig.48 - Variation thermique des paramètres cristallins de la composition $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$.
- Fig.49 - Variation thermique de la déformation spontanée pour $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$.
- Fig.50 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{Pd}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{F}_{3,10}$.
- Fig.51 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{Pd}_{0,40}\text{Zr}_{0,60}\text{F}_{3,20}$ et de $\text{Pd}_{0,30}\text{Zr}_{0,70}\text{F}_{3,40}$.

- Fig.52 - Spectres de diffraction de neutrons de $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ à 300 K).
(** spectre expérimental ; — spectre calculé).
- Fig.53 - Ensemble des positions anioniques possibles autour d'un cation dans $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$.
- Fig.54 - Vue en perspective de la structure de Na_2PdF_4 .
(Les longueurs des axes ont été volontairement différenciées pour bien distinguer l'orientation des plans carrés).
- Fig.55 - Vue en perspective de la structure de Na_2CuF_4 (d'après 3.47).
- Fig.56 - Elongation des octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ suivant la direction des chaînes dans Na_2CuF_4 (d'après 3.48).
- Fig.57 - Projection de la maille de Na_2CuF_4 selon [100] montrant le polyèdre de coordination du sodium.
(Le double trait représente deux liaisons).
- Fig.58 - Projection de la maille de Na_2PdF_4 selon [100] montrant le polyèdre de coordination du sodium.
(Le double trait représente deux liaisons).
- Fig.59 - Vue en perspective de la structure de CaCuF_4 (de type KBrF_4).
- Fig.60 - Vue en perspective de la structure de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.
- Fig.61 - Projections selon [001] de la structure de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.
- Fig.62 - Diagrammes de diffraction électronique obtenus à partir du même cristal en effectuant une rotation autour de \vec{c}^* de 45° (b) par rapport à (a).
- Fig.63 - Image montrant des différences de contraste suivant la direction \vec{c} .
- Fig.64 - Evolution du matériau au cours de l'observation (après 3 min.(b), 7 min.(c), 11 min.(d)) : disparition de la phase cristallisée et apparition d'une phase amorphe.
- Fig.65 - Variation thermique de la susceptibilité molaire réciproque de $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.
- Fig.66 - Diagramme de courbes de configuration pour le couple argent-ligand.
- Fig.67 - Décalage de Stokes entre les spectres d'excitation et d'émission (exemple des émetteurs I dans K_2AgGaF_6).
- Fig.68 - Structure de type elpasolite $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$.
- Fig.69 - Structure idéalisée de type A_3MF_6 .
- Fig.70 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de $\text{Ag}_2\text{LiAlF}_6$ à $T = 6,5\text{K}$.
- Fig.71 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de K_2AgGaF_6 à $T = 6,5\text{K}$.
- Fig.72 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de Ag_3GaF_6 à $T = 6,5\text{K}$.

Fig.73 - Spectres normalisés d'émission (a) et d'excitation (b) de $\text{K}_2\text{Na}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{GaF}_6$ à $T = 6,5 \text{ K}$.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$.
- Tableau II - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau III - Distances interatomiques et angles de liaison pour $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau IV - Caractéristiques magnétiques de $\text{Na}_2\text{NiInF}_7$, $\text{Na}_2\text{NiAlF}_7$ et $\text{Ag}_2\text{NiInF}_7$.
- Tableau V - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$.
- Tableau VI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau VII - Distances interatomiques et angles de liaison pour $\text{Na}_2\text{CuInF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau VIII - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$.
- Tableau IX - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau X - Distances interatomiques et angles de liaison pour $\text{Na}_2\text{CuGaF}_7$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XI - Conditions d'acquisition des données de diffraction neutronique et facteurs de reliabilité pour CsCuAlF_6 .
- Tableau XII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour CsCuAlF_6 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XIII - Distances interatomiques et angles de liaison dans les octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ du composé CsCuAlF_6 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XIV - Distances interatomiques et angles de liaison dans les octaèdres $(\text{CuF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ du composé CsAgAlF_6 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).

- Tableau XV - Conditions d'acquisition des données de diffraction X et facteurs de fiabilité obtenus après différents affinements Rietveld pour CsPdAlF_6 .
- Tableau XVI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope obtenus pour les deux affinements de CsPdAlF_6 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XVII - Distances interatomiques et angles de liaison dans les octaèdres $(\text{PdF}_6)^{4-}$ et $(\text{AlF}_6)^{3-}$ du composé CsPdAlF_6 (cas de l'affinement II).
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XVIII - Caractéristiques cristallographiques de CsPd_2F_5 (d'après 3.4).
- Tableau XIX - Paramètres de la maille et coordonnées atomiques déterminés par diffraction de neutrons pour CsPd_2F_5 .
- Tableau XX - Composantes et modules des moments magnétiques dans le groupe $\text{Im}'m'a'$ pour CsPd_2F_5 .
- Tableau XXI - Intensités des raies nucléaires et magnétiques calculées et intensités observées par diffraction de neutrons à 4K pour CsPd_2F_5 .
(Les valeurs indiquées doivent être multipliées par un facteur 10^3).
- Tableau XXII - Conditions d'acquisition des données de diffraction X et facteurs de fiabilité obtenus après affinement pour CsNiPdF_5 .
- Tableau XXIII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour CsNiPdF_5 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXIV - Distances interatomiques et angles de liaison dans CsNiPdF_5 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXV - Paramètres cristallins des phases $\text{PdM}^{\text{IV}}\text{F}_6$.
- Tableau XXVI - Caractéristiques thermodynamiques des composés $\text{PdM}^{\text{IV}}\text{F}_6$.
- Tableau XXVII - Caractéristiques magnétiques des composés $\text{PdM}^{\text{IV}}\text{F}_6$.
- Tableau XXVIII - Caractéristiques magnétiques des phases PdPdF_6 et PdPtF_6 .
- Tableau XXIX - Paramètres cristallins de quelques compositions de la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$.
- Tableau XXX - Caractéristiques magnétiques de quelques composition de la solution solide $\text{Pd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$.
- Tableau XXXI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ dans le groupe $\text{Pm}3m$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ dans le groupe $\text{Fm}3m$. Les composantes et le module des moments magnétiques sont également indiqués.

- Tableau XXXII - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope pour $\text{Fe}_{0,80}\text{Zr}_{0,20}\text{F}_{3,20}$ dans le groupe $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Les composantes et le module des moments magnétiques sont également indiqués.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXIII - Intensités des raies nucléaires et magnétiques calculées et intensités observées (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).
(Les valeurs indiquées doivent être multipliées par un facteur 10^3).
- Tableau XXXIV - Distances cations-fluor et fluor-fluor caractéristiques.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXV - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour Na_2PdF_4 .
- Tableau XXXVI - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope pour Na_2PdF_4 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXVII - Distances interatomiques et angles de liaison pour Na_2PdF_4 .
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXVIII - Caractéristiques cristallographiques et conditions d'acquisition des données pour $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.
- Tableau XXXIX - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique pour $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXX - Distances interatomiques et angles de liaisons pour $\text{NaEuCu}_2\text{F}_8$.
(Les déviations standards sont données entre parenthèses).
- Tableau XXXXI - Caractéristiques structurales des phases $\text{NaLnCu}_2\text{F}_8$ ($Z=2$).
- Tableau XXXXII - Paramètres des phases $\text{A}_2\text{A}'\text{MF}_6$ et Ag_3GaF_6 .

Tableaux A-I-1 à A-I-19

Tableaux d'indexation.

Vu et approuvé

TALENCE, le

le Président de l'Université BORDEAUX I

