



**HAL**  
open science

# Préparation et étude cristallographique de nouveaux hydrures et fluorohydrures à caractère ionique

Hyung-Ho Park

► **To cite this version:**

Hyung-Ho Park. Préparation et étude cristallographique de nouveaux hydrures et fluorohydrures à caractère ionique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1988. Français. NNT : 1988BOR10539 . tel-00622818

**HAL Id: tel-00622818**

**<https://theses.hal.science/tel-00622818>**

Submitted on 12 Sep 2011

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0  
International License

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR

PAR

Hyung-Ho PARK

---

**PRÉPARATION ET ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE NOUVEAUX HYDRURES  
ET FLUOROHYDRURES A CARACTÈRE IONIQUE.**

---

*Soutenue le 22 juillet 1988, devant la Commission d'Examen :*

MM. P. HAGENMULLER ..... *Président*

A. HEROLD .....  
J. ÉTOURNEAU .....  
M. PEZAT, .....  
B. DARRIET .....  
J. SENEGAS .....

} *Examineurs*

---

*Grâce à Dieu  
pour ses bienfaits,*

*A Eun-Kyung  
A Marie Ji-Sun et Samuel Jun-Yong  
A mes parents et beaux-parents  
A mes soeurs et belle-soeur  
A mes beaux-frères et neveux  
A tous ceux qui me sont chers,*

*Témoignage de ma profonde affection.*

*A la mémoire de Michel PEZAT*

*Témoignage de ma sincère amitié et de  
ma profonde reconnaissance.*

*A Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU*

*Hommage de ma respectueuse reconnaissance.*

*A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER*

*Hommage de ma respectueuse reconnaissance.*

*A Monsieur Bernard DARRIET*

*Témoignage de ma sincère amitié  
et de ma profonde estime.*

*A Monsieur Jai-Young LEE*

*Professeur au KAIST (Korea Advanced  
Institute of Science and Technology)*

*qui m'a initié à l'étude des hydrures,*

*Hommage de ma profonde et respectueuse  
reconnaissance.*

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

*Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur P.HAGENMULLER notre profonde reconnaissance pour l'accueil qu'il nous a réservé et l'intérêt soutenu qu'il a toujours porté à notre travail.*

*Monsieur le Professeur A. HEROLD de l'Université de Nancy a bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre vive gratitude.*

*Nos plus vifs remerciements vont à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., pour l'honneur qu'il nous fait de participer à notre jury de thèse.*

*Monsieur M. PEZAT a su tout au long de ce travail nous faire profiter de sa grande expérience et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude. Il a dirigé nos recherches avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité. Que sa famille veuille trouver ici l'expression de notre profonde gratitude et de notre sincère reconnaissance.*



*Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur B. DARRIET, Maître de Conférence de l'Université de Bordeaux I, qui nous a initié à la recherche en dirigeant nos travaux. Il nous a apporté une aide précieuse et nous a fait profiter de ses conseils judicieux et de ses qualités humaines. Nous lui exprimons nos remerciements les plus vifs et notre reconnaissance la plus sincère.*

*Qu'il nous soit permis d'adresser nos sincères remerciements à Monsieur J. SENEGAS, Maître de Conférence de l'Université de Bordeaux I, pour sa participation à notre jury de thèse et pour la contribution qu'il a apportée à la réalisation des études par résonance magnétique nucléaire.*

*Nous tenons à remercier Monsieur L. FOURNES, Maître de Conférence de l'Université de Bordeaux I pour la précieuse contribution qu'il a apportée à la réalisation des études par résonance Mössbauer, et Monsieur J.M. REAU, Directeur de Recherche au C.N.R.S. pour son efficace collaboration.*

*Notre reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Monsieur J. DARRIET, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui nous a fait profité de sa compétence en chimie du solide.*

*Nos remerciements s'adressent à Monsieur J.H. CHOY, Professeur de l'Université de Séoul (Corée), dont l'aide nous a été précieuse, ainsi qu'à Monsieur Y.H. KIM, Directeur du Laboratoire des Matériaux Céramiques Fines de KAIST (Corée) pour son soutien constant.*

*Nos remerciements s'adressent également à Messieurs B. CHEVALIER, G. DEMAZEAU, M. DEVALETTE, J. GRANNEC, A.TRESSAUD, J.P. MANAUD, G. MEUNIER, J.P. CHAMINADE, J.P.CAZORLA, T. PLANTE, B. LESTIENNE, M. DUPEYRON et L.LOZANO, pour leur aimable collaboration.*

*Que nos camarades du laboratoire : M. ELOMARI, P.KAYSER, F. OKINO, T. SEGUELONG, E. VERDON, J.C. ZHANG et nos collègues coréens : G.T. JOO, M.Y. SONG, E.O. KIM, S.H.CHANG, K.S. SUH, H.B. IN, J.C. PARK, Y.J. SHIN trouvent ici le témoignage de notre amitié.*

*Que tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire, notamment Madame LAFITTE-BARROU, Melle C. HEMERY et Monsieur Y.H.AHN en soient remerciés.*

**PREPARATION ET ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DE NOUVEAUX HYDRURES  
ET FLUOROHYDRURES A CARACTERE IONIQUE.**

**I N T R O D U C T I O N**

Au cours de ces dix dernières années l'étude des hydrures réversibles a connu un développement important en vue de leur application au stockage de l'hydrogène. Cependant compte tenu de leur grande réactivité avec l'oxygène et la vapeur d'eau et de leur relativement grande stabilité thermique, les hydrures alcalins et alcalino-terreux ont été exclus de ces recherches. Aussi la connaissance de la liaison ionique M-H (M = alcalin ou alcalino-terreux) est essentiellement limitée à celle des hydrures binaires.

Les valeurs des rayons ioniques des ions  $H^-$  et  $F^-$  ( $1,27 < r_{H^-} < 1,52 \text{ \AA}$ ,  $r_{F^-} = 1,33 \text{ \AA}$ ) peuvent laisser prévoir des analogies structurales entre les hydrures et les fluorures. Parmi les fluorures la structure de type perovskite ou dérivée est caractéristique de nombreux composés  $ABF_3$  (A = alcalin, B = alcalino-terreux ou élément de transition). Pour les hydrures connus seuls  $SrLiH_3$ ,  $EuLiH_3$ ,  $BaLiH_3$  et  $KMgH_3$  présentent des structures de ce type.

Les fluorures  $ABF_3$  pour lesquels le facteur de tolérance  $t$  ( $t = \frac{r_{A^+} + r_{F^-}}{\sqrt{2}(r_{B^{2+}} + r_{F^-})}$ ) est compris dans le domaine  $0,76 \leq t \leq 1,13$  peuvent avoir une structure perovskite ou dérivée. La distorsion orthorhombique  $GdFeO_3$  n'apparaît que pour des facteurs  $t$  compris dans le domaine  $0,76 \leq t \leq 0,88$ . Les fluorures de type perovskite cubique n'existent que pour  $0,88 \leq t \leq 1$ . Si  $t > 1$  ils ont une structure de symétrie hexagonale.

Compte tenu de ces remarques et des règles cristallographiques relatives aux perovskites, la préparation et l'étude d'hydrures ternaires ioniques ont été entreprises. Les métaux alcalins et alcalino-terreux sont très peu solubles entre eux et par ailleurs la manipulation des premiers est très délicate. Les hydrures binaires ont donc été utilisés comme matériaux de départ. Les recherches ont tout d'abord nécessité la mise au point de la méthode de préparation des hydrures alcalins.

Dans un premier temps le système CsH-CaH<sub>2</sub> a été choisi. Ce choix a été déterminé par l'existence et la bonne connaissance du composé CsCaF<sub>3</sub> de structure perovskite. Parallèlement l'étude du système RbH-CaH<sub>2</sub> a été entreprise.

La phase KMgH<sub>3</sub> avait été préparée antérieurement mais son spectre de diffraction X n'avait pu être indexé complètement malgré l'analogie avec celui de KMgF<sub>3</sub> qui cristallise avec la structure perovskite cubique. Une étude du système KH-MgH<sub>2</sub> a été effectuée ainsi que celles des systèmes RbH-MgH<sub>2</sub> et CsH-MgH<sub>2</sub> qui correspondent à un facteur de tolérance supérieur à 1. En plus des fluorures ABF<sub>3</sub> précédemment cités, dans les systèmes fluorés pour lesquels t est supérieur à 1, d'autres phases ont été isolées correspondant à différentes valeurs du rapport atomique A/B.

La présence d'ions alcalins de grande taille fortement électropositifs doit renforcer le caractère covalent de la liaison magnésium-hydrogène dans ces hydrures ternaires.

Du fait de la proximité des valeurs des rayons des ions hydrures et fluorures, des travaux antérieurs avaient permis de préparer et de caractériser quelques fluorohydrures. L'un d'entre eux, le fluorohydrure de lithium, correspond à une solution solide totale entre LiH et LiF (structure type NaCl). Les autres fluorohydrures connus sont ceux de calcium, de strontium et de baryum. Ces fluorohydrures sont des solutions solides limitées de type fluorine. Tous les fluorohydrures préparés à ce jour présentent la même structure que les fluorures de départ, avec une distribution statistique des atomes de fluor et d'hydrogène dans les sites anioniques .

L'existence de la structure cubique perovskite  $\text{CsCaF}_3$  et du fluorohydrure de calcium,  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$ , nous a conduit à étudier le système Cs-Ca-F-H pour mieux connaître l'influence de la substitution de l'hydrogène au fluor dans ce type de composé. La mobilité anionique ( $\text{H}^-$  et/ou  $\text{F}^-$ ) dans le fluorohydrure  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  a été étudiée par RMN et par conductivité ionique. De plus, l'étude des noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$  a été réalisée pour trois compositions de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $x = 0 ; 1$  et  $1,50$ ) en utilisant la RMN à champ magnétique élevé.

La proximité des valeurs des rayons ioniques de l'euprimum et du strontium ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,17 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$ ) et l'existence du fluorohydrure de strontium  $\text{SrF}_{2-x}\text{H}_x$ , permettaient de prévoir que l'étude du système  $\text{EuH}_2\text{-EuF}_2$  conduirait à la formation d'une solution solide.

De plus il était intéressant de connaître le comportement magnétique de la solution solide fluorohydrurée en fonction du taux de substitution. En effet  $\text{EuH}_2$  est ferromagnétique avec une température de Curie de 24K alors que  $\text{EuF}_2$  est antiferromagnétique avec une température de Néel de 2K.

L'existence de  $\text{NiF}_2$  et l'intérêt d'introduire un élément de transition tel que le nickel dans des phases de type perovskite ou dérivée, nous a incité à étudier le système  $\text{CsH-NiF}_2$ . De plus, le fluorure  $\text{CsNiF}_3$  présente une structure perovskite hexagonale. En effet le facteur  $t$  de tolérance de ce composé est égal à 1,08. Entre les perovskites cubiques (réseau tridimensionnel d'octaèdres par mise en commun des sommets) et hexagonales 2H (chaînes linéaires par mise en commun des faces) un nombre infini de structures ordonnées est théoriquement possible par combinaison des mises en commun des sommets et des faces des octaèdres  $[\text{BF}_6]$ . Dans les fluorures  $\text{CsBF}_3$  plusieurs types structuraux hexagonaux ont été identifiés, par exemple : 2H (2 feuillets), 6H (6 feuillets) et 9H (9 feuillets). Le passage d'un type structural à un autre peut être obtenu soit par une augmentation de pression ( $\text{CsNiF}_3$  : 2H  $\rightarrow$  9H  $\rightarrow$  6H) soit par substitution d'un élément B à un autre (modification du facteur de tolérance  $t$  par exemple dans  $\text{CsNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{F}_3$  : 2H  $\rightarrow$  9H  $\rightarrow$  12H  $\rightarrow$  6H lorsque  $x$  augmente).



Dans ce travail l'hydrogène a été substitué au fluor dans le fluorure  $\text{CsNiF}_3$ . La plus forte polarisabilité de l'hydrogène doit entraîner un caractère plus covalent de la liaison métal-anion dans le fluorohydrure  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  que dans le fluorure  $\text{CsNiF}_3$ .

**C H A P I T R E I**

**METHODES DE PREPARATION ET  
TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## **I - 1 - PREPARATION DES MATERIAUX**

Compte tenu de la grande hygroscopicité de tous nos échantillons, toutes les manipulations ont été effectuées dans une boîte à gants JARAM à atmosphère contrôlée. La teneur en vapeur d'eau, en oxygène et en azote est maintenue à un niveau très faible par circulation en continu dans une unité de purification. En particulier la pression partielle de vapeur d'eau mesurée avec un hygromètre à point de rosée est en permanence inférieure à 5 ppm.

L'hydrogène utilisé pour les réactions d'hydruration ayant une pureté supérieure à 99,9995 %, il est utilisé sans purification préalable.

Les rapports atomiques hydrogène/métal des hydrures ont été calculés à partir des différences existant entre la pression d'hydrogène avant et après réaction.

Tous les composés ont été caractérisés par diffraction X après chaque réaction.

### **I-1-1- Les hydrures**

#### **a) Les hydrures alcalins**

Contrairement à beaucoup d'autres éléments métalliques, les métaux alcalins, à l'exception du lithium, ne peuvent être complètement hydrurés par réaction directe avec l'hydrogène. A une température où ils sont essentiellement à

l'état liquide ou solide, l'hydruration complète est inhibée par la formation d'un film superficiel d'hydrure qui se développe lors de l'étape initiale de la réaction et qui l'empêche de progresser (1).

Cependant, la méthode antérieurement décrite consistait à utiliser un tube laboratoire en pyrex placé dans un four semi-cylindrique. Elle n'est pas suffisante pour assurer l'hydruration complète des métaux alcalins (2).

L'explication de ce phénomène est que la vitesse d'évaporation des métaux alcalins est supérieure à celle de la réaction d'hydruration elle-même. Ceci est une conséquence de la faible pression d'hydrogène utilisée et de la courte distance entre la zone d'évaporation et celle de condensation. De façon à augmenter ce dernier paramètre nous avons conçu un réacteur vertical réalisé en acier inoxydable afin de pouvoir être employé jusqu'à des pressions de 150 bar d'hydrogène à 700°C.

La figure 1 donne une représentation schématique de l'appareillage manuel réalisé en acier inoxydable. Il est constitué de deux parties essentielles : le volume étalon et la partie réactionnelle. Le volume étalon est relié à un manomètre M1 permettant la mesure de la pression de 0 à 61 bar. Il est possible, par l'intermédiaire de la vanne V1, d'introduire des quantités connues d'hydrogène dans la partie réactionnelle. Celle-ci comprend un manomètre M2, identique à M1, connecté à l'enceinte réactionnelle (Fig.2) par un tube capillaire en acier inoxydable.

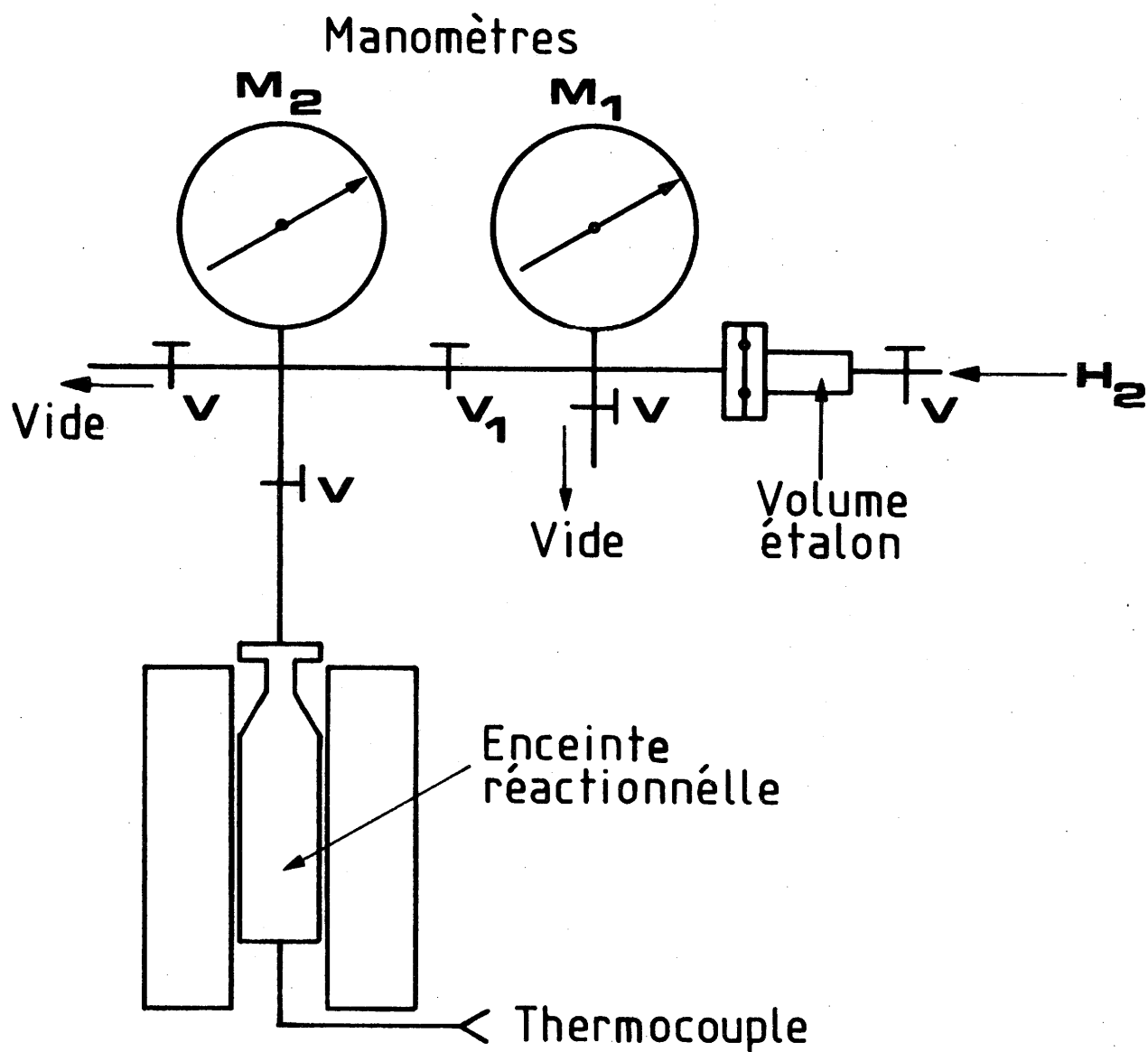


Fig.1 - Schéma de l'appareillage manuel d'hydruration.

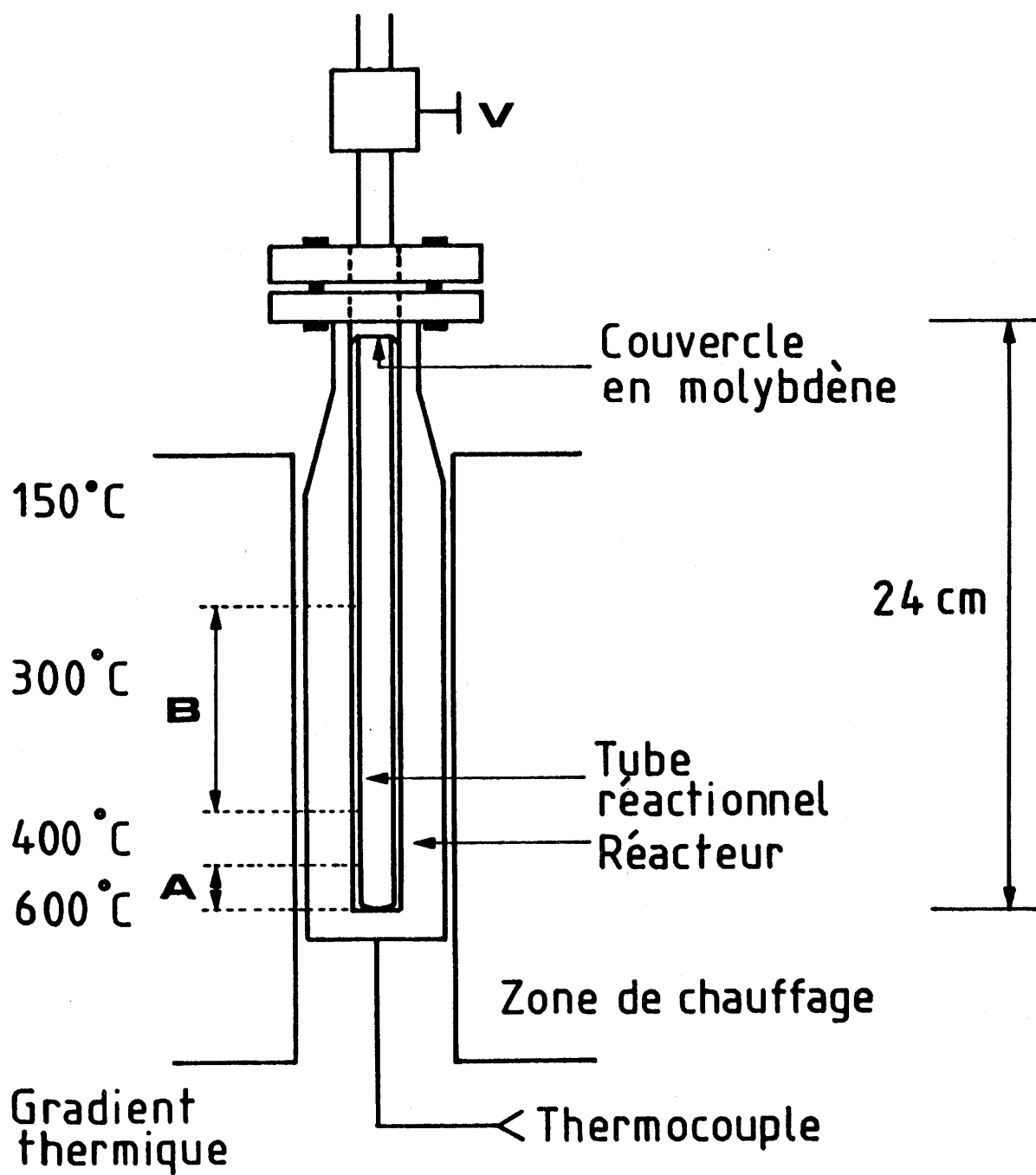


Fig.2 - Enceinte réactionnelle.

Chaque échantillon est placé dans la zone A de l'enceinte réactionnelle (Fig.2). Celle-ci est ensuite mise sous vide avant l'introduction à la température ambiante de la quantité nécessaire d'hydrogène. La réaction est alors effectuée dans des conditions de température, de pression et de temps caractéristiques pour chaque hydrure.

Afin d'empêcher l'évaporation des métaux alcalins hors du tube réactionnel, celui-ci est fermé par un couvercle en molybdène.

Le gradient thermique du réacteur a été déterminé pour les diverses températures réactionnelles utilisées. Il est schématisé à titre d'exemple sur la figure 2 pour une réaction effectuée à 600°C. La zone de dépôt (Fig.2, zone B) des hydrures alcalins se situe essentiellement entre 200 et 400°C.

Chaque préparation de KH est réalisée à partir d'environ 1g de potassium (Prolabo, pureté 98 %) préalablement purifié par distillation. Après pesée, l'échantillon est introduit dans le réacteur puis l'hydruration est effectuée à 650°C sous une pression d'hydrogène de 20 bar pendant 6 jours environ.

L'hydrure de rubidium est obtenu à partir d'échantillons d'environ 1g du métal (Aldrich Chimie, pureté 99,8 %), par chauffage à 650°C, sous 20 bar d'hydrogène, pendant 5 jours.

Dans le cas du césium (Aldrich Chimie, pureté 99%), un traitement effectué dans les mêmes conditions de pression et de temps mais à une température plus basse

(600°C) a été utilisé pour préparer l'hydrure.

b) Les hydrures alcalino-terreux et l'hydrure d'euporium  $\text{EuH}_2$

Contrairement aux alcalins, les alcalino-terreux et l'euporium peuvent être totalement hydrurés par réaction directe de l'hydrogène avec le métal.

L'enceinte réactionnelle en acier inoxydable adaptée à ces préparations est schématisée à la figure 3. Le reste de l'appareillage est identique à celui représenté sur la figure 1 pour l'élaboration des hydrures alcalins.

Pour la préparation de l'hydrure de magnésium, environ 2g du métal (Ventron, pureté 99,8 %) est préalablement activé par plusieurs cycles d'absorption-désorption de l'hydrogène. Il est ensuite hydruré par chauffage à 400°C sous  $p_{\text{H}_2} = 40$  bar pendant 3 semaines. Le rapport H/Mg obtenu est de l'ordre de 1,8 à 1,9.

Il apparaît très difficile de transformer tout le magnésium en hydrure  $\text{MgH}_2$  car la vitesse de la réaction est continûment décroissante (3).

L'hydrure de calcium est obtenu à partir d'échantillons d'environ 1g de métal en poudre (Aldrich Chimie, pureté 99 %). La réaction est effectuée sous 15 bar d'hydrogène avec un premier palier de température à 550°C pendant 3 jours suivi d'un second à 275°C pendant 3 jours supplémentaires afin d'obtenir une hydruration complète (4).



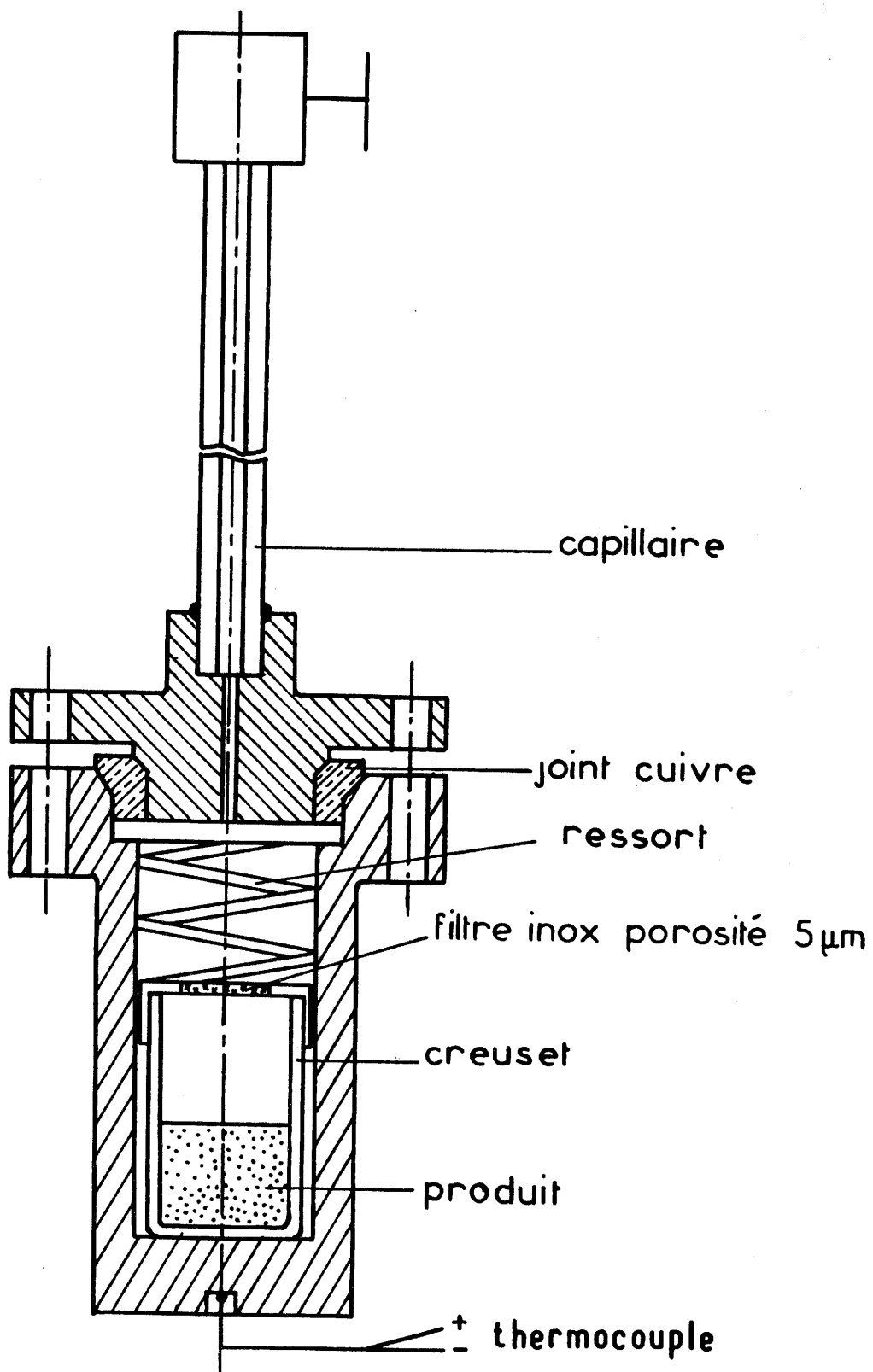


Fig.3 - Enceinte réactionnelle.

L'hydrure d'euporium  $\text{EuH}_2$  est obtenu à partir d'un lingot d'euporium (Johnson Matthey, pureté 99,99 %) préalablement réduit en copeaux dans une boîte à gants. L'hydruration est réalisée à  $400^\circ\text{C}$  sous une pression de 15 bar d'hydrogène pendant 5 jours.

Les rapports H/M obtenus pour les hydrures de calcium et d'euporium correspondent bien à la stoechiométrie  $\text{MH}_2$ .

### c) Les hydrures ternaires

Les méthodes de préparation les plus usuelles pour les hydrures ternaires sont :

I) l'hydruration d'un alliage ou d'un mélange de deux éléments métalliques,

II) l'hydruration d'un des éléments métalliques mélangé à l'hydrure de l'autre,

III) la réaction à l'état solide entre les deux hydrures binaires,

IV) l'hydrolyse ou la pyrolyse d'un mélange de composés organiques correspondant à chacun des deux éléments.

Comme les métaux alcalins et alcalino-terreux sont très peu solubles entre eux et que par ailleurs la manipu -

lation des premiers est très délicate, les hydrures binaires ont été utilisés comme matériaux de départ (méthode III).

Afin d'étudier la possibilité de formation d'hydrures ternaires dans les systèmes  $AH-MH_2$  ( $A = K, Rb, Cs$ ,  $M = Mg, Ca$ ), plusieurs expériences ont été réalisées pour différentes compositions. Les mélanges de départ sont pastillés avant d'être introduits dans le réacteur décrit à la figure 3 puis ils sont chauffés dans des conditions expérimentales préalablement déterminées. La température a été choisie en tenant compte de la décomposition et de l'évaporation des matériaux de départ. Le temps de réaction a été déterminé à la suite de différents essais. La pression d'équilibre des hydrures de départ a été systématiquement contrôlée de façon à travailler dans des conditions compatibles avec leur stabilité thermique (5).

Ces expériences préliminaires ont permis de définir des domaines de travail : de 350 à 400°C pour des pressions d'hydrogène de 10 à 30 bar et des temps de réaction de 2 à 3 jours.

Pour certains hydrures ternaires ou pour des compositions particulières pour lesquelles aucun composé défini n'a été observé, des études systématiques de l'influence de la pression et de la température ont été réalisées. Ces choix ont été déterminés par comparaison aux systèmes  $AF-MF_2$  correspondants, compte tenu des analogies entre les fluorures et les hydrures déjà connus (6).

L'effet de la pression d'hydrogène a été étudié entre 1,7 et 61 bar pour diverses températures. L'influence

de ce dernier paramètre a été déterminée entre 350 et 600°C sous pression d'hydrogène constante. Dans ce cas le réacteur est soumis à une trempe à l'eau après réaction.

Cette méthode a été utilisée pour isoler les variétés haute température. La cellule utilisée en diffraction X haute température ne permet pas de travailler sous pression d'hydrogène et donc de caractériser en fonction de la température l'évolution structurale des hydrures.

### I-1-2- Les fluorures

#### a) Les fluorures CsF et MF<sub>2</sub> (M = Ca, Ni)

Les fluorures CsF et CaF<sub>2</sub> sont des produits commerciaux d'Aldrich Chimie. Les puretés sont respectivement de 99,9 et 99,5 %.

Le fluorure de nickel NiF<sub>2</sub> a été obtenu à partir du chlorure anhydre sous courant de fluorure d'hydrogène à 600°C selon une méthode antérieurement mise au point au laboratoire (7).

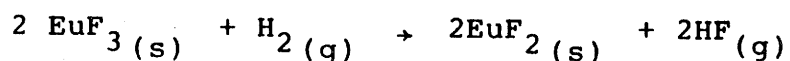
#### b) Les fluorures EuF<sub>3</sub> et EuF<sub>2</sub>

La préparation de EuF<sub>3</sub> a été réalisée par action du fluor sur Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 500°C selon une technique précédemment

élaborée au laboratoire (8).

Le fluorure  $\text{EuF}_2$  peut être préparé par réduction de  $\text{EuF}_3$  par l'hydrogène (9). L'appareil utilisé est celui dont le schéma a déjà été donné à la figure 1.

Les préparations ont été réalisées à partir d'échantillons de  $\text{EuF}_3$  d'environ 0,5 g placés dans un creuset en molybdène et introduits dans le réacteur représenté à la figure 2. L'ensemble est préalablement dégazé avant introduction de l'hydrogène sous une pression de 15 bar à la température ambiante. Le réacteur est alors chauffé à  $800^\circ\text{C}$ , puis il est à nouveau mis sous vide après 12 heures de réaction. Cette opération est répétée deux fois supplémentaires afin d'assurer une réduction complète :



La variation de masse entre le début et la fin de la réaction conduit à un rendement supérieur à 99 %. L'analyse radiocristallographique du solide obtenu après réaction permet de confirmer la formation de  $\text{EuF}_2$ . Le paramètre  $a = 5,842 \pm 0,003 \text{ \AA}$  est en bon accord avec celui donné par B. TANGUY (10) :  $a = 5,840 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Compte tenu de l'utilisation ultérieure de ce composé, nous avons également réalisé des mesures de susceptibilité magnétique. La valeur de la constante de Curie molaire déterminée à partir de ces expériences (7,87) est en excellent accord avec la valeur théorique (7,875)

attendue pour l'ion  $\text{Eu}^{2+}$  à l'état fondamental  $8S_{7/2}$ .

### c) Les fluorures ternaires

Les mélanges en proportions déterminées des produits de départ sont homogénéisés par broyage en mortier d'agate dans l'atmosphère d'argon purifié de la boîte à gants décrite au paragraphe 1 du chapitre I. Ils sont ensuite placés en tube d'or scellé avant d'être chauffés à des températures comprises entre 700 et 800°C. Après 24 heures de réaction, ils sont soumis à un refroidissement lent.

### I-1-3- Les fluorohydrures

#### a) Le fluorohydrure de césium. Les fluorohydrures de césium et de calcium ou d'euporium

Pour l'étude du système  $\text{CsH-CsF}$ , les mélanges des matériaux de départ correspondant à différents rapports molaires sont broyés et homogénéisés en mortier d'agate avant d'être pastillés. Les réactions sont ensuite effectuées dans le réacteur représenté à la figure 3, à une température de 400°C sous une pression de 10 bar d'hydrogène pendant 1 jour. Ces conditions expérimentales ( $T = 400^\circ\text{C}$  et  $P = 10$  bar) ont été choisies en raison des limitations imposées par la stabilité thermique de  $\text{CsH}$ .

Dans le cas des fluorohydrures doubles, les fluorures  $\text{CsF}$  et  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Eu}$ ) et les hydrures  $\text{MH}_2$  ont été utilisés comme produits de départ.

Les pastilles correspondant à différentes proportions de ces matériaux sont chauffées à  $500^\circ\text{C}$ , sous une pression d'hydrogène de 10 bar pour des temps de réaction variant de 1 à 2 jours. Le réacteur utilisé est celui schématisé à la figure 2. Les conditions expérimentales ont été déterminées à la suite de différents essais préliminaires et en tenant compte de la stabilité thermique des matériaux.

#### b) Le fluorohydrure d'euporium

Dans ce cas un autre type de réacteur en alumine a été utilisé. Il est représenté à la figure 4. Par contre le reste de l'appareil est identique à celui schématisé à la figure 1. Différents mélanges molaires de  $\text{EuH}_2$  et de  $\text{EuF}_2$  ont été placés dans un creuset en molybdène avant d'être introduits dans le réacteur en alumine.

Après dégazage, l'enceinte réactionnelle est remplie d'hydrogène (1 bar) puis elle est refermée et chauffée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 1 jour. La pression augmente alors avec la température pour se stabiliser à environ 2,5 bar.

#### c) Le fluorohydrure de césium et de nickel

Deux types d'expériences ont été effectuées à partir de mélanges d'hydrure de césium et de fluorure de

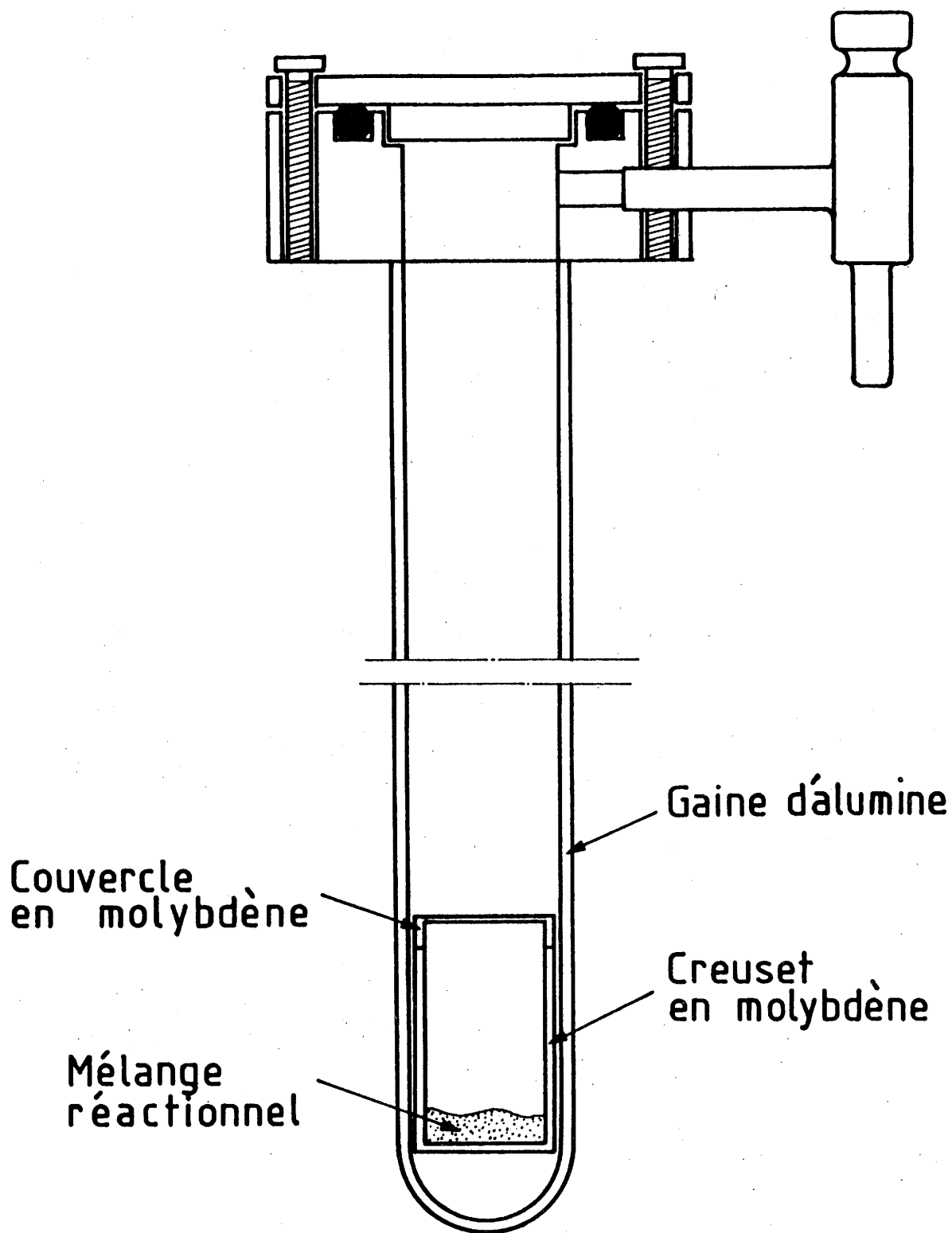


Fig.4 - Enceinte réactionnelle pour la préparation de fluorohydrure d'euporium.



nickel.

Une première série de manipulations a été réalisée sous atmosphère d'hydrogène pour des pressions comprises entre 3 et 60 bar. Les mélanges de CsH et  $\text{NiF}_2$  préalablement pastillés sont introduits dans le réacteur de la figure 3. Ils sont ensuite chauffés pendant 1 heure à 2 jours selon la température choisie (entre 150 et 600°C) avant de subir une trempe à l'eau.

La deuxième série d'expériences a été effectuée sous atmosphère d'argon en tube d'or scellé dans le même domaine de température mais pour une gamme de pression beaucoup plus large. Lorsque celle-ci est inférieure à 120 bar, le réacteur de la figure 2 est utilisé dans des conditions voisines de celles décrites précédemment.

Les expériences sous hautes pressions ont été effectuées en collaboration avec G. DEMAZEAU, soit sous pression d'azote (de 500 bar à 2 kbar), soit sous " belt " (60 kbar)(11).

## I - 2 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I-2-1- Analyse chimique

Le dosage du fluor dans les fluorohydrures a été effectué au laboratoire selon une méthode potentiométrique.

Après dissolution dans l'eau distillée du composé étudié, le fluor est dosé à l'aide d'une électrode spécifique " Orion ". La force électromotrice " e ", qui s'établit entre l'électrode spécifique et une électrode de référence, n'est fonction que de l'activité des ions  $F^-$ , donc de leur concentration.

Des solutions étalons de NaF obtenues par le même mode de mise en solution que pour l'échantillon à doser et dans lesquelles le fluor se trouve en présence des mêmes ions, dans le même rapport de concentration, permettent de tracer la droite d'étalonnage  $e = f(C_{F^-})$ . La mesure s'effectue à pH = 5 et donne directement la concentration en fluor dans la mesure où les solutions sont suffisamment diluées (de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  N) (12).

### I-2-2- Analyse radiocristallographique

Les analyses radiocristallographiques ont été effectuées à partir des diffractogrammes obtenus avec un spectromètre à anticathode de cuivre.

Compte tenu de la très grande hygroscopicité des produits étudiés, les échantillons sont introduits en boîte à gants sous argon dans une cellule étanche spécialement adaptée à ces mesures de diffraction.

Les paramètres des diverses phases ont été obtenus à partir de mesures effectuées sur des diffractogrammes à déroulement lent ( $1/8$  de degré par minute) avec étalon interne (silicium ou germanium). Les valeurs ainsi obtenues ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés.

#### **I-2-3- Mesures de masse volumique**

Les mesures de masse volumique ont été effectuées sur des échantillons d'environ 0,5g par pycnométrie sous atmosphère d'argon purifié de la boîte à gants. Les liquides organiques habituellement utilisés pour ces expériences étant trop réactifs vis-à-vis des hydrures étudiés, ils ont été abandonnés. Après plusieurs essais nous avons retenu l'huile de silicone V20 ou l'orthophtalate de di-éthyle (O.D.E.). Ces liquides ont été préalablement séchés sur tamis moléculaire pendant une semaine environ puis dégazés à  $130^{\circ}\text{C}$  pendant 1 heure afin d'éliminer toute trace d'eau éventuellement présente.

#### **I-2-4- Mesures magnétiques**

Les mesures d'aimantation ont été effectuées de 4,2 à 300 K pour des champs variant de 0 à 20000 Oe à l'aide

d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type FONER (13). Un échantillon est animé d'un mouvement vibratoire dans un champ magnétique  $\vec{H}$ . Il induit dans un système de bobines une force électromotrice proportionnelle à son aimantation. Ce mouvement est produit par un système mécanique et transmis à l'échantillon par l'intermédiaire d'une tige en laiton terminée par un barreau de saphir. Le signal électromagnétique récupéré sur les bobines est comparé à un signal de référence produit par un aimant naturel vibrant à la même fréquence.

#### I-2-5- Mesures de conductivité ionique

Les mesures de conductivité ionique ont été réalisées pour le fluorohydrure de césium-calcium.

Les échantillons sont compactés sous forme de pastilles de 8mm de diamètre. Ils sont ensuite soumis à un recuit dans le réacteur de la figure 3 dans des conditions très proches de celles utilisées pour la préparation.

Les électrodes d'or sont déposées par évaporation thermique sous vide.

La résistance du matériau est mesurée par la méthode des impédances complexes utilisant un analyseur de réponse en fréquence SOLARTRON 1170.

La gamme de fréquence utilisée varie de  $10^{-1}$  à  $10^4$  Hz. Les mesures sont réalisées pour plusieurs cycles de température entre 20 et 300°C, dans une cellule spéciale pour produit hygroscopique (Fig.5), soit sous vide

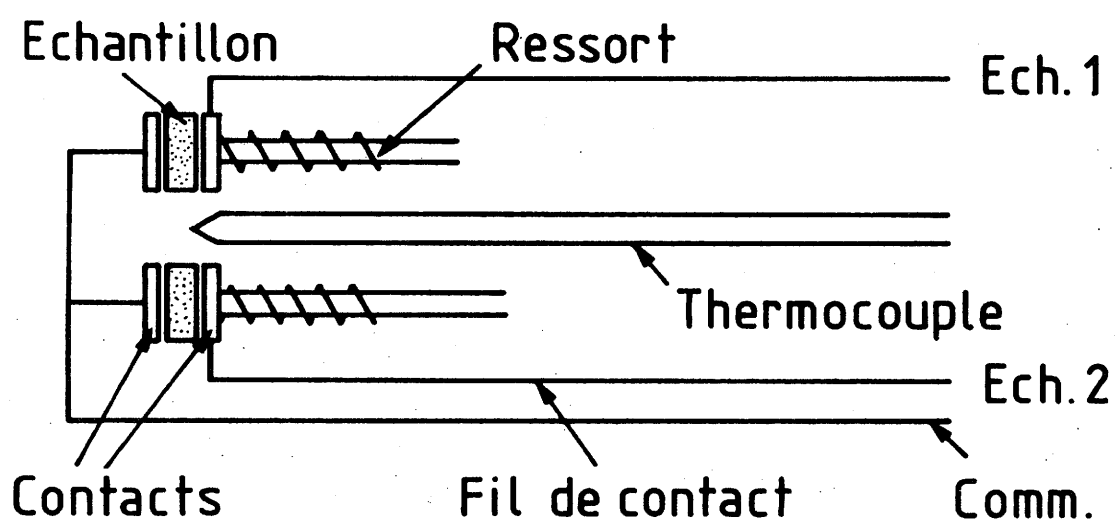


Fig.5 - Schéma de la cellule de mesure utilisée pour la conductivité ionique.

dynamique, soit sous atmosphère contrôlée d'argon.

### **I-2-6- Spectroscopie Mössbauer**

Les spectres Mössbauer sont enregistrés à température ambiante avec un spectromètre à accélération constante de type " HALDER " travaillant en transmission avec une source de  $^{151}\text{SmF}_3$  de 100 mCi. Dans le schéma de désintégration nucléaire de l'isotope  $^{151}\text{Sm}$ , l'énergie des photons Mössbauer sélectionnée pour exciter les noyaux absorbeurs de  $^{151}\text{Eu}$  est de 21,6 keV et correspond à la transition  $7/2 \rightarrow 5/2$ .

Les échantillons pulvérulents utilisés contiennent moins de 15mg d'euporium naturel par  $\text{cm}^2$  et sont préparés en boîte à gants à l'aide d'un porte échantillon étanche.

Les paramètres Mössbauer ont été affinés par la méthode des moindres carrés en supposant des profils de raies lorentziens. Tous les déplacements isomériques sont donnés par rapport à  $\text{EuF}_3$  à 293K.

### **I-2-7- Résonance magnétique nucléaire**

La mobilité éventuelle des ions  $\text{H}^-$  et  $\text{F}^-$  et la possibilité d'existence d'un ordre hydrogène/fluor dans le fluorohydrure ont été étudiées à partir des spectres d'absorption et de dispersion obtenus avec un spectromètre à onde continue BRUCKER WL 100. Les mesures ont été effectuées à la fréquence de Larmor de 76 MHz. Le champ  $H_0$

valait 1,78 T pour le proton et 1,89 T pour le fluor.

Pour une étude plus fine de l'existence éventuelle d'une distortion de la maille des fluorohydrures et/ou d'un déplacement chimique anisotrope du fluor et/ou de l'hydrogène, l'utilisation d'un champ Zeeman  $H_0$  plus intense était nécessaire. Pour cela nous avons utilisé un spectromètre BRUCKER MSL 200 à impulsions et transformée de Fourier fonctionnant à  $H_0 = 4,698$  T. Pour ce champ la fréquence de Larmor du proton est accordée à  $\nu_0 = 200,130$  MHz et celle du fluor à  $\nu_0 = 188,312$  MHz.

Tous les échantillons étudiés ont été placés en tubes scellés sous l'atmosphère d'argon purifié de la boîte à gants.

**C H A P I T R E   I I**

**ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES HYDRURES  
TERNAIRES D'ALCALINS ET D'ALCALINO-TERREUX**



## II-1- LE SYSTEME KH-MgH<sub>2</sub>

### II-1-1- Introduction

En 1970 E.C. ASHBY et coll.(14) avaient montré que l'on peut préparer un hydrure de formule  $\text{KMgH}_3$  soit par hydrogénéolyse de  $\text{KMg}(\text{sec-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$  dans une solution de benzène en présence d'hydrogène, soit par élimination oléfine par chauffage de ce composé organique sous vide à  $80^\circ\text{C}$  dans une huile minérale.

Ces auteurs avaient indexé les raies de diffraction de cet hydrure par analogie avec le diffractogramme du fluorure analogue  $\text{KMgF}_3$  qui cristallise avec la structure perovskite de type cubique (15). Cependant l'une des raies ne pouvait être indexée avec cette symétrie cubique.

Par ailleurs le fait que le facteur de tolérance de Goldschmit calculé pour  $\text{KMgH}_3$  ( $t = 1,01$  ; à partir des rayons ioniques de la référence (16)) est voisin de 1 et l'existence des perovskites cubiques  $\text{BaLiH}_3$  ( $t = 1,00$ ) et  $\text{SrLiH}_3$  ( $t = 0,95$ ) (17) nous permet de supposer que  $\text{KMgH}_3$  est bien isotype de ces différentes phases. Le pic de diffraction supplémentaire qui ne peut être expliqué par la symétrie cubique de la perovskite pourrait, soit appartenir à un autre hydrure ternaire du système K-Mg-H, soit à un composé organique encore inconnu.

De plus les très nombreuses études réalisées pour différents systèmes fluorés  $\text{KF-MF}_2$  ont démontré

l'existence d'un grand nombre de perovskites  $KMF_3$  ( $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$ ) aussi bien que des phases  $K_2MF_4$  (type  $K_2NiF_4$ ) ou de fluorures  $K_3M'_2F_7$  ( $M' = Mn, Fe, Co, Ni$ ) (type  $Sr_3Ti_2O_7$ ) (18). Sur la base de ces différentes remarques nous avons entrepris une étude systématique du système  $KH-MgH_2$ .

### II-1-2- Préparation et caractérisation

Afin d'examiner la possibilité d'existence de différents hydrures ternaires, cinq rapports molaires ( $KH/MgH_2$ ) différents (tableau I) ont été successivement introduits dans le réacteur en acier inoxydable de la figure 3, puis ils ont été chauffés à  $400^\circ C$  sous 25 bar d'hydrogène pendant 2 jours.

Comme cela a été mentionné antérieurement, les analyses par diffraction X ont été réalisées après chaque réaction pour chacun des différents mélanges initiaux  $KH/MgH_2$ . Deux hydrures ternaires de couleur blanche ont été mis en évidence. Ils correspondent respectivement à la composition  $KMgH_3$  et  $K_2MgH_4$ . Des expériences complémentaires ont montré que ce sont les seuls hydrures ternaires à se former dans nos conditions expérimentales (tableau I). Toutes les autres compositions des matériaux de départ conduisent soit à un mélange de ces deux hydrures ternaires ou de l'un d'eux et de l'hydrure binaire adjacent.

L'existence bien connue de composés de structure type  $Sr_3Ti_2O_7$  intermédiaire entre la structure perovskite et le type  $K_2NiF_4$  (19), nous a conduit à rechercher l'existence éventuelle d'un composé  $K_3Mg_2H_7$  pour des conditions

| Rapport molaire des matériaux<br>de départ |                     | Phases obtenues<br>après réaction                   |
|--|---------------------|---|
|  | KH/MgH <sub>2</sub> |   |
| 3 / 1                                      |                     | K <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub> + KH                |
| 2 / 1                                      |                     | K <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub>                     |
| 3 / 2                                      |                     | K <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub> + KMgH <sub>3</sub> |
| 1 / 1                                      |                     | KMgH <sub>3</sub>                                   |
| 1 / 2                                      |                     | KMgH <sub>3</sub> + MgH <sub>2</sub>                |

Tableau I - Phases obtenues après réaction pour différents rapports molaires KH/MgH<sub>2</sub>.

expérimentales plus larges que celles que nous avons explorées. Pour cela deux types de mélanges de départ de même composition globale ont été étudiés : soit  $3KH-2MgH_2$ , soit  $K_2MgH_4-KMgH_3$ . Ils ont été chauffés de façon isotherme entre 250 et 600°C sous pression constante d'hydrogène (entre 20 et 50 bar) durant une période de 1 heure à 3 jours selon la température réactionnelle choisie. Aucun nouvel hydrure ternaire n'a pu être mis en évidence. Comme nous l'avons déjà signalé, seuls les hydrures  $KMgH_3$  et  $K_2MgH_4$  ont pu être observés et isolés.

### II-1-3- Etude des propriétés structurales

Les pics de diffraction du diffractogramme de  $KMgH_3$  ont été indexés par analogie avec ceux du composé fluoré  $KMgF_3$  qui présente une structure perovskite cubique (Fig.6). Le paramètre  $a = 4,023 \pm 0,001 \text{ \AA}$  de la maille, a été déterminé par la méthode des moindres carrés. Les valeurs des distances réticulaires observées et calculées ainsi que celles des intensités des pics de diffraction sont rassemblées et comparées au tableau II. La distance Mg-H dans  $KMgH_3$  (tableau III) est légèrement plus longue que celle obtenue dans l'hydrure de magnésium ( $1,95 \text{ \AA}$ ) (20). De façon surprenante, bien que la coordinence du potassium augmente de 6 dans KH à 12 dans  $KMgH_3$ , la distance K-H dans  $KMgH_3$  est très proche de celle trouvée dans KH ( $2,854 \text{ \AA}$ ) (5). Cette anomalie apparente peut être due à un relatif affaiblissement de la liaison Mg-H dans la perovskite par

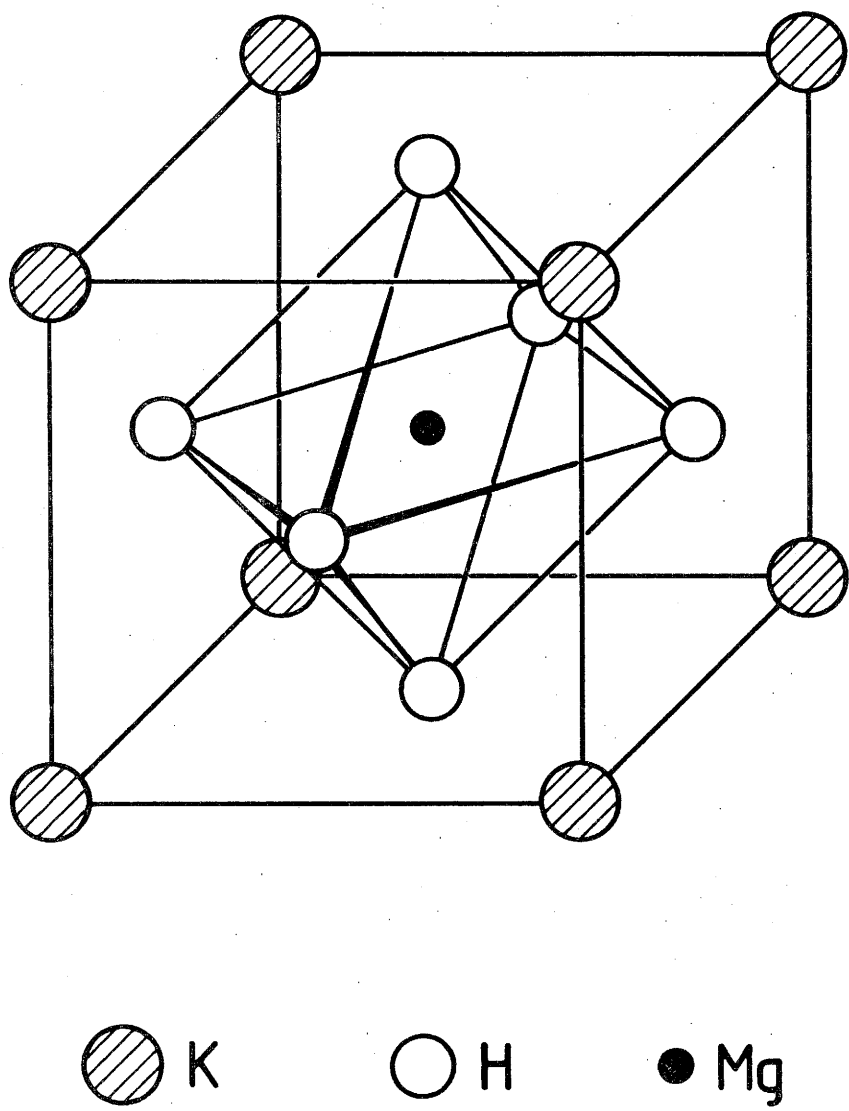


Fig.6 - Structure de  $\text{KMgH}_3$ .

| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 0 0 | 4,02              | 4,03              | 67                | 52                |
| 1 1 0 | 2,845             | 2,846             | 1000              | 1000              |
| 1 1 1 | 2,323             | 2,322             | 31                | 39                |
| 2 0 0 | 2,011             | 2,013             | 193               | 228               |
| 2 1 0 | 1,7991            | 1,7985            | 15                | 25                |
| 2 1 1 | 1,6423            | 1,6423            | 317               | 316               |
| 2 2 0 | 1,4223            | 1,4223            | 97                | 100               |
| 3 0 0 | 1,3410            | -                 | 6                 | -                 |
| 2 2 1 |                   |                   |                   |                   |
| 3 1 0 | 1,2721            | 1,2722            | 115               | 102               |

Tableau II - Données relatives au diffractogramme  
de  $\text{KMgH}_3$ .

| KMgH <sub>3</sub> |       | K <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub>   |       |
|-------------------|-------|-----------------------------------|-------|
|                   |       | K-1H <sub>I</sub>                 | 2,87* |
| K-H               | 2,845 | K-4H <sub>I</sub>                 | 2,86* |
|                   |       | K-4H <sub>II</sub>                | 2,831 |
| -----             |       |                                   |       |
|                   |       | Mg-2H <sub>I</sub>                | 1,98* |
| Mg-H              | 2,012 | Mg- 4H <sub>II</sub>              | 2,024 |
| -----             |       |                                   |       |
| K-Mg              | 3,484 | K-Mg                              | 3,480 |
| -----             |       |                                   |       |
|                   |       | H <sub>I</sub> -4H <sub>II</sub>  | 2,83* |
| H-H               | 2,845 | H <sub>II</sub> -4H <sub>II</sub> | 2,862 |

Tableau III - Distances interatomiques (Å) dans KMgH<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub> ((\* )calculées avec l'approximation  $z_2 \approx 1/2 - z_1$ ).

rapport à  $\text{MgH}_2$  compte tenu du caractère très électropositif du potassium et de la polarisabilité de l'ion  $\text{H}^-$ .

Le diffractogramme de  $\text{K}_2\text{MgH}_4$  a été indexé avec une maille quadratique correspondant à celle d'une structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  comme  $\text{K}_2\text{MgF}_4$  (Fig.7). Les paramètres sont  $a = 4,048 \pm 0,001 \text{ \AA}$  et  $c = 13,647 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Les coordonnées atomiques dans le groupe d'espace  $I 4/mmm$  sont respectivement :

|                 |         |                               |
|-----------------|---------|-------------------------------|
| K               | en (4e) | $0, 0, z_1 ; 0, 0, \bar{z}_1$ |
| Mg              | en (2a) | $0, 0, 0$                     |
| $\text{H}_I$    | en (4e) | $0, 0, z_2 ; 0, 0, \bar{z}_2$ |
| $\text{H}_{II}$ | en (4c) | $1/2, 0, 0 ; 0, 1/2, 0$       |

La coordonnée réduite du potassium ( $z_1$ ) a été calculée à partir des intensités mesurées sur un spectre de poudre en utilisant le programme d'affinement AFPOUD (21). Mais compte tenu du très faible facteur de diffusion atomique de l'hydrogène, il a été impossible de calculer sa position avec précision malgré l'utilisation de deux méthodes différentes. Dans la première procédure la présence de l'hydrogène a été négligée, dans la seconde la coordonnée réduite de sa position (4e) a été choisie égale à celle du fluor dans  $\text{K}_2\text{MgF}_4$ . Dans les deux cas la valeur de  $z_1 \approx 0,355$  a été obtenue pour la position du potassium.

Le tableau IV rassemble les données relatives à  $\text{K}_2\text{MgH}_4$ . Les intensités relatives des raies de diffraction X ont été calculées avec  $z_1 = 0,355$  et  $z_2 = 0,145$ . Cette



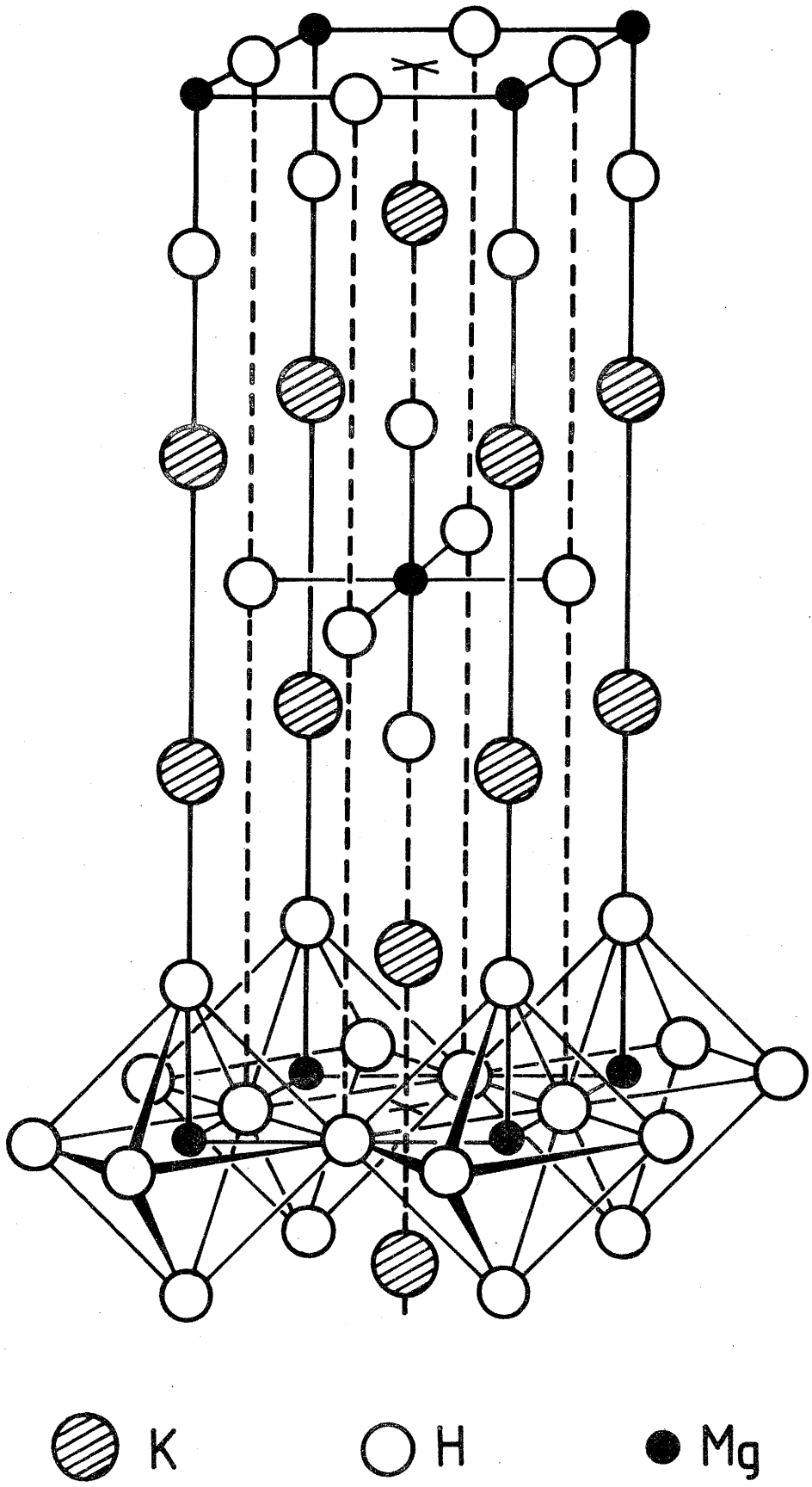


Fig.7 - Structure de  $K_2MgH_4$ .

| h k l  | $d_{cal.}$ | $d_{obs.}$ | $I_{cal.}$ | $I_{obs.}$ |
|--------|------------|------------|------------|------------|
| 0 0 2  | 6,82       | 6,86       | 12         | 19         |
| 1 0 1  | 3,881      | 3,897      | 118        | 124        |
| 0 0 4  | 3,412      | 3,416      | 84         | 90         |
| 1 0 3  | 3,024      | 3,024      | 1025       | 1000       |
| 1 1 0  | 2,862      | 2,866      | 533        | 567        |
| 1 1 2  | 2,640      | -          | 1          | -          |
| 0 0 6  | 2,275      | 2,277      |            |            |
| 1 0 5  | 2,263      | 2,267      | 149        | 150        |
| 1 1 4  | 2,193      | 2,196      | 99         | 99         |
| 2 0 0  | 2,024      | 2,025      | 189        | 198        |
| 2 0 2  | 1,9404     | -          | 2          | -          |
| 2 1 1  | 1,7946     | 1,7962     | 17         | 18         |
| 1 1 6  | 1,7807     | 1,7810     | 124        | 130        |
| 1 0 7  | 1,7565     | 1,7565     | 46         | 54         |
| 2 0 4  | 1,7406     | 1,7406     | 32         | 38         |
| 0 0 8  | 1,7059     | 1,6997     | 21         | 18         |
| 2 1 3  | 1,6819     | 1,6831     | 294        | 304        |
| 2 0 6  | 1,5120     | 1,5096     |            |            |
| 2 1 5  | 1,5086     | 1,5060     | 100        | 100        |
| 1 1 8  | 1,4654     | 1,4650     | 42         | 39         |
| 2 2 0  | 1,4311     | 1,4318     | 47         | 39         |
| 1 0 9  | 1,4200     | 1,4188     | 22         | 32         |
| 2 2 2  | 1,4007     | -          | <1         | -          |
| 0 0 10 | 1,3647     | -          | 4          | -          |
| 3 0 1  | 1,3428     | -          | 3          | -          |
| 2 1 7  | 1,3265     | 1,3250     | 30         | 26         |
| 2 2 4  | 1,3198     | -          | 10         | -          |
| 2 0 8  | 1,3044     | 1,3025     | 28         | 37         |
| 3 0 3  | 1,2935     | 1,2923     | 52         | 36         |
| 3 1 0  | 1,2800     | 1,2786     | 58         | 44         |

Tableau IV

Données relatives au diffractogramme de  $K_2MgH_4$ .

dernière valeur a été obtenue en utilisant l'approximation :  
 $z_2 \approx 1/2 - z_1 \approx 0,145$  (22) qui suppose des distances  
métal-hydrogène du même ordre de grandeur que celles  
trouvées dans  $\text{KMgH}_3$  (tableau III). Cette hypothèse est en  
bon accord avec le fait que les octaèdres  $[\text{MF}_6]$  sont très  
sensiblement identiques dans les perovskites  $\text{KMF}_3$  et dans  
les phases  $\text{K}_2\text{MF}_4$  correspondantes de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (23).

## II-2- Le système RbH-CaH<sub>2</sub>

### II-2-1- Introduction

Compte tenu de l'existence de la perovskite cubique  $\text{KMgH}_3$  et de l'hydrure  $\text{K}_2\text{MgH}_4$  de structure type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (24), l'étude du système  $\text{RbH-CaH}_2$  a été entreprise afin d'améliorer la connaissance des conditions de formation de telles structures pour les hydrures ioniques.

Malgré la valeur relativement faible du facteur de tolérance de Goldschmidt  $t = 0,92$  (calculé à partir des valeurs de la référence (16)), l'existence du fluorure  $\text{RbCaF}_3$  de structure perovskite cubique (25) et les valeurs voisines des rayons ioniques de  $\text{H}^-$  et  $\text{F}^-$  pouvaient laisser supposer la formation d'un hydrure ternaire  $\text{RbCaH}_3$ .

De plus le fait que des phases de type perovskite cubique et de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  aient été mises en évidence dans le système  $\text{RbF-CdF}_2$  (26) (le cadmium présentant par ailleurs un rayon ionique proche de celui du calcium) nous a conduit à étudier ce système.

### II-2-2- Préparation et caractérisation

Afin de déterminer l'existence éventuelle d'hydrures ternaires dans le système  $\text{RbH-CaH}_2$ , plusieurs expériences ont été réalisées pour cinq rapports molaires  $\text{RbH/CaH}_2$  (Tableau V).

| Rapport molaire<br>RbH/CaH <sub>2</sub> | Phases obtenues après<br>réaction (dans le cas de<br>la trempe du réacteur) |
|---|---|
| 3/1                                     | RbH + Rb <sub>2</sub> CaH <sub>4</sub>                                      |
| 2/1                                     | Rb <sub>2</sub> CaH <sub>4</sub>  |
| 3/2                                     | Rb <sub>2</sub> CaH <sub>4</sub> + RbCaH <sub>3</sub>                       |
| 1/1                                     | RbCaH <sub>3</sub>  |
| 1/2                                     | RbCaH <sub>3</sub> + CaH <sub>2</sub>                                       |

Tableau V - Phases obtenues après réaction pour différents rapports molaires RbH/CaH<sub>2</sub>.

Après divers essais les réactions ont été systématiquement effectuées sous pression d'hydrogène de 30 bar selon deux types de traitement thermique. Dans le premier cas la chauffe à 400°C pendant 2 jours était suivie d'un refroidissement lent, alors que dans le second processus le réacteur (Fig.3) subissait une trempe à l'eau après chauffe de 12 heures à 450°C.

L'analyse radiocristallographique après réaction a permis de mettre en évidence l'existence de deux hydrures ternaires :  $\text{RbCaH}_3$  et  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$ . Toutes les autres compositions des produits de départ ont conduit à des mélanges de phases, comme indiqué au Tableau V. Cependant, alors que  $\text{RbCaH}_3$  a pu être isolé quel que soit le traitement thermique effectué,  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$  n'a pu l'être que par trempe à l'eau du réacteur. En effet, lors du refroidissement lent, la composition  $2\text{RbH-CaH}_2$  conduit à une décomposition partielle en hydrures binaires. Ce résultat suggère naturellement que  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$  n'est stable qu'à haute température, propriété qui avait déjà été observée pour le fluorure isotype  $\text{Rb}_2\text{CdF}_4$  (26).

### II-2-3- Etude des propriétés structurales

Le spectre de diffraction X de  $\text{RbCaH}_3$  a été indexé par analogie avec celui de  $\text{RbCaF}_3$  (25) qui cristallise dans le système cubique avec la structure perovskite (Fig.6). Le paramètre  $a = 4,547 \pm 0,001 \text{ \AA}$  a été déterminé par la méthode des moindres carrés. Les valeurs calculées et observées des

distances réticulaires et des intensités des pics de diffraction sont rassemblées au Tableau VI. La distance interatomique Ca-H de  $2,274 \text{ \AA}$  dans  $\text{RbCaH}_3$  (Tableau VII) où le calcium est en site octaédrique est voisine de la plus courte des distances Ca-D (de  $2,240$  à  $2,632 \text{ \AA}$ ) déterminées dans  $\text{CaD}_2$  où le calcium occupe un site de coordinence 9 (27). La distance Rb-H ( $3,125 \text{ \AA}$ ) est plus longue dans la perovskite, où le rubidium est entouré de 12 atomes d'hydrogène que dans l'hydrure RbH (distance de  $3,025 \text{ \AA}$ ) où il occupe un site octaédrique (5).

Le spectre de diffraction X de  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$  a été indexé avec une maille quadratique correspondant à une structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (Fig.7). Les paramètres sont  $a = 4,507 \pm 0,001 \text{ \AA}$  et  $c = 14,863 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Les positions atomiques dans le groupe d'espace  $I4/mmm$  sont respectivement:

|                 |         |                                  |
|-----------------|---------|----------------------------------|
| Rb              | en (4e) | $0, 0, z_1$ et $0, 0, \bar{z}_1$ |
| Ca              | en (2a) | $0, 0, 0$                        |
| $\text{H}_I$    | en (4e) | $0, 0, z_2$ et $0, 0, \bar{z}_2$ |
| $\text{H}_{II}$ | en (4c) | $1/2, 0, 0$ et $0, 1/2, 0$       |

La coordonnée réduite du rubidium  $z_1 \approx 0,35$  a été calculée à partir des intensités de diffraction du spectre, par affinement à l'aide du programme AFPOUD (21). Les données correspondant au diffractogramme de poudre de  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$  sont rassemblées au Tableau VIII. Les intensités relatives des pics de diffraction ont été calculées avec  $z_1 = 0,35$  et  $z_2 = 0,15$ . Cette dernière valeur a été obtenue

| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 0 0 | 4,547             | 4,56              | 122               | 90                |
| 1 1 0 | 3,215             | 3,224             | 994               | 1000              |
| 1 1 1 | 2,625             | 2,626             | 55                | 47                |
| 2 0 0 | 2,2736            | 2,2760            | 197               | 199               |
| 2 1 0 | 2,0336            | 2,0334            | 60                | 42                |
| 2 1 1 | 1,8564            | 1,8560            | 365               | 373               |
| 2 2 0 | 1,6077            | 1,6073            | 113               | 97                |
| 3 0 0 |                   |                   |                   |                   |
| 2 2 1 | 1,5157            | 1,5149            | 30                | 11                |
| 3 1 0 | 1,4379            | 1,4373            | 142               | 128               |

Tableau VI - Données relatives au diffractogramme de RbCaH<sub>3</sub>.



| RbCaH <sub>3</sub> |       | Rb <sub>2</sub> CaH <sub>4</sub>  |        |
|--------------------|-------|-----------------------------------|--------|
|                    |       | Rb-1H <sub>I</sub>                | 2,973* |
| Rb-12H             | 3,215 | -4H <sub>I</sub>                  | 3,187* |
|                    |       | -4H <sub>II</sub>                 | 3,170  |
| -----              |       |                                   |        |
|                    |       | Ca-2H <sub>I</sub>                | 2,229* |
| Ca-6H              | 2,274 |                                   |        |
|                    |       | -4H <sub>II</sub>                 | 2,254  |
| -----              |       |                                   |        |
| Rb-8Ca             | 3,938 | Rb-4Ca                            | 3,889  |
| -----              |       |                                   |        |
|                    |       | H <sub>I</sub> -4H <sub>II</sub>  | 3,170* |
| H-8H               | 3,215 |                                   |        |
|                    |       | H <sub>II</sub> -4H <sub>II</sub> | 3,187  |

Tableau VII - Distances interatomiques (Å) dans RbCaH<sub>3</sub> et dans Rb<sub>2</sub>CaH<sub>4</sub> ((\* ) calculées avec l'approximation,  $z_2 \approx 1/2 - z_1$ ).

| h k l  | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 0 2  | 7,43              | -                 | 1                 | -                 |
| 1 0 1  | 4,313             | 4,32              | 138               | 100               |
| 0 0 4  | 3,716             | 3,717             | 71                | 64                |
| 1 0 3  | 3,334             | 3,333             | 992               | 1000              |
| 1 1 0  | 3,187             | 3,188             | 494               | 485               |
| 1 1 2  | 2,929             | -                 | 3                 | -                 |
| 1 0 5  | 2,4815            | 2,4813            | 111               | 118               |
| 0 0 6  | 2,4772            | 2,4766            |                   |                   |
| 1 1 4  | 2,4191            | 2,4199            | 98                | 157               |
| 2 0 0  | 2,2536            | 2,2537            | 188               | 201               |
| 2 0 2  | 2,1566            | -                 | < 1               | -                 |
| 2 1 1  | 1,9974            | 1,9960            | 33                | 27                |
| 1 1 6  | 1,9559            | 1,9556            | 161               | 158               |
| 2 0 4  | 1,9269            | 1,9267            | 106               | 105               |
| 1 0 7  | 1,9209            | 1,9213            |                   |                   |
| 2 1 3  | 1,8671            | 1,8660            | 356               | 351               |
| 0 0 8  | 1,8579            | 1,8528            |                   |                   |
| 2 1 5  | 1,6683            | 1,6684            | 105               | 113               |
| 2 0 6  | 1,6670            | 1,6662            |                   |                   |
| 1 1 8  | 1,6051            | 1,6063            | 22                | 28                |
| 2 2 0  | 1,5935            | 1,5951            | 56                | 51                |
| 2 2 2  | 1,5581            | -                 | < 1               | -                 |
| 1 0 9  | 1,5507            | 1,5511            | 44                | 37                |
| 3 0 1  | 1,4948            | -                 | 6                 | -                 |
| 0 0 10 | 1,4863            | -                 | 7                 | -                 |
| 2 2 4  | 1,4645            | 1,4648            | 66                | 47                |
| 2 1 7  | 1,4619            | 1,4623            |                   |                   |
| 3 0 3  | 1,4377            | 1,4361            | 82                | 62                |
| 2 0 8  | 1,4336            | 1,4349            |                   |                   |
| 3 1 0  | 1,4253            | 1,4250            | 71                | 44                |

Tableau VIII

Données relatives au diffractogramme de  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$

en utilisant l'approximation  $z_2 \approx 1/2 - z_1$ , qui avait aussi été employée pour déterminer la coordonnée réduite de l'hydrogène en position (4e) dans  $K_2MgH_4$  (24).

## II-3- LE SYSTEME CsH-CaH<sub>2</sub>

### II-3-1- Introduction

L'investigation des systèmes AH-MH<sub>2</sub> (A = alcalin, M = alcalino-terreux) a été entreprise dans le but de mettre en évidence des phases de type perovskite. La proximité de la taille des ions H<sup>-</sup> et F<sup>-</sup> et l'existence de CsCaF<sub>3</sub> de type perovskite (25) nous a conduit tout naturellement à étudier le système CsH-CaH<sub>2</sub>. Si de nombreux fluorures AMF<sub>3</sub> ont une structure perovskite (18) seuls quelques hydrures tels que SrLiH<sub>3</sub>, EuLiH<sub>3</sub>, BaLiH<sub>3</sub> et KMgH<sub>3</sub> (17,14) sont connus pour avoir des structures de type perovskite ou dérivés.

### II-3-2- Préparation et caractérisation

Afin de faire une étude systématique du système CsH-CaH<sub>2</sub> plusieurs préparations ont été effectuées pour des mélanges correspondant à différentes proportions de CsH et de CaH<sub>2</sub>. Chaque composition étudiée est placée dans le réacteur en acier inoxydable (Fig.3) et chauffée pendant 3 jours à 350°C sous une pression d'hydrogène de 10 bar. Ces conditions expérimentales ont été choisies selon les méthodes décrites au paragraphe 1-1-c du chapitre I. Après réaction le réacteur subit une trempe à l'eau.

Le seul hydrure ternaire isolé dans ce système a la composition CsCaH<sub>3</sub>. Il est de couleur blanc ivoire. Toutes les autres compositions étudiées conduisent à un

mélange de  $\text{CsCaH}_3$  avec  $\text{CsH}$  ou  $\text{CaH}_2$  (Tableau IX).

La possibilité d'une transformation polymorphique n'a pas été exclue. L'influence de la pression d'hydrogène sur la transformation de  $\text{CsCaH}_3$  a été envisagée à  $350^\circ\text{C}$  pendant 3 jours pour des pressions variant de 1,7 à 60 bar. Aucune transformation allotropique n'a été mise en évidence dans ces conditions expérimentales. A  $350^\circ\text{C}$   $\text{CsCaH}_3$  n'existe que pour des pressions d'hydrogène supérieures à 3 bar. Sous 10 bar de pression d'hydrogène, si la température dépasse  $440^\circ\text{C}$ ,  $\text{CsCaH}_3$  est décomposé en  $\text{CsH}$  et  $\text{CaH}_2$  après trempe à l'eau du réacteur. Quelles que soient les conditions expérimentales aucune modification structurale n'a été observée.

### II-3-3- Etude des propriétés structurales

Le spectre de diffraction X de  $\text{CsCaH}_3$  a été indexé dans le système orthorhombique. Le meilleur résultat obtenu avec le programme DICVOL (28) correspondrait aux paramètres de réseau suivant :  $a = 6,030 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,519 \pm 0,001 \text{ \AA}$  et  $c = 8,118 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . L'indexation du spectre et les intensités observées ont été rassemblées dans le tableau X. La densité calculée pour  $n = 4$  était  $d_{\text{cal.}} = 3,66 \text{ g/cm}^3$ , la valeur expérimentale était de  $3,25 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ . L'erreur relative  $|d_{\text{exp.}} - d_{\text{cal.}}| \times 100/d_{\text{exp.}}$  est d'environ  $12 \pm 2 \%$  alors qu'elle était respectivement de 12 % et de 26 % pour les mesures effectuées sur  $\text{CaH}_2$  et  $\text{CsH}$  (4). La relativement basse valeur mesurée pour  $d_{\text{exp.}}$  de  $\text{CsCaH}_3$  peut être

| Rapport molaire<br>$\text{CsH}/\text{CaH}_2$ | Phases obtenues<br>après réaction |
|--|-----------------------------------|
| 3/1  | $\text{CsH} + \text{CsCaH}_3$     |
| 2/1  | $\text{CsH} + \text{CsCaH}_3$     |
| 1/1  | $\text{CsCaH}_3$                  |
| 1/2  | $\text{CsCaH}_3 + \text{CaH}_2$   |
| 1/3  | $\text{CsCaH}_3 + \text{CaH}_2$   |

Tableau IX

Phases obtenues après réaction pour différents rapports molaire  $\text{CsH}/\text{CaH}_2$ .

| h k l | $d_{cal.}$ | $d_{obs.}$ | $I_{obs.}$ |
|-------|------------|------------|------------|
| 1 1 0 | 4,427      | 4,423      | m          |
| 1 1 1 | 3,887      | 3,889      | f          |
| 0 1 2 | 3,446      | 3,445      | TF         |
| 0 2 0 | 3,260      | 3,263      | F          |
| 2 1 1 | 2,593      | 2,595      | f          |
| 0 1 3 | 2,499      | 2,498      | f          |
| 1 1 3 | 2,309      | 2,305      | m          |
| 1 3 0 | 2,044      | 2,045      | tf         |
| 0 0 4 | 2,030      | 2,031      | f          |
| 3 0 0 | 2,010      | 2,005      | tf         |
| 1 3 1 | 1,983      | 1,983      | tf         |
| 0 3 2 | 1,916      | 1,916      | m          |
| 0 2 4 | 1,7229     | 1,7232     | tf         |
| 2 3 1 | 1,7228     |            |            |
| 3 2 1 | 1,6742     | 1,6713     | ttf        |
| 0 4 0 | 1,6299     | 1,6298     | tf         |
| 2 3 2 | 1,6170     | 1,6189     | ttf        |
| 0 4 2 | 1,5125     | 1,5109     | tf         |
| 3 3 0 | 1,4756     | 1,4727     | ttf        |
| 0 2 5 | 1,4533     | 1,4575     | ttf        |

Tableau X

Données relatives au diffractogramme  
de  $CsCaH_3$

principalement due à l'utilisation d'huile de silicone contenant des traces d'eau.

L'existence de la phase cubique  $\text{CsCaF}_3$  ( $a = 4,522 \text{ \AA}$  (25)) de type perovskite pouvait laisser prévoir que  $\text{CsCaH}_3$  aurait le même type structural. L'examen du spectre de diffraction X et sa comparaison avec celui de  $\text{CsCaF}_3$  fait apparaître que  $\text{CsCaH}_3$  n'a pas la symétrie cubique. Le spectre a pu être indexé avec des paramètres qui correspondent à une maille orthorhombique qui s'apparente à celle du type structural  $\text{GdFeO}_3$ . La maille orthorhombique de  $\text{GdFeO}_3$  correspond à une distorsion de la maille perovskite (Fig.8). La maille simple de symétrie monoclinique que l'on peut dériver de cette maille multiple orthorhombique aurait des paramètres que l'on peut calculer géométriquement :

$$a_M = c_M = \left[ \left( \frac{a_0}{2} \right)^2 + \left( \frac{b_0}{2} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad b_M = \frac{c_0}{2}$$

$$\beta = \sin^{-1} \left( \frac{2a_0b_0}{a_0^2 + b_0^2} \right)$$

Les valeurs calculées pour  $\text{CsCaH}_3$  seraient

$a_M = c_M = 4,44 \text{ \AA}$ ,  $b_M = 4,06 \text{ \AA}$  et  $\beta = 85,53^\circ$ . La maille distordue est proche d'une maille cubique hypothétique dont le paramètre serait  $a_c = 4,48 \text{ \AA}$ , calculé avec la plus courte distance Ca-D ( $2,24 \text{ \AA}$ ) trouvée dans  $\text{CaD}_2$  (27).

Ce résultat bien qu'admissible soulève des questions quand on analyse nos résultats antérieurs et ceux obtenus sur les fluorures.  $\text{RbCaH}_3$  décrit précédemment (paragraphe 2 du chapitre II) a le type structural perovskite



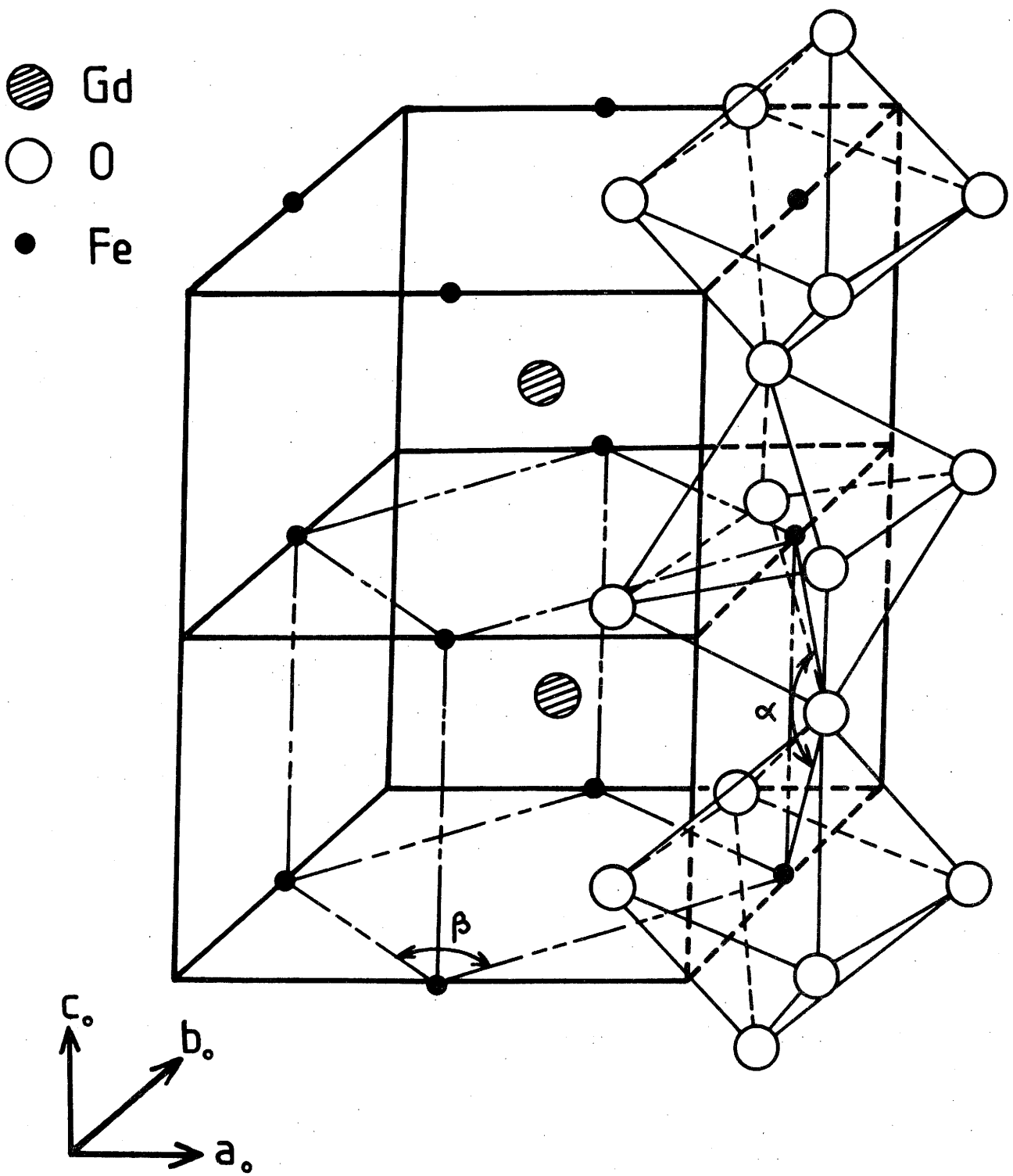


Fig.8 - Structure de GdFeO<sub>3</sub>

de symétrie cubique. Le facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t = (r_A + r_X)/\sqrt{2}(r_B + r_X)$  pour  $ABX_3$  (18)) de  $RbCaH_3$  est naturellement plus faible que celui de  $CsCaH_3$  (0,92 pour  $RbCaH_3$  et 0,97 pour  $CsCaH_3$ , à partir des valeurs des rayons de (16)).

Si l'on analyse les résultats sur les fluorures  $ABF_3$  on constate que si le facteur de tolérance  $t$  est compris dans le domaine  $0,76 \leq t \leq 1,13$ , une structure perovskite ou dérivée peut exister. La distorsion orthorhombique  $GdFeO_3$  n'apparaît que pour des facteurs  $t$  compris dans le domaine  $0,76 \leq t \leq 0,88$ . Les fluorures de type perovskite cubique n'existent que pour  $0,88 \leq t \leq 1,00$ . Si  $t > 1,00$  les fluorures  $ABF_3$  ont une structure de symétrie hexagonale.

A partir de ces deux constatations la symétrie cubique pour  $RbCaH_3$  et l'évolution du facteur  $t$  dans les fluorures, il n'est pas possible d'expliquer le résultat obtenu pour  $CsCaH_3$ . Les essais infructueux pour essayer d'indexer  $CsCaH_3$  dans un autre système cristallin et les résultats d'analyse chimique (Service central d'analyse du CNRS de Vernaison,  $Cs/Ca = 0,95$ ) confirmant la composition  $CsCaH_3$ , ne nous permettent pas d'émettre une hypothèse satisfaisante pour interpréter correctement ce résultat.

## II-4- LES SYSTEMES AH-MgH<sub>2</sub> (A = Rb,Cs)

### II-4-1- Introduction

Différents des autres systèmes d'hydrures ternaires d'alcalins et d'alcalino-terreux étudiés précédemment, ceux de césium (et rubidium)-magnésium présentent un facteur de tolérance de Goldschmidt plus grand que 1 ; il est de 1,11 pour Cs-Mg-H et 1,05 pour Rb-Mg-H (les valeurs des rayons ont été extraites de (16)).

Comme il a été précédemment signalé (voir au paragraphe 3-3 du chapitre II) les fluorures ABF<sub>3</sub> qui ont un facteur de tolérance supérieur à 1 ont une variété de symétrie hexagonale. Certains systèmes fluorés présentent aussi des composés pour différentes valeurs du rapport A/B. Par exemple dans le système CsF-NiF<sub>2</sub> en plus de CsNiF<sub>3</sub>, trois autres composés intermédiaires ont été mis en évidence : Cs<sub>6</sub>Ni<sub>5</sub>F<sub>16</sub>, Cs<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>F<sub>10</sub> et Cs<sub>7</sub>Ni<sub>4</sub>F<sub>15</sub> (29).

Dans les systèmes des hydrures ternaires de césium (et rubidium)-magnésium, on peut penser que le caractère covalent de la liaison sera vraisemblablement prédominant. Il sera dû à la présence d'ions alcalins lourds et fortement électropositifs.

Pour ces différentes raisons une étude systématique des systèmes AH-MgH<sub>2</sub> (A = Rb,Cs) a été entreprise.

## II-4-2- Préparation et caractérisation

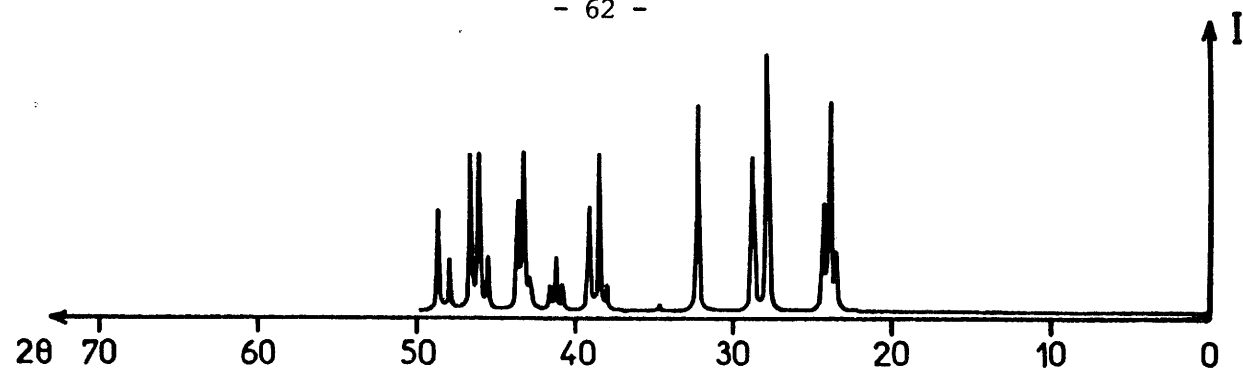
La synthèse des hydrures ternaires  $A_3MgH_5$ ,  $A_2MgH_4$  et  $Rb_4Mg_3H_{10}$  (A = Rb, Cs) a été effectuée à partir des mélanges stoechiométriques de AH et  $MgH_2$  correspondant pressés sous forme de pastilles. Le réacteur en acier inoxydable (Fig.3) a été chauffé à 400°C sous 30 bar de pression d'hydrogène pendant deux jours. Après réaction, le réacteur subit une trempe à l'eau.

## II-4-3- Etude des propriétés structurales

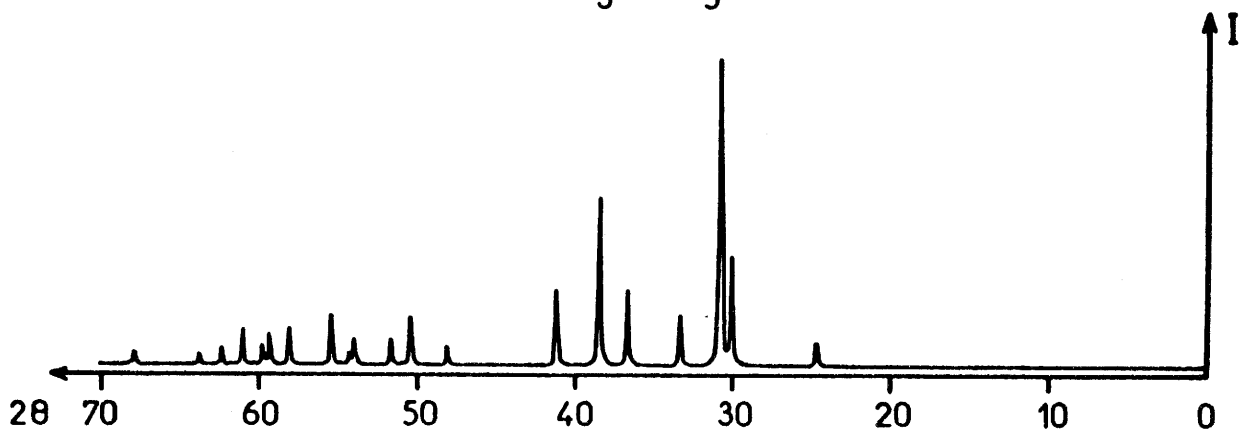
### a) $A_3MgH_5$ de type $Sr_3SiO_5$ (A = Rb, Cs)

Les spectres de diffraction X des composés  $Cs_3MgH_5$  et  $Rb_3MgH_5$  comportent une très grande analogie. En utilisant le programme d'indexation DICVOL (28) nous avons pu les indexer dans le système quadratique. Les paramètres obtenus sont : pour  $Cs_3MgH_5$   $a = 8,424 \pm 0,002 \text{ \AA}$  et  $c = 12,728 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et pour  $Rb_3MgH_5$   $a = 8,051 \pm 0,002 \text{ \AA}$  et  $c = 12,348 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

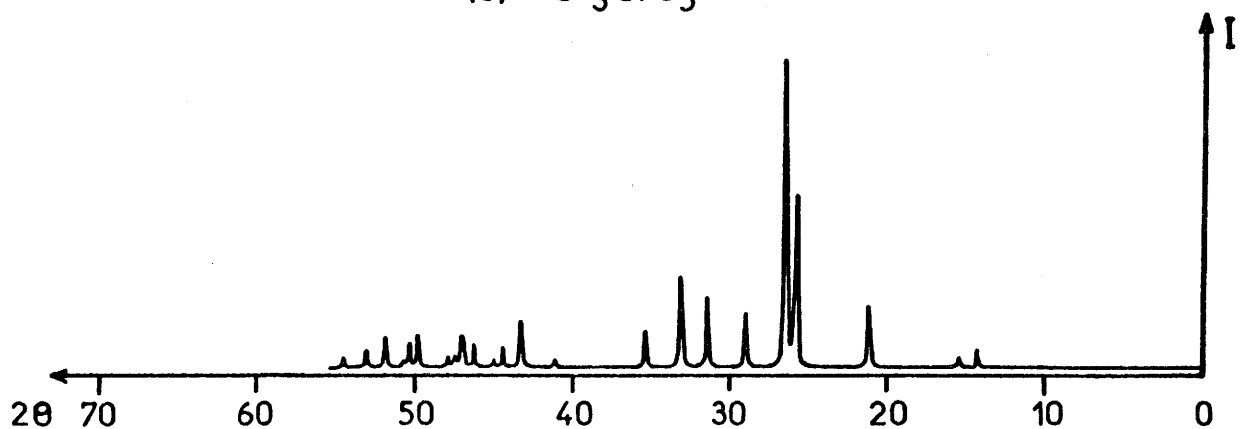
L'indexation des raies de  $Cs_3MgH_5$  et de  $Rb_3MgH_5$  et l'allure générale des spectres (Fig.9) montrent la forte analogie avec ceux de  $Cs_3CoCl_5$  (30) et de  $Sr_3SiO_5$  (31). Les structures de  $Cs_3CoCl_5$  et de  $Sr_3SiO_5$  décrites antérieurement (32) sont en fait très voisines. La structure cristalline de



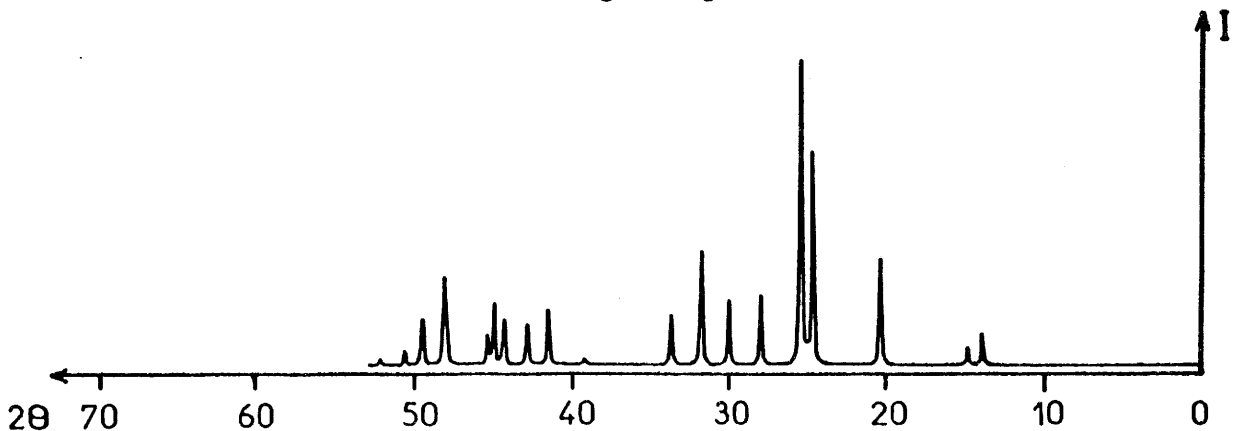
(d)  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$



(c)  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$



(b)  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$



(a)  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$

Fig.9 - Spectres de diffraction X de  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$  (a),  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$  (b),  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  (c) et  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  (d).

$\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  a été décrite dans le groupe d'espace  $I4/mcm$ . Elle est constituée essentiellement d'unité de tétraèdres  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  déformés. La structure de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  dérive de celle de  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  par une légère distorsion du réseau qui n'est plus de mode centré. Le groupe d'espace de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  est  $P4/ncc$ . La proximité des positions des atomes de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  de celles correspondant à un réseau centré implique des intensités diffractées par les plans  $(hkl)$  avec  $h+k+l = 2n + 1$  très faibles, voire quasi nulles.

En vue de préciser le type structural de  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$  et de  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$ , les intensités observées des raies des spectres de diffraction X ont été comparées aux intensités calculées pour les deux types structuraux  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  et  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ . Le programme AFPOUD (21) a été utilisé. Aussi bien pour  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$  que pour  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$  le meilleur accord était obtenu en prenant comme modèle structural celui de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$ . Les tableaux XI et XII rassemblent les données cristallographiques relatives à  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$  et  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$ .

La figure 10 représente la structure de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  vue selon l'axe c. Sont visualisés sur cette représentation les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{2-}$ . La coordinence du strontium est sensiblement octaédrique (31). Il n'est pas envisageable d'affiner les structures des deux hydrures à partir des

| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 0 2 | 6,36              | 6,41              | 99                | 102               |
| 1 1 0 | 5,96              | 6,00              | 56                | 60                |
| 1 1 2 | 4,349             | 4,360             | 302               | 345               |
| 2 1 1 | 3,612             | 3,608             | 565               | 686               |
| 2 0 2 | 3,512             | 3,510             | 961               | 1000              |
| 0 0 4 | 3,182             | 3,193             | 285               | 230               |
| 2 2 0 | 2,978             | 2,982             | 216               | 216               |
| 2 1 3 | 2,817             | 2,820             | 301               | 377               |
| 3 1 0 | 2,664             | 2,665             | 175               | 166               |
| 2 3 1 | 2,298             | 2,299             | 22                | 17                |
| 2 2 4 | 2,174             | 2,177             | 174               | 177               |
| 2 1 5 | 2,109             | 2,112             | 144               | 134               |
| 4 0 0 | 2,106             |                   |                   |                   |
| 3 1 4 | 2,043             | 2,046             | 150               | 142               |
| 4 1 1 | 2,017             | 2,018             | 201               | 195               |
| 1 1 6 | 1,9984            | 2,0017            | 36                | 88                |
| 3 3 2 | 1,8954            | 1,8962            | 318               | 367               |
| 0 2 6 | 1,8946            | 1,8936            |                   |                   |
| 4 1 3 | 1,8408            | 1,8414            | 147               | 149               |
| 4 2 2 | 1,8062            | 1,8045            | 49                | 42                |
| 4 0 4 | 1,7562            | 1,7555            | 21                | 16                |
| 2 1 7 | 1,6375            | 1,6375            | 53                | 34                |
| 4 2 4 | 1,6209            | 1,6208            | 48                | 43                |
| 5 1 2 | 1,5991            | 1,5996            | 151               | 151               |
| 4 1 5 | 1,5934            | 1,5935            |                   |                   |
| 4 0 6 | 1,4946            | 1,4940            | 18                | 10                |
| 3 3 6 | 1,4496            | 1,4487            | 121               | 110               |
| 3 5 0 | 1,4447            | 1,4443            |                   |                   |

Tableau XI - Données relatives au diffractogramme de Cs<sub>3</sub>MgH<sub>5</sub>.

| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 0 2 | 6,17              | 6,21              | 69                | 55                |
| 1 1 0 | 5,69              | 5,72              | 39                | 31                |
| 1 1 2 | 4,185             | 4,196             | 182               | 209               |
| 2 1 1 | 3,457             | 3,453             | 414               | 554               |
| 2 0 2 | 3,372             | 3,370             | 880               | 1000              |
| 0 0 4 | 3,087             | 3,086             | 241               | 186               |
| 2 2 0 | 2,847             | 2,848             | 217               | 236               |
| 2 1 3 | 2,710             | 2,710             | 248               | 303               |
| 3 1 0 | 2,546             | 2,544             | 119               | 117               |
| 2 3 1 | 2,197             | 2,197             | 24                | 25                |
| 2 2 4 | 2,093             | 2,093             | 152               | 157               |
| 2 1 5 | 2,037             | 2,039             | 92                | 66                |
| 4 0 0 | 2,013             | 2,014             | 24                | 24                |
| 3 1 4 | 1,9641            | 1,9630            | 80                | 78                |
| 1 1 6 | 1,9354            | 1,9360            |                   |                   |
| 4 1 1 | 1,9287            | 1,9310            | 172               | 162               |
| 4 0 2 | 1,9137            | 1,9160            | 31                | 34                |
| 3 3 0 | 1,8977            | 1,9000            | 11                | 33                |
| 0 2 6 | 1,8324            | 1,8311            | 121               | 104               |
| 3 3 2 | 1,8139            | 1,8134            | 102               | 80                |
| 2 4 0 | 1,8003            | 1,8004            | 30                | 22                |
| 4 1 3 | 1,7642            | 1,7634            | 122               | 104               |
| 4 2 2 | 1,7283            | 1,7269            | 55                | 61                |
| 4 0 4 | 1,6860            | 1,6851            | 24                | 30                |
| 2 1 7 | 1,5841            | 1,5833            | 38                | 28                |

Tableau XII - Données relatives au diffractogramme de  $Rb_3MgH_5$ .



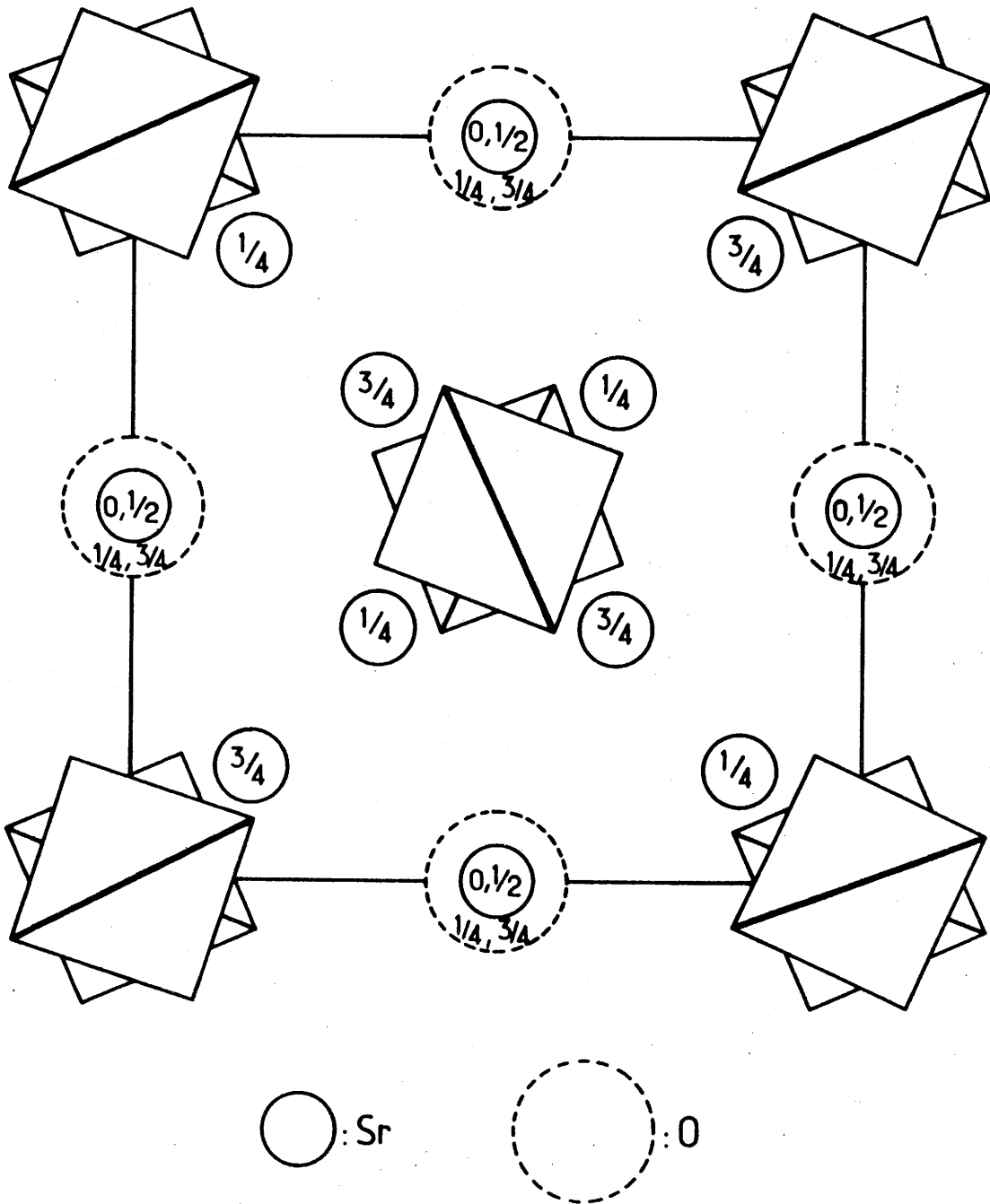


Fig.10 - Structure de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  vue selon l'axe  $c$  (31).

spectres de poudres. La faible valeur du facteur de forme de l'hydrogène ne permet pas de déterminer en effet sa position avec suffisamment de précision. Seule l'isotypie des spectres X de  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$  et de  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$  avec celui de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  peut être affirmée par cette méthode. Pour une détermination structurale plus fine, l'utilisation de la diffraction neutronique s'avère indispensable.

Dans l'hydrure de magnésium  $\text{MgH}_2$  et les hydrures ternaires,  $\text{KMgH}_3$  et  $\text{K}_2\text{MgH}_4$  que nous avons étudiés précédemment au paragraphe 1 du chapitre II, le magnésium avait toujours une coordinence octaédrique avec l'hydrogène. La présence d'ions alcalins fortement électropositif conduit à des composés possédant un caractère plus covalent, d'où la formation observée de tétraèdres  $[\text{MgH}_4]^{2-}$ .

Si les coordinences octaédriques et tétraédriques du magnésium sont bien connues pour les oxydes, ce sont à notre connaissance les premiers hydrures de magnésium constitués par des tétraèdres  $[\text{MgH}_4]^{2-}$ .

b)  $A_2MgH_4$  de type  $K_2SO_4\beta$  (A = Rb, Cs)

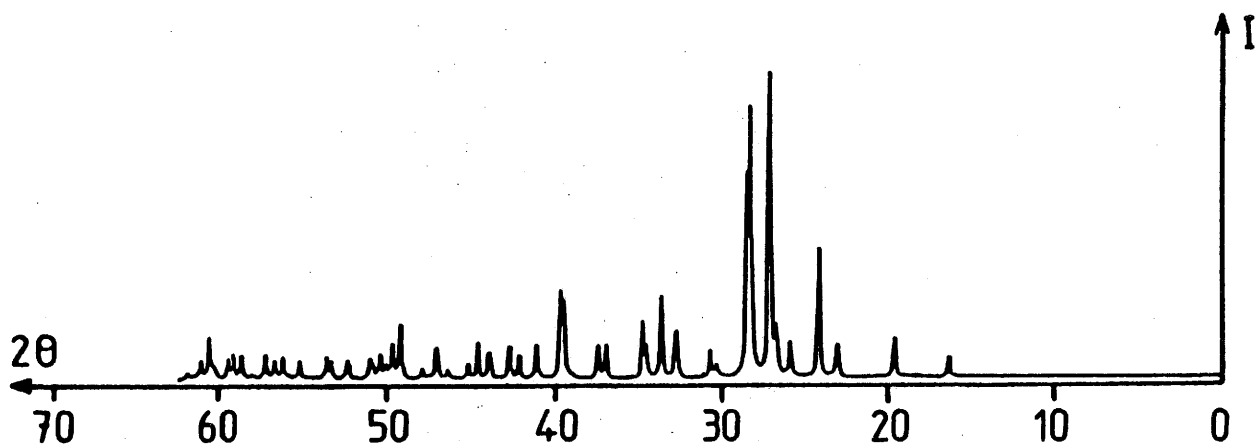
La forte analogie des spectres de diffraction X de  $Cs_2MgH_4$  et de  $Rb_2MgH_4$  (Fig.11) suggère qu'ils ont une structure similaire. Pour indexer les spectres X de poudre, le programme d'essais et d'erreurs DICVOL a été utilisé (28). Les valeurs observées de  $1/d^2$  ont été comparées à celles calculées. Le meilleur accord a été obtenu pour une indexation dans le système orthorhombique. Entre le composé au césium et celui au rubidium, une légère variation dans les paramètres cristallographiques a été observée. Elle est due à la différence de taille de ces deux éléments alcalins. Les paramètres obtenus après affinement par une méthode des moindres carrés sont :

$$\begin{aligned} \text{pour } Cs_2MgH_4 \quad a &= 8,627 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad b = 11,662 \pm 0,003 \text{ \AA} \text{ et} \\ c &= 6,654 \pm 0,002 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

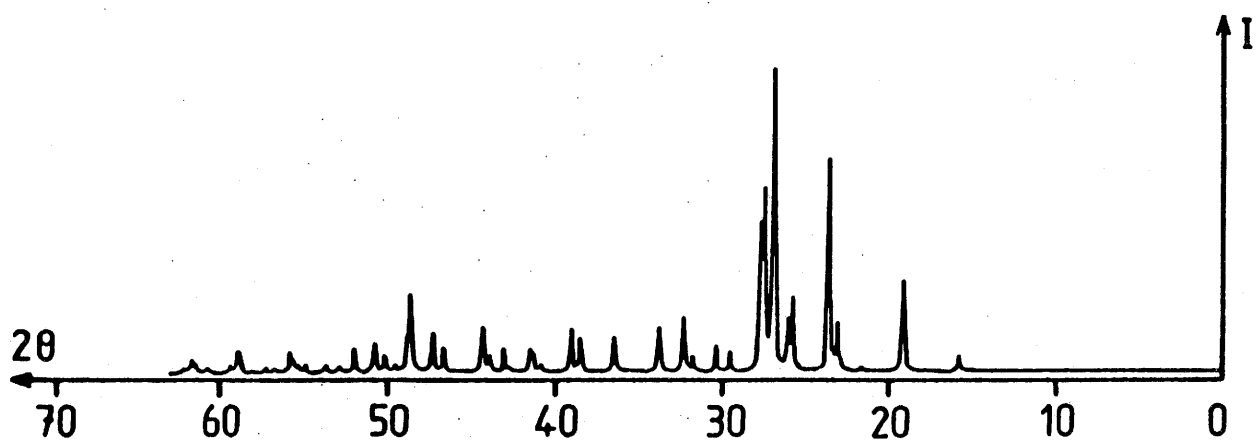
$$\begin{aligned} \text{pour } Rb_2MgH_4 \quad a &= 8,168 \pm 0,002 \text{ \AA}, \quad b = 11,275 \pm 0,003 \text{ \AA} \text{ et} \\ c &= 6,404 \pm 0,002 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Les paramètres de maille et l'indexation des spectres de  $Cs_2MgH_4$  et de  $Rb_2MgH_4$  suggèrent qu'ils ont le type structural  $K_2SO_4\beta$ . La figure 11 permet de comparer les spectres de diffraction avec celui de la phase isotype  $Cs_2SO_4\beta$ .

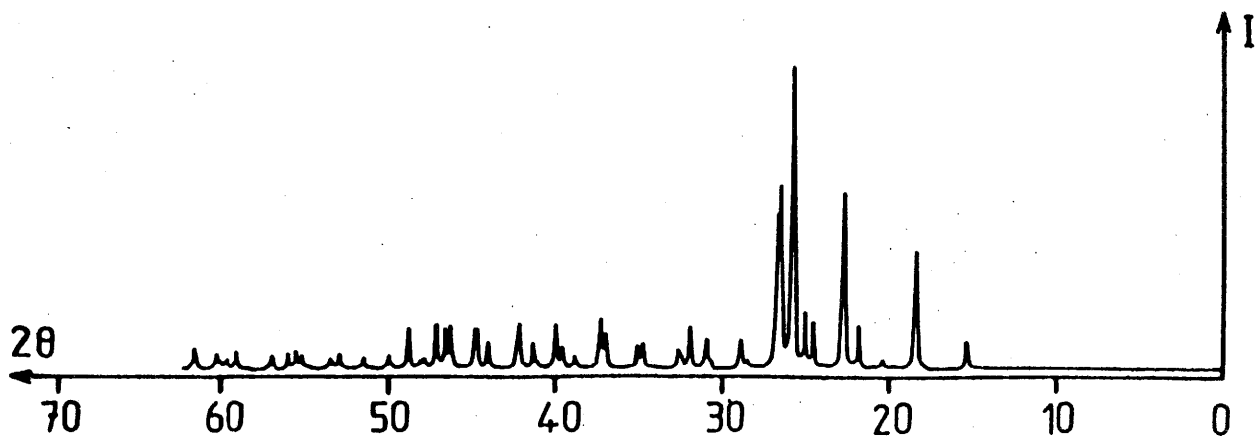
Cependant, bien que des phases comme  $Ba_2GeO_4$  (ou  $Sr_2GeO_4$ ) aient des paramètres de maille proches de ceux de



(c)  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \beta$



(b)  $\text{Rb}_2\text{MgH}_4$



(a)  $\text{Cs}_2\text{MgH}_4$

Fig.11 - Spectres de diffraction X de  $\text{Cs}_2\text{MgH}_4$  (a),  $\text{Rb}_2\text{MgH}_4$  (b) et  $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \beta$  (c).

$K_2SO_4\beta$  elles ont en fait une structure de type olivine (33). Par exemple les paramètres de  $Ba_2GeO_4$  sont :  
 $a = 10,33 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,74 \text{ \AA}$  et  $c = 5,88 \text{ \AA}$ . Par conséquent ces deux types structuraux ont beaucoup de similitudes. La symétrie cristalline et le groupe d'espace sont identiques. Le tableau XIII rassemble les données cristallographiques de  $Fe_2SiO_4$  et de  $K_2SO_4\beta$  qui ont respectivement le type structural olivine et  $K_2SO_4\beta$ .

Dans le réseau olivine de  $Fe_2SiO_4$  (34), les tétraèdres  $[SiO_4]$  mettent en commun des arêtes et des sommets avec les octaèdres  $[FeO_6]$ . Les atomes d'oxygène sont arrangés selon l'axe  $c$  suivant un empilement hexagonal compact légèrement distordu. Par contre la structure  $K_2SO_4\beta$  (35) contient des tétraèdres  $[SO_4]$  isolés. La cohésion de la structure est assurée par les cations  $K^+$  qui occupent deux positions cristallographiques différentes : la coordinence du potassium avec l'oxygène est soit neuf, soit dix. L'arrangement anionique est très différent de celui du type structural olivine car il ne forme aucun empilement compact. La figure 12 représente les projections structurales de  $K_2SO_4\beta$  sur le plan (100) et de  $Fe_2SiO_4$  sur le plan (001). Dans la projection de  $Fe_2SiO_4$  on peut remarquer l'empilement hexagonal compact des atomes d'oxygène.

Pour clarifier le type structural de  $Cs_2MgH_4$  et de  $Rb_2MgH_4$ , les intensités observées des raies de diffraction X ont été comparées aux intensités calculées pour les deux types structuraux. Le programme d'affinement AFPOUD (21) a été utilisé. Pour les deux hydrures le meilleur accord a été

|                               | $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ (34)   | $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ (35)  |
|-------------------------------|--|--|
| Structure                     | type olivine   | $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$   |
| Groupe d'espace               | Orthorhombique<br>Pnma   | Orthorhombique<br>Pnam   |
| Paramètres<br>de la<br>maille | $a = 10,485 \text{ \AA}$<br>$b = 6,093 \text{ \AA}$<br>$c = 4,820 \text{ \AA}$ | $a = 7,485 \text{ \AA}$<br>$b = 10,067 \text{ \AA}$<br>$c = 5,726 \text{ \AA}$ |

Tableau XIII - Données structurales de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  et de  $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ .

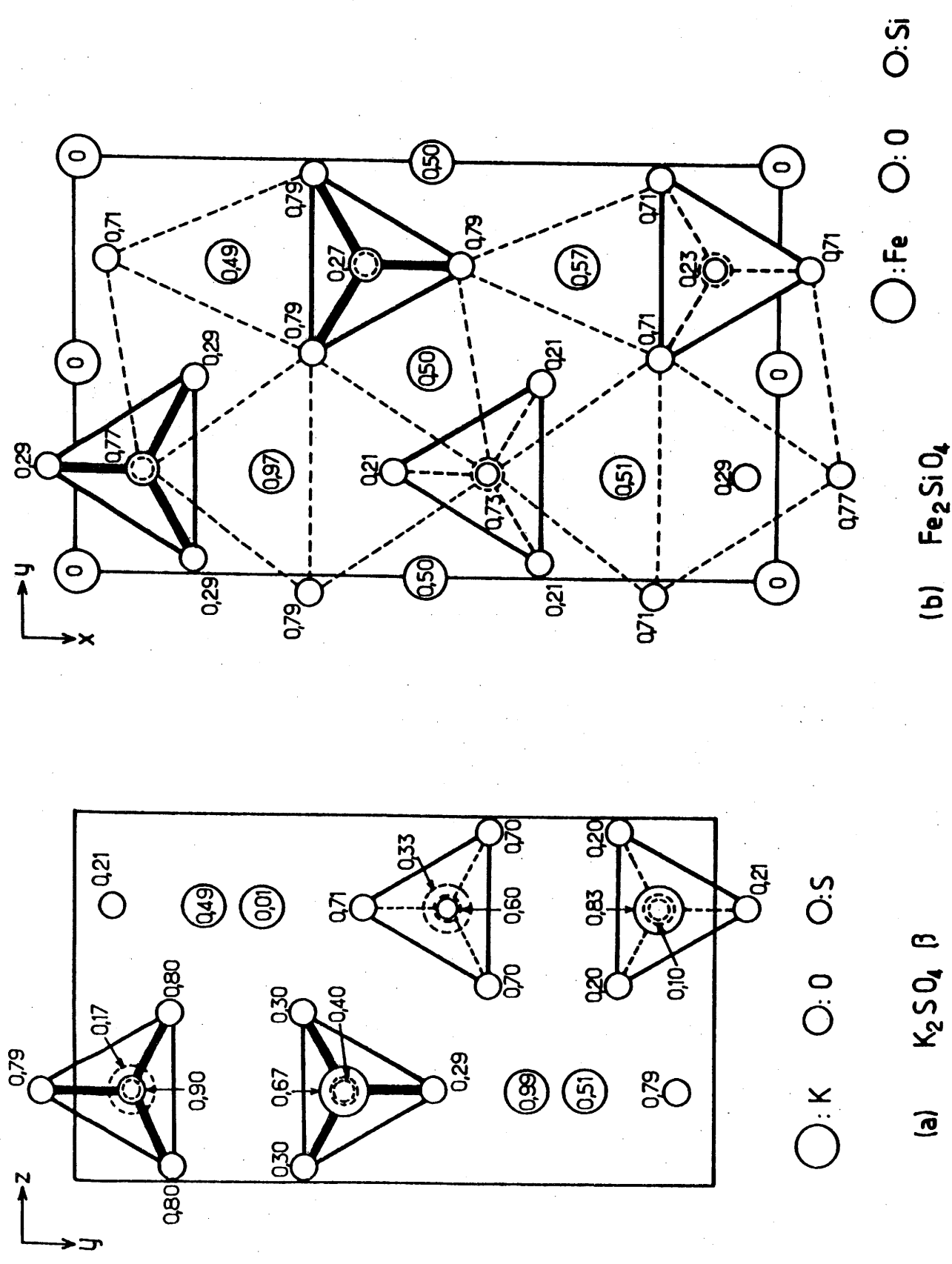


Fig.12 - Projection de  $K_2SO_4 \beta$  (a) et  $Fe_2SiO_4$  (b) sur les plans (100) et (001) respectivement.

obtenu pour le type structural  $K_2SO_4\beta$ . Les tableaux XIV et XV rassemblent les données obtenues avec le type structural  $K_2SO_4\beta$ . Ils laissent apparaître le bon accord entre les valeurs calculées et observées.

Nous avons montré précédemment au paragraphe 4-3-a du chapitre II que  $Cs_3MgH_5$  et  $Rb_3MgH_5$  ont le type structural  $Sr_3SiO_5$ . Le fait que  $Sr_2SiO_4$  est aussi de type  $K_2SO_4\beta$  (36) renforce notre hypothèse. Le fait que  $Cs_2MgH_4$  et  $Rb_2MgH_4$  soient de type structural  $K_2SO_4\beta$  caractérisé par des tétraèdres isolés laisse penser que les liaisons Mg-H ont un fort caractère covalent. Un tel comportement pouvait être attendu car le composé homologue  $K_2MgH_4$ , dans lequel les liaisons Mg-H ont un caractère moins covalent, est construit à partir d'octaèdres  $[MgH_6]$  qui sont assemblés suivant le type structural  $K_2NiF_4$  (24). Cette évolution est la conséquence de la forte électropositivité du rubidium et du césium qui renforce le caractère des liaisons Mg-H (37).

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de C.S. GIBBONS et coll. (38) qui ont étudié l'influence du cation alcalin sur la structure de  $K_2MgCl_4$  qui est de type  $K_2NiF_4$  et sur celle de  $Cs_2MgCl_4$  qui a une structure de type  $K_2SO_4\beta$ . Dans  $K_2MgCl_4$  un arrangement bidimensionnel d'octaèdres  $[MgCl_6]$  mettant en commun leurs sommets est observé. Dans  $Cs_2MgCl_4$  les tétraèdres  $[MgCl_4]$  isolés forment un empilement non compact du fait de la présence de cations de grandes dimensions.

De plus il est intéressant de comparer l'évolution du caractère de la liaison Mg-X dans les composés  $A_2MgX_4$



| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 2 0 | 5,83              | 5,79              | 95                | 86                |
| 1 1 1 | 4,80              | 4,81              | 407               | 398               |
| 2 0 0 | 4,31              | 4,34              | 33                | 32                |
| 2 1 0 | 4,05              | 4,06              | 182               | 141               |
| 1 2 1 | 3,91              | 3,90              | 691               | 596               |
| 2 0 1 | 3,620             | 3,619             | 175               | 150               |
| 1 3 0 | 3,544             | 3,541             | 122               | 178               |
| 2 2 0 | 3,468             | 3,440             | 204               | 999               |
| 2 1 1 | 3,457             |                   | 796               |                   |
| 0 3 1 | 3,357             | 3,348             | 597               | 552               |
| 0 0 2 | 3,327             | 3,324             | 520               | 448               |
| 1 3 1 | 3,128             | 3,123             | 7                 | 24                |
| 2 2 1 | 3,075             | 3,078             | 74                | 90                |
| 0 4 0 | 2,916             | 2,901             | 33                | 21                |
| 0 2 2 | 2,890             | 2,880             | 35                | 98                |
| 3 1 0 | 2,792             | 2,793             | 143               | 135               |
| 1 4 0 | 2,762             | 2,751             | 55                | 43                |
| 1 2 2 | 2,740             | 2,733             | 76                | 58                |
| 2 1 2 | 2,570             | 2,572             | 115               | 82                |
| 1 4 1 | 2,551             | 2,549             | 67                | 73                |
| 2 4 0 | 2,416             | 2,419             | 53                | 104               |
| 2 2 2 | 2,401             | 2,402             | 142               | 157               |
| 3 3 0 | 2,312             | 2,313             | 64                | 37                |
| 2 4 1 | 2,271             | 2,271             | 96                | 63                |
| 1 5 0 | 2,252             | 2,249             | 161               | 147               |
| 0 4 2 | 2,193             | 2,191             | 27                | 18                |
| 2 3 2 | 2,181             | 2,179             | 87                | 76                |
| 3 1 2 | 2,139             | 2,138             | 124               | 113               |
| 1 5 1 | 2,133             | 2,133             | 52                | 113               |
| 4 0 1 | 2,052             | 2,052             | 79                | 84                |
| 4 1 1 | 2,021             | 2,024             | 142               | 105               |
| 1 2 3 | 2,016             | 2,018             | 111               | 108               |
| 3 4 1 | 1,927             | 1,958             | 222               | 140               |

|       |       |       |     |     |
|-------|-------|-------|-----|-----|
| 2 1 3 | 1,945 | 1,945 | 150 | 126 |
| 0 3 3 | 1,927 | 1,925 | 121 | 141 |
| 3 3 2 | 1,899 | 1,899 | 69  | 32  |
| 4 3 0 | 1,886 | 1,887 | 37  | 26  |
| 1 5 2 | 1,865 | 1,864 | 175 | 127 |
| 1 6 1 | 1,824 | 1,824 | 37  | 41  |
| 2 6 0 | 1,772 | 1,772 | 12  | 34  |
| 4 2 2 | 1,728 | 1,729 | 61  | 47  |
| 2 6 1 | 1,712 | 1,712 | 41  | 29  |
| 0 0 4 | 1,664 | 1,664 | 62  | 40  |
| 5 2 0 | 1,654 | 1,654 | 41  | 61  |
| 4 3 2 | 1,641 | 1,641 | 49  | 48  |
| 0 7 1 | 1,616 | 1,615 | 58  | 39  |
| 3 6 1 | 1,565 | 1,564 | 68  | 58  |
| 4 0 3 | 1,546 | 1,548 | 29  | 26  |
| 2 1 4 | 1,539 | 1,539 | 22  | 26  |
| 4 1 3 | 1,533 | 1,534 | 56  | 38  |
| 1 3 4 | 1,506 |       | 18  |     |
| 3 4 3 | 1,504 | 1,505 | 92  | 101 |

Tableau XIV - Données relatives au diffractogramme de  $\text{Cs}_2\text{MgH}_4$ .

| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 2 0 | 5,64              | 5,62              | 51                | 43                |
| 1 1 1 | 4,60              | 4,64              | 313               | 303               |
| 2 0 0 | 4,08              | 4,10              | 31                | 15                |
| 2 1 0 | 3,84              | 3,85              | 135               | 152               |
| 1 2 1 | 3,757             | 3,763             | 764               | 710               |
| 2 0 1 | 3,444             | 3,454             | 209               | 232               |
| 1 3 0 | 3,414             | 3,415             | 198               | 162               |
| 2 2 0 | 3,307             |                   | 159               |                   |
| 2 1 1 | 3,293             | 3,303             | 806               | 1000              |
| 0 3 1 | 3,241             | 3,238             | 566               | 543               |
| 0 0 2 | 3,202             | 3,215             | 550               | 429               |
| 1 3 1 | 3,013             | 3,023             | 22                | 60                |
| 2 2 1 | 2,939             | 2,940             | 90                | 79                |
| 0 4 0 | 2,819             | 2,814             | 31                | 50                |
| 0 2 2 | 2,784             | 2,776             | 19                | 30                |
| 2 3 0 | 2,766             | 2,763             | 120               | 180               |
| 3 1 0 | 2,647             | 2,648             | 179               | 152               |
| 1 4 1 | 2,460             |                   | 40                |                   |
| 2 1 2 | 2,459             | 2,460             | 76                | 92                |
| 3 2 0 | 2,452             | 2,455             | 27                | 33                |
| 1 3 2 | 2,336             | 2,335             | 134               | 110               |
| 2 2 2 | 2,301             | 2,303             | 106               | 145               |
| 3 3 0 | 2,205             | 2,203             | 40                | 20                |
| 2 4 1 | 2,181             | 2,181             | 40                | 47                |
| 1 5 0 | 2,174             | 2,173             | 136               | 67                |
| 0 4 2 | 2,116             | 2,113             | 21                | 20                |
| 2 3 2 | 2,093             | 2,096             | 99                | 75                |
| 1 5 1 | 2,058             | 2,059             | 50                | 47                |
| 3 1 2 | 2,040             | 2,041             | 132               | 254               |
| 4 0 1 | 1,946             | 1,945             | 39                | 80                |
| 4 2 0 | 1,920             | 1,920             | 69                | 127               |
| 0 6 0 | 1,879             | 1,880             | 2                 | 15                |
| 3 4 1 | 1,873             | 1,871             | 281               | 247               |
| 2 1 3 | 1,866             | 1,863             | 130               | 90                |

|       |       |       |     |    |
|-------|-------|-------|-----|----|
| 4 2 1 | 1,839 | 1,839 | 1   | 24 |
| 3 3 2 | 1,816 | 1,818 | 43  | 50 |
| 1 5 2 | 1,798 | 1,798 | 156 | 80 |
| 4 3 0 | 1,794 | 1,795 | 18  | 35 |
| 1 6 1 | 1,761 | 1,758 | 50  | 76 |
| 4 3 1 | 1,728 | 1,729 | 6   | 19 |
| 2 6 0 | 1,707 | 1,706 | 13  | 22 |
| 3 4 2 | 1,671 | 1,671 | 4   | 21 |
| 3 1 3 | 1,662 | 1,659 | 16  | 19 |
| 2 6 1 | 1,650 | 1,652 | 45  | 33 |
| 4 2 2 | 1,647 | 1,647 | 80  | 55 |
| 0 6 2 | 1,621 | 1,621 | 2   | 12 |
| 3 2 3 | 1,610 | 1,609 | < 1 | 13 |
| 5 2 0 | 1,569 | 1,569 | 42  | 59 |
| 4 3 2 | 1,565 | 1,566 | 26  | 44 |
| 1 1 4 | 1,556 | 1,555 | 1   | 21 |
| 5 2 1 | 1,524 | 1,524 | 10  | 13 |
| 2 6 2 | 1,506 | 1,506 | 16  | 22 |
| 3 6 1 | 1,503 | 1,502 | 29  | 38 |
| 2 0 4 | 1,491 | 1,491 | 4   | 14 |

Tableau XV - Données relatives au diffractogramme  
de  $\text{Rb}_2\text{MgH}_4$ .

(A = K, Rb, Cs et X = F, Cl, H). Le tableau XVI illustre les résultats obtenus. Pour ces composés seulement les deux types structuraux  $K_2NiF_4$  et  $K_2SO_4\beta$  ont été trouvés jusqu'à ce jour. Le premier type correspond à des liaisons du magnésium plus ioniques que celles du second. L'existence de  $Rb_2MgCl_4$  de type  $K_2NiF_4$  (39) permet de dire que le caractère covalent de la liaison Mg-H est plus fort que celui de la liaison Mg-Cl.

Le caractère fortement polarisable de l'anion hydrogène justifie la plus forte covalence de la liaison comparée à celles des fluorures et chlorures. Ainsi peut-on expliquer pourquoi les hydrures ont un comportement comparable à celui de leurs homologues chlorés plutôt qu'à celui des fluorures bien que l'anion hydrogène ait pratiquement la même taille que l'anion fluor.

c)  $Rb_4Mg_3H_{10}$  de type  $Cs_4Mg_3F_{10}$

Le spectre de diffraction X d'une poudre de  $Rb_4Mg_3H_{10}$  a été indexé pour une maille orthorhombique à l'aide d'un programme DICVOL (28). Les paramètres obtenus après affinement sont :  $a = 6,076 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,255 \pm 0,002 \text{ \AA}$  et  $c = 13,577 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont proches de celles observées pour  $Cs_4Mg_3F_{10}$  (40) ( $a = 6,133 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,561 \text{ \AA}$  et  $c = 13,653 \text{ \AA}$ ). La grande analogie des spectres X des deux composés est illustré par la figure 13. L'indexation des distances réticulaires relatives à  $Rb_4Mg_3H_{10}$  est en accord avec le groupe d'espace

Caractère  
ionique  
croissant

(\*)

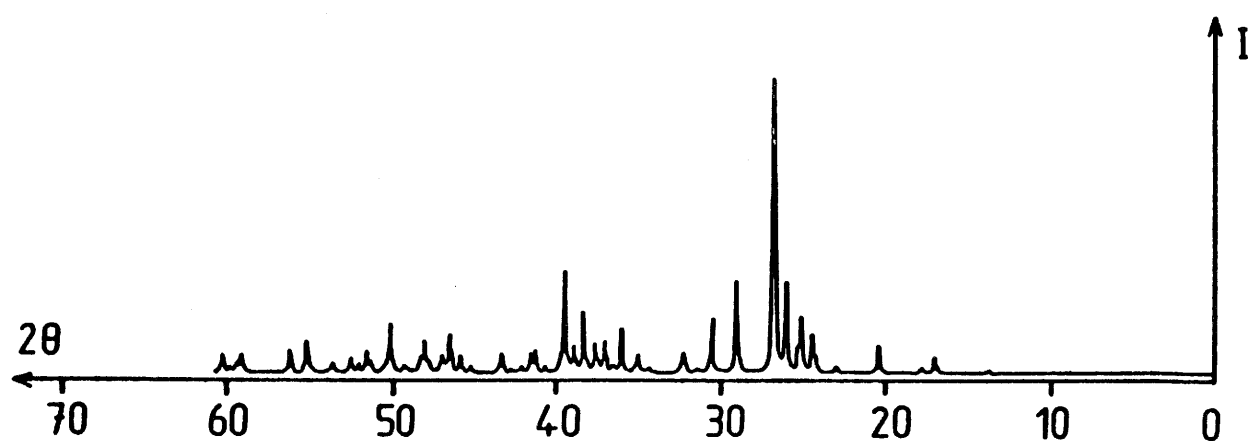
|             |  |              |  |             |
|-------------|--|--------------|--|-------------|
| $K_2MgF_4$  |  | $K_2MgCl_4$  |  | $K_2MgH_4$  |
| $Rb_2MgF_4$ |  | $Rb_2MgCl_4$ |  | $Rb_2MgH_4$ |
|             |  | $Cs_2MgCl_4$ |  | $Cs_2MgH_4$ |

Caractère  
covalent  
croissant

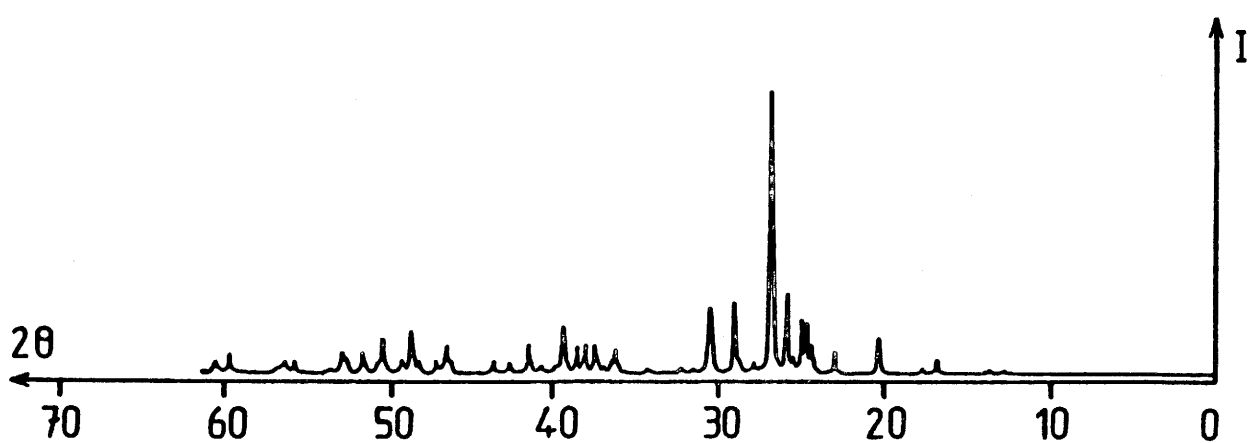
(\*) Structure de type  $K_2NiF_4$

(\*\*) Structure de type  $K_2SO_4 \beta$ .

Tableau XVI - Comparaison du caractère iono-covalent des fluorures, chlorures et hydrures de formule  $A_2MgX_4$  (A = K, Rb, Cs et X = F, Cl, H).



(b)  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$



(a)  $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$

Fig.13 - Spectres de diffraction X de  $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$  (a) et de  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$  (b).

Cmca de  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$ .

Les intensités des raies de diffraction observées pour  $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$  ont été comparées à celles calculées à l'aide du programme AFPOUD (21). Les positions atomiques ont été choisies par analogie avec celles du fluorure  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$  : le rubidium est placé dans les positions occupées par le césium, l'hydrogène dans celles du fluor, le magnésium occupant les sites analogues. Le tableau XVII rassemble les données cristallographiques relatives au diffractogramme de  $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$ . Il laisse apparaître le bon accord entre les valeurs calculées et observées.

En 1965 BABEL (41) avait été le premier à annoncer l'existence de nouveaux composés  $\text{Cs}_4\text{Zn}_3\text{F}_{10}$  et  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$  de symétrie orthorhombique. Plus tard en 1969, il a mis en évidence l'existence d'une autre phase isotype :  $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$  (42). L'analyse structurale complète de  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$  a été effectuée sur monocristal en 1969 par STEINFINK et BRUNTON (40), elle a confirmé et complété les résultats préliminaires obtenus par BABEL.

La figure 14 représente parallèlement au plan (010) les feuillets ondulés du réseau de  $\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$  (18). Les pointillés délimitent la maille élémentaire. Des clusters constitués de trois octaèdres  $[\text{MgF}_6]$  partageant deux faces communes sont interconnectés par deux sommets situés sur chacune des faces libres. La cohésion des feuillets est



| h k l | d <sub>cal.</sub> | d <sub>obs.</sub> | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 0 0 2 | 6,79              | 6,81              | 12                | 11                |
| 0 2 1 | 6,31              | 6,35              | 28                | 12                |
| 1 1 1 | 5,17              | 5,19              | 110               | 52                |
| 0 2 2 | 4,92              | 4,93              | 20                | 19                |
| 1 1 2 | 4,32              | 4,32              | 155               | 129               |
| 0 2 3 | 3,821             | 3,821             | 48                | 82                |
| 1 3 1 | 3,608             | 3,606             | 98                | 88                |
| 0 4 0 | 3,564             | 3,562             | 149               | 158               |
| 1 1 3 | 3,517             | 3,519             | 220               | 177               |
| 0 4 1 | 3,447             | 3,447             | 69                | 43                |
| 0 0 4 | 3,394             | 3,391             | 264               | 271               |
| 1 3 2 | 3,278             | 3,278             | 1085              | 1000              |
| 0 4 2 | 3,155             | 3,155             | 43                | 29                |
| 0 2 4 | 3,065             | 3,065             | 4                 | 28                |
| 2 0 0 | 3,038             | 3,037             | 390               | 257               |
| 1 1 4 | 2,901             | 2,901             | 178               | 138               |
| 1 3 3 | 2,884             | 2,886             | 206               | 212               |
| 0 4 3 | 2,800             | 2,802             | 9                 | 11                |
| 2 2 1 | 2,737             | 2,741             | 12                | 22                |
| 2 2 2 | 2,584             | 2,588             | 12                | 16                |
| 0 4 4 | 2,458             | 2,458             | 69                | 73                |
| 1 1 5 | 2,442             | 2,443             | 58                | 50                |
| 1 5 2 | 2,413             | 2,412             | 3                 | 17                |
| 2 2 3 | 2,378             | 2,380             | 27                | 59                |
| 0 6 0 | 2,376             | 2,374             | 31                | 73                |
| 0 6 1 | 2,340             | 2,340             | 89                | 92                |
| 2 4 0 | 2,312             | 2,311             | 98                | 85                |
| 2 4 1 | 2,279             | 2,279             | 42                | 34                |
| 2 0 4 | 2,264             | 2,264             | 176               | 161               |
| 0 6 2 | 2,242             | 2,240             | 2                 | 26                |
| 1 3 5 | 2,198             | 2,199             | 16                | 17                |
| 2 4 2 | 2,189             | 2,191             | 30                | 22                |

|       |       |       |     |     |
|-------|-------|-------|-----|-----|
| 0 4 5 | 2,160 | 2,161 | 34  | 25  |
| 0 2 6 | 2,157 | 2,156 | 74  | 91  |
| 0 6 3 | 2,104 | 2,101 | 25  | 24  |
| 1 1 6 | 2,097 | 2,097 | 15  | 26  |
| 2 4 3 | 2,059 | 2,055 | 11  | 41  |
| 0 6 4 | 1,946 | 1,947 | 41  | 29  |
| 1 3 6 | 1,936 | 1,938 | 102 | 93  |
| 3 1 2 | 1,923 | 1,926 | 16  | 17  |
| 1 7 1 | 1,912 |       | 5   |     |
| 2 4 4 | 1,911 | 1,913 | 53  | 45  |
| 2 6 0 | 1,872 | 1,872 | 26  | 31  |
| 1 7 2 | 1,857 | 1,858 | 158 | 133 |
| 2 6 1 | 1,854 | 1,854 | 79  | 89  |
| 1 1 7 | 1,832 | 1,835 | 33  | 44  |
| 3 3 2 | 1,797 | 1,797 | 175 | 121 |
| 0 6 5 | 1,788 | 1,788 | 32  | 37  |
| 2 4 5 | 1,760 |       | 33  |     |
| 2 2 6 | 1,759 | 1,759 | 74  | 82  |
| 2 6 3 | 1,729 | 1,728 | 26  | 28  |
| 3 1 4 | 1,726 | 1,725 | 34  | 33  |
| 3 3 3 | 1,723 |       | 40  |     |
| 1 3 7 | 1,722 | 1,721 | 10  | 62  |
| 0 0 8 | 1,697 | 1,697 | 13  | 11  |
| 2 6 4 | 1,639 | 1,638 | 44  | 40  |
| 1 1 8 | 1,624 | 1,623 | 53  | 39  |
| 2 4 6 | 1,617 | 1,618 | 20  | 24  |
| 3 1 5 | 1,613 | 1,611 | 14  | 16  |
| 2 6 5 | 1,541 | 1,541 | 38  | 68  |
| 1 9 1 | 1,523 | 1,523 | 34  | 34  |
| 4 0 0 | 1,519 | 1,519 | 43  | 35  |

Tableau XVII - Indexation du spectre de diffraction X  
de  $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$ .

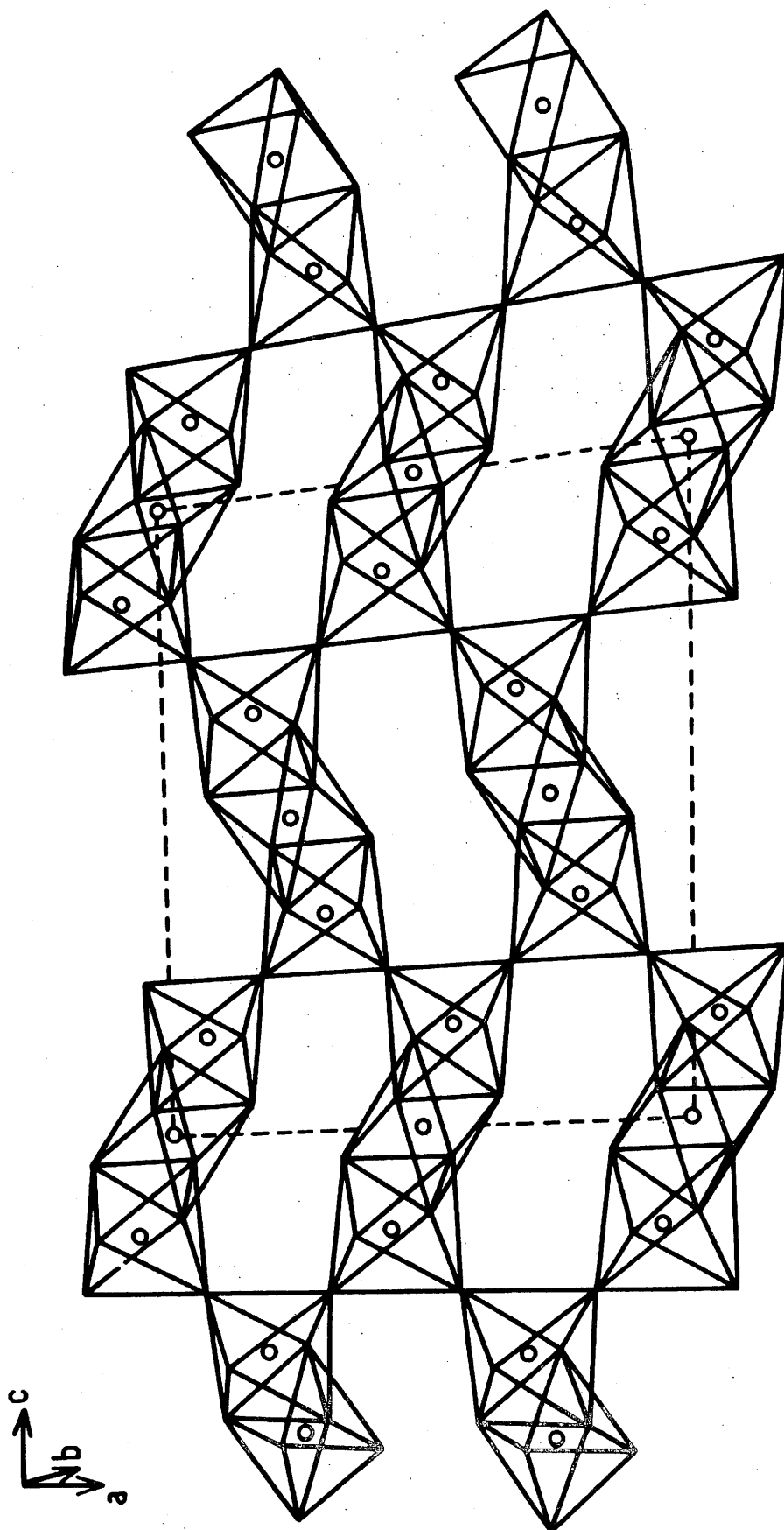


Fig.14 - Couches ondulées d'octaèdres  $[MgF_6]$  dans le réseau de  $Cs_4Mg_3F_{10}$   
(d'après A. TRESSAUD et D. BABEL (18)).

assurée par les ions césium qui sont entourés chacun par dix ou onze atomes de fluor.

La formation d'octaèdres  $[MgH_6]$  dans  $Rb_4Mg_3H_{10}$  peut s'expliquer par la diminution du caractère covalent de la liaison Mg-H. Celui-ci résulte de la décroissance progressive du rapport Rb/Mg, donc du nombre de liaisons concurrentes Rb-H lorsqu'on passe de  $Rb_3MgH_5$  à  $Rb_2MgH_4$  puis à  $Rb_4Mg_3H_{10}$ .

L'importance du facteur taille peut être illustrée par la famille  $A_2MgH_4$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) (24,43). Bien que  $K_2MgH_4$  de structure  $K_2NiF_4$  comporte la même proportion d'ions alcalins que  $Rb_2MgH_4$  et  $Cs_2MgH_4$  le magnésium y occupe un site octaédrique. La conjugaison de la taille plus faible du potassium et de son caractère moins électropositif explique cette propriété liée à un affaiblissement de la covalence de Mg-H.

Une évolution analogue de la coordinence et de la covalence a été observée pour le système baryum-titane-oxygène. Le tableau XVIII permet une comparaison des résultats obtenus.

Au sein du système  $CsH-MgH_2$  aucune phase  $Cs_4Mg_3H_{10}$  correspondant au rapport  $A/Mg = 1,33$  n'a jamais pu être isolée, quelles que soient les conditions expérimentales. On peut penser que la présence de cations césium plus électropositifs encore que le rubidium empêche la formation

| type structural  | Ba/Ti ou Rb/Mg   | Coordinnence de B (B = Ti, Mg) | Coordinnence de A (A = Ba, Rb) |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $Ba_3TiO_5$      | $Cs_3CoCl_5$     |                                | sensiblement                   |
| -----            | 3                | 4                              | 6                              |
| $Rb_3MgH_5$      | $Sr_3SiO_5$ (*)  |                                |                                |
| $Ba_2TiO_4$      |                  |                                |                                |
| -----            | $K_2SO_4 \beta$  | 2                              | 4                              |
| $Rb_2MgH_4$      |                  |                                | 9 ou 10                        |
| $Ba_4Ti_3O_{10}$ |                  |                                |                                |
| -----            | $Cs_4Mg_3F_{10}$ | 1,33                           | 6                              |
| $Rb_4Mg_3H_{10}$ |                  |                                | 10 ou 11                       |

(\*) En fait la structure  $Sr_3SiO_5$  de  $Rb_3MgH_5$  ne diffère du type  $Cs_3CoCl_5$  que par une faible distorsion (44).

Tableau XVIII - Comparaison structurale des titanates de baryum et des hydrures de rubidium-magnésium de compositions homologues.

d'octaèdres  $[MgH_6]$  du fait du renforcement de la covalence de la liaison Mg-H par rapport à  $Rb_4Mg_3H_{10}$ . L'apparition d'une phase  $K_4Mg_3H_{10}$ , que l'affaiblissement de la liaison Mg-H devrait théoriquement permettre, est sans doute entravée par la charge plus élevée du magnésium. Celle-ci accroîtrait la répulsion entre cations situés de part et d'autre des faces communes des clusters jusqu'à les déstabiliser. La taille plus petite de l'ion potassium pourrait être incompatible également avec la coordinence 10 ou 11 de l'alcalin. L'évolution du caractère iono-covalent des hydrures ternaires considérés dépend donc essentiellement de deux facteurs : la taille (ou l'électropositivité) de l'ion alcalin et le rapport atomique A/Mg. Le tableau XIX rassemble les résultats obtenus.

Caractère  
covalent  
croissant

|                       |             |             |                      |   |
|-----------------------|-------------|-------------|----------------------|---|
|                       | $Cs_3MgH_5$ | $Cs_2MgH_4$ | $Cs_4Mg_3H_{10} (?)$ |   |
| Formules              |             |             |                      |   |
| des                   | $Rb_3MgH_5$ | $Rb_2MgH_4$ | $Rb_4Mg_3H_{10}$     |   |
| hydrures              |             |             |                      |   |
|                       |             | $K_2MgH_4$  | $KMgH_3$             |   |
| =====<br>Coordination |             | 4           |                      |   |
| du Mg                 | 4           |             | 6                    | 6 |
|                       |             | 6           |                      |   |
|                       |             |             |                      |   |
|                       |             |             |                      |   |

Caractère  
ionique  
croissant

Tableau XIX - Evolution de la coordinnence du Mg et de la covalence de la liaison Mg-H dans les hydrures alcalins (K,Rb,Cs)-magnésium.

## II-5 - CONCLUSION GENERALE

Dans ce chapitre l'étude effectuée a porté sur des systèmes d'hydrures ternaires constitués d'un élément alcalin et d'un alcalino-terreux. Pour ces systèmes la variation du facteur de tolérance de Goldschmidt ( $t$ ) évolue en fonction de la taille des éléments dans un intervalle relativement large. Pour le système Rb-Ca-H la valeur de  $t$  est 0,92 alors que pour Cs-Mg-H elle vaut 1,11. Malgré une plage aussi étendue du facteur  $t$  nous n'avons pas pu établir pour les hydrures, comme il a été montré dans le cas des fluorures  $ABF_3$ , une relation entre la valeur de  $t$  et le type structural. Il faut préciser que le nombre d'hydrures mis en évidence est faible pour pouvoir formuler une règle générale.

$KMgH_3$  et  $RbCaH_3$  qui ont respectivement des valeurs de  $t$  égales à 1,01 et 0,92 ont une structure cubique type perovskite. Par contre le spectre X de  $CsCaH_3$  ( $t = 0,97$ ) ne s'indexe pas dans le système cubique. Par ailleurs les composés  $RbMgH_3$  et  $CsMgH_3$  qui correspondent à des valeurs de  $t$  égales à 1,05 et 1,11 respectivement auraient dû avoir une structure de symétrie hexagonale, mais ils n'ont pu être isolés dans nos conditions expérimentales.

C.E. MESSER et coll. (17) ont montré que l'hydrure ternaire  $SrLiH_3$  existait bien que le fluorure correspondant  $SrLiF_3$  n'ait jamais pu être isolé. Ce phénomène peut s'expliquer par la plus forte polarisabilité des ions hydrogène qui se déforment plus facilement que les ions



fluor. Pour cette raison on pouvait penser qu'il serait plus facile d'obtenir  $\text{RbMgH}_3$  et  $\text{CsMgH}_3$  que les fluorures correspondants. Alors que nous n'avons jamais pu mettre en évidence  $\text{RbMgH}_3$  et  $\text{CsMgH}_3$ ,  $\text{RbMgF}_3$  comporte deux variétés allotropiques, l'une à la température ambiante de symétrie monoclinique et l'autre à basse température de symétrie cubique. Par ailleurs,  $\text{CsMgF}_3$  n'a pu être isolé que sous très haute pression (environ 30 Kbar) et à  $700^\circ\text{C}$ ; la symétrie de la maille est hexagonale (18).

L'analyse de ces résultats permet de dire que dans le cas des hydrures ternaires alcalin et alcalino-terreux une relation entre le type structural et la valeur du facteur de tolérance  $t$  ne peut être envisagé. L'hypothèse qui peut être faite est que la grande polarisabilité de l'hydrogène associée à l'électropositivité élevée de l'élément alcalin entraîne une forte modification du caractère ionique de la liaison entre l'alcalino-terreux et l'hydrogène lorsqu'on passe d'un composé à un autre. La conséquence est qu'il est de ce fait difficile dans les hydrures ternaires de ce type de pouvoir relier le type structural aux valeurs de  $t$  qui varient en fonction des rayons des éléments.

Cependant les résultats obtenus dans les systèmes d'hydrures alcalin (K,Rb,Cs)-magnésium permettent de discuter de l'évolution structurale en fonction du caractère iono-covalent de la liaison magnésium-hydrogène.

Dans le système CsH-MgH<sub>2</sub> deux hydrures ternaires Cs<sub>3</sub>MgH<sub>5</sub> et Cs<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub>, correspondant à des proportions riches en CsH, ont été mis en évidence. Dans le système RbH-MgH<sub>2</sub>, Rb<sub>3</sub>MgH<sub>5</sub>, Rb<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub> et Rb<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>H<sub>10</sub> ont pu être isolés ainsi que KMgH<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub> dans le système KH-MgH<sub>2</sub>. La coordinence du magnésium dans ces composés évolue de 4 à 6 en fonction de la taille de l'élément alcalin et du rapport A/Mg (A = K, Rb, Cs). Ainsi, pour Cs<sub>3</sub>MgH<sub>5</sub> et Rb<sub>3</sub>MgH<sub>5</sub>, le rapport A/Mg = 3 et la taille élevée du Cs ou du Rb entraînent que leur structure est de type Sr<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. Elle est caractérisée par la présence de tétraèdres isolés [MgH<sub>4</sub>]. Dans Cs<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub> et Rb<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub> (A/Mg = 2) de type structural K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> β les tétraèdres isolés [MgH<sub>4</sub>] sont encore présents. Par contre pour KMgH<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub> (plus petite taille de l'élément alcalin) et Rb<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>H<sub>10</sub> (rapport Rb/Mg = 1,33 plus faible), les structures sont constituées par des octaèdres [MgH<sub>6</sub>] liés par des sommets (dans Rb<sub>4</sub>Mg<sub>3</sub>H<sub>10</sub>, les octaèdres mettent aussi en commun une face). La coordinence 6 octaédrique du magnésium [MgH<sub>6</sub>] dans ces composés peut s'expliquer par l'augmentation du caractère ionique de la liaison Mg-H due à la plus faible électropositivité de l'élément alcalin et/ou au plus petit rapport atomique alcalin-magnésium. L'évolution du caractère iono-covalent dans les hydrures ternaires dépend de ces deux paramètres.

Pour un même rapport atomique A/Mg (A = K, Rb, Cs) par exemple dans les hydrures A<sub>2</sub>MgH<sub>4</sub>, on peut comparer leur caractère iono-covalent à celui de leurs homologues fluorés et chlorés. L'évolution structurale dans les hydrures,

chlorures et fluorures de composition  $A_2MgX_4$  permet de dire que la liaison Mg-H dans cette famille de composés présente un caractère covalent plus fort que celui des liaisons Mg-Cl et Mg-F. En effet, comparons les composés équivalents du rubidium : dans  $Rb_2MgCl_4$  et  $Rb_2MgF_4$ , de type structural  $K_2NiF_4$ , la coordinence 6 du magnésium est obtenue par des octaèdres mettant en commun des sommets alors que dans  $Rb_2MgH_4$ , de type structural  $K_2SO_4 \beta$ , la structure est constituée par des tétraèdres isolés  $[MgH_4]$ .

**C H A P I T R E   I I I**

**ETUDE DE QUELQUES FLUOROHYDRURES**

III-1- LE FLUOROHYDRURE  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 1,70$ )

III-1-1- Introduction

Les études de TOBOLSKY (45) ont montré qu'à la température ambiante des solutions solides totales, peuvent exister entre les halogénures alcalins voisins.

Compte tenu de la proximité de la taille des ions fluorure et hydrure, des fluorohydrures alcalin et alcalino-terreux ont aussi été préparés et étudiés. On peut citer le fluorohydrure de lithium mis en évidence par C.E. MESSER (46), et des fluorohydrures d'alcalino-terreux étudiés par J.F. BRICE et coll. (47,48).

Dans le cas du fluorohydrure de calcium la conductivité ionique observée est environ  $10^3$  fois plus élevée que celle du fluorure correspondant (49). Elle a été attribuée à la très forte mobilité des ions  $\text{H}^-$  (50). La possibilité d'utiliser ce matériau dans une batterie à électrolyte solide a été envisagée.

L'existence des solutions solides  $\text{CsF}_{1-x}\text{H}_x$  (51) et  $\text{CaF}_{2-x}\text{H}_x$  (47) nous a conduit à étudier l'influence de la substitution de l'hydrogène au fluor dans la perovskite cubique  $\text{CsCaF}_3$ .

L'étude des mobilités anioniques ( $\text{H}^-$  et/ou  $\text{F}^-$ ) dans de tels matériaux a été suivie par des mesures de

conductivité ionique et de RMN.

De plus, l'utilisation de la RMN avec un champ magnétique élevé laissait apparaître une raie dissymétrique dans le signal du  $^{19}\text{F}$  lors de l'étude de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ . Une anomalie similaire a été observée antérieurement par des auteurs qui ont étudié des perovskites cubiques  $\text{AMF}_3$ . Des travaux effectués sur ces composés, qui manifestent une ou plusieurs transitions de phases en-dessous de la température ambiante (52), ont permis d'émettre une hypothèse. Ces transitions seraient associées à des déplacements des octaèdres  $[\text{MF}_6]$  autour de l'un des axes cristallographiques (53). Ainsi la RMN du  $^{87}\text{Rb}$  a-t-elle permis de suivre la transition cubique  $\leftrightarrow$  quadratique à 198 K pour  $\text{RbCaF}_3$  (54). Par ailleurs une étude par RMN du  $^{19}\text{F}$  pour  $\text{CsPbF}_3$  a fait apparaître une raie dissymétrique en-dessous de 143 K en l'absence de diffusion ionique appréciable (55). Selon les auteurs, ce phénomène a été attribué, soit à un déplacement chimique anisotrope du fluor, soit à une distorsion structurale.

Etant donné que ces phénomènes pouvaient résulter du remplacement désordonné des ions  $\text{F}^-$  par des ions  $\text{H}^-$  dans  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ , nous avons été conduits à étendre l'étude effectuée sur poudre à celle d'un monocristal non substitué de composition  $\text{CsCaF}_3$ .

Des travaux antérieurs signalent pour  $\text{CsCaF}_3$  une symétrie cubique stable jusqu'à 4 K (56). Un caractère ferroélectrique naissant a cependant été récemment signalé (57).

### III-1-2- Préparation et caractérisation de la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ .

La préparation des fluorohydrures de césium-calcium a été effectuée à partir de mélanges appropriés de  $\text{CsF}$ ,  $\text{CaF}_2$  et  $\text{CaH}_2$  selon la technique décrite au paragraphe 1-3-a du chapitre I.

Un grand nombre d'expériences a été réalisé pour des rapports atomiques  $r = \text{H/F}$  pouvant varier de 0 à 2. Pour cela on mélange dans des proportions convenables les produits de départ  $\text{CaH}_2$  et  $\text{CaF}_2$ . Toutes les manipulations des produits ont été réalisées avec les précautions décrites au paragraphe 1 du chapitre I. Les différents échantillons étudiés ont tous été systématiquement pesés avant et après réaction afin de s'assurer d'une absence de variation notable entre leur composition initiale et finale.

Pour déterminer le pourcentage de fluor, les échantillons ont été prélevés et pesés dans une boîte sèche sous atmosphère d'argon purifié. Ils ont ensuite subi une hydrolyse ménagée avant dissolution complète dans 100 ml

d'eau distillée. La quantité de fluor a été mesurée par la méthode décrite au paragraphe 2-1 du chapitre I.

La teneur en ion hydrure est déterminée à partir de la formulation  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ . Les valeurs obtenues pour trois compositions différentes sont données au tableau XX. Les analyses ont montré que la préparation sous pression d'hydrogène des fluorohydrures doubles de césium et de calcium ne modifie pas le rapport  $r = \text{H/F}$  initial.

Les densités mesurées pycnométriquement dans l'orthophtalate de di-éthyl (voir paragraphe 2-3 du chapitre I) sont également en bon accord avec les valeurs théoriques calculées à partir des données cristallographiques pour  $n = 1$  (tableau XXI).

Pour des valeurs de  $r$  inférieures à 1,308 (correspondant à la substitution limite à 500°C) les spectres de diffraction X des fluorohydrures sont analogues à ceux de la perovskite cubique  $\text{CsCaF}_3$ .

Le paramètre de maille déterminé pour  $\text{CsCaF}_3$  ( $r=0$ ) est en accord avec celui trouvé antérieurement par W.L.W. LUDEKENS et coll. (25) :  $a = 4,525 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . Celui de la composition limite la plus riche en hydrogène  $\text{CsCaF}_{1,30}\text{H}_{1,70}$  ( $r = 1,308$ ) est  $a = 4,545 \pm 0,001 \text{ \AA}$ . La variation du paramètre de maille en fonction du rapport  $r = \text{H/F}$  est donnée à la figure 15. Aux incertitudes expérimentales près cette évolution suit la relation linéaire :



| Rapport molaire des produits<br>de départ      | H : F<br>avant réaction | H : F<br>après réaction        | Composition<br>finale                   |
|--|-------------------------|--------------------------------|---|
| CsF + CaF <sub>2</sub>                         | 0 : 3                   | 0 : 3(± 0,01)                  | CsCaF <sub>3</sub>                      |
| CsF+0,50CaF <sub>2</sub> +0,50CaH <sub>2</sub> | 1 : 2                   | 1(± 0,02) :<br>2(± 0,02)       | CsCaF <sub>2</sub> H                    |
| CsF+0,15CaF <sub>2</sub> +0,85CaH <sub>2</sub> | 1,70 : 1,30             | 1,70(± 0,02) :<br>1,30(± 0,02) | CsCaF <sub>1,30</sub> H <sub>1,70</sub> |

Tableau XX - Comparaison de la composition des fluorohydrures avant et après réaction.

|   | d <sub>cal.</sub> | d <sub>exp.</sub> |
|---|-------------------|-------------------|
| CsCaF <sub>3</sub>                      | 4,122             | 4,11(± 0,02)      |
| CsCaF <sub>2</sub> H                    | 3,779             | 3,75(± 0,03)      |
| CsCaF <sub>1,30</sub> H <sub>1,70</sub> | 3,526             | 3,50(± 0,03)      |

Tableau XXI - Comparaison des densités calculées et expérimentales.

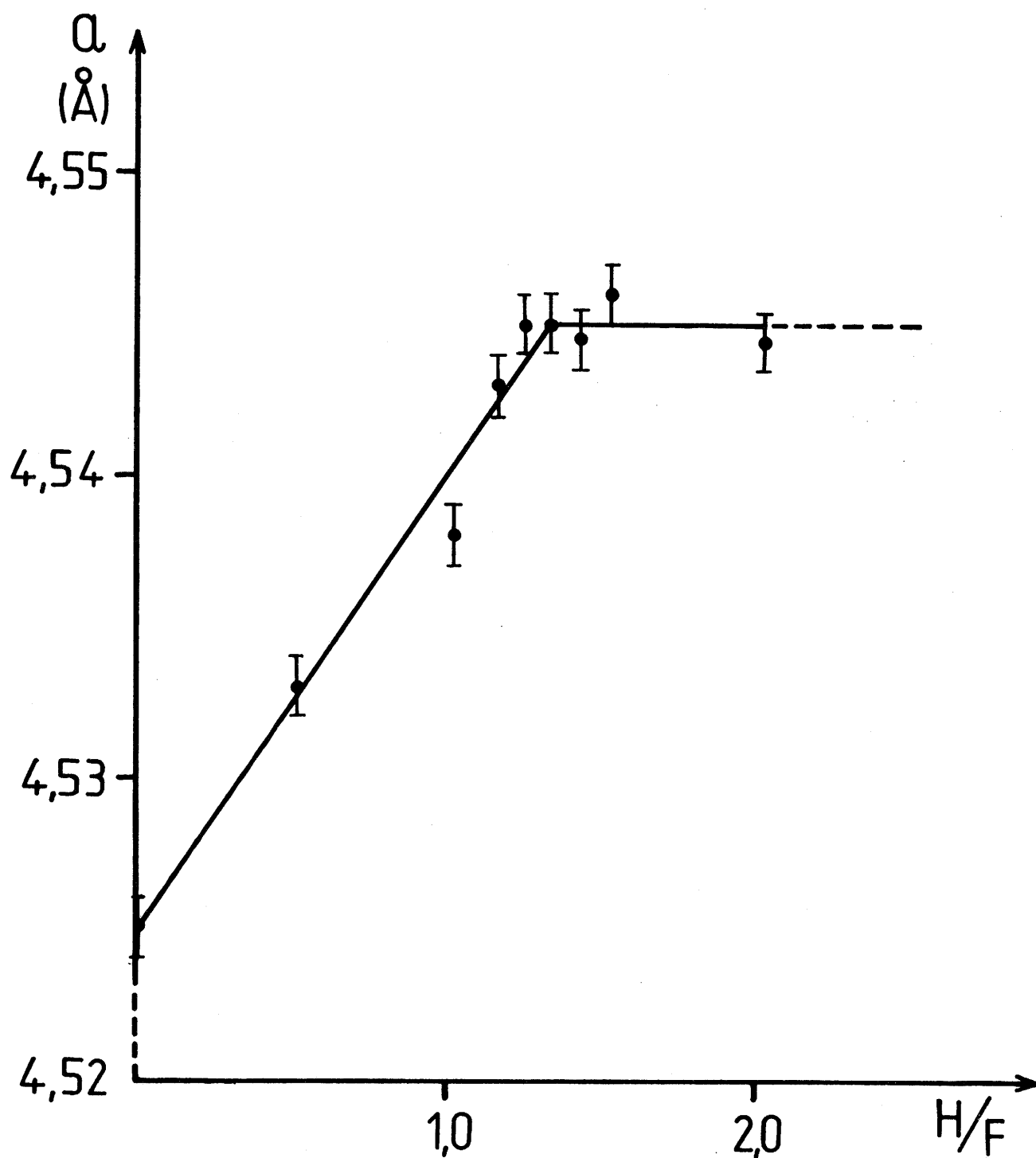


Fig.15 - Variation du paramètre de maille  $a$  en fonction du rapport atomique  $H/F$ .

$$a = 4,525 + 0,015 r \quad (0 \leq r \leq 1,308).$$

Lorsque  $r$  est supérieur à 1,308, le paramètre  $a$  reste constant et égal à celui de la maille cubique de la solution solide limite la plus riche en hydrogène.

#### REMARQUE

Au cours d'études préliminaires à celles des fluorohydrures de césium-calcium, l'existence d'une solution solide  $\text{CsF}_{1-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) a également été mise en évidence. Comme le fluorure  $\text{CsF}$ , elle présente une maille de symétrie cubique de type  $\text{NaCl}$ . La figure 16 donne la variation du paramètre  $a$  en fonction du taux de substitution  $x$ . Elle montre un léger écart négatif par rapport à une loi de Végard.

#### III-1-3- Etude de la distribution anionique pour la composition $\text{CsCaF}_2\text{H}$ .

La distribution anionique pouvait être soit statistique comme dans les fluorohydrures alcalino-terreux (47,48), soit ordonnée (58) à courte distance (un ordre à longue distance entraînerait un changement de symétrie qui serait observé par diffraction X).

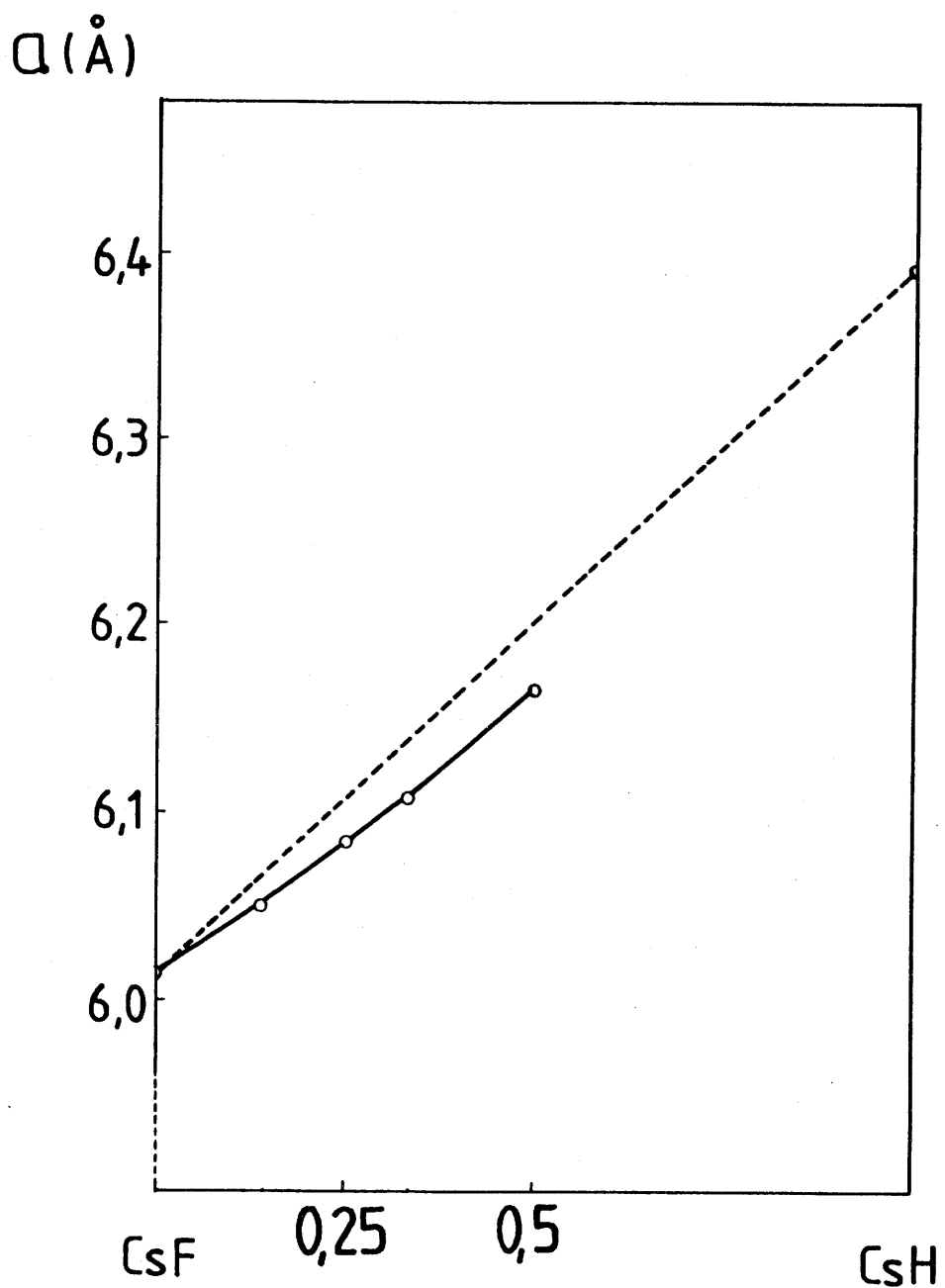


Fig.16 - Variation du paramètre  $a$  en fonction du taux de substitution  $x$  de l'hydrogène au fluor.

Afin d'examiner chacune de ces deux possibilités, la composition particulière  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  a été choisie et étudiée. Elle peut correspondre à une répartition simple des fluor et hydrogène dans les trois sites anioniques possibles de la maille élémentaire de la perovskite cubique.

La résonance magnétique nucléaire du proton a été utilisée dans ce but. Nous donnerons les conditions de cette étude dans le paragraphe suivant.

a) Conditions expérimentales et traitement des données

Les spectres ont été obtenus à l'aide du spectromètre BRUCKER à onde continue (voir paragraphe 2-7 du chapitre I). La résonance du proton a été observée à 76 MHz (17,8 KG) et à 297 K. Le système de détection synchrone de l'appareil conduit à l'obtention de la dérivée du signal d'absorption.

L'expression du second moment expérimental s'écrit:

$$M'_{2\text{exp.}} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} h^3 f(h) dh}{\int_{-\infty}^{+\infty} f(h) dh}$$

où  $h$  représente l'écart algébrique en Gauss compté à partir

du champ de résonance  $H_0$ ,  $f(h)$  est la dérivée du signal détecté.

Le second moment expérimental s'obtient grâce à un relevé point par point de la forme de la raie et à un traitement de données utilisant un programme de calcul sur miniordinateur. La valeur obtenue est ensuite corrigée du champ de modulation ( $H_m$ ) selon l'expression (59) :

$$M_{2\text{exp.}} = M'_{2\text{exp.}} - (H_m^2/4)$$

Les seconds moments théoriques (exprimés en  $G^2$ ) ont été calculés en utilisant le formalisme de VAN VLECK (60) modifié pour prendre en compte la distribution cationique :

$$M_{2\text{thé.}} = \frac{3}{5} \gamma_I^2 h^2 I(I+1) N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum_{i,j}^N \alpha_i \alpha_j r_{ij}^{-6} \\ + \frac{4}{15} h^2 N^{-1} \alpha_i^{-1} \sum \gamma_S^2 S(S+1) \sum_{i,k}^N \alpha_i \alpha_j r_{ik}^{-6}$$

où  $I$  est le spin nucléaire du noyau résonant (ici  $I = 1/2$ ).  $S$  représente les spins des autres noyaux ( $S = 1/2$  pour  $^{19}\text{F}$ , et  $7/2$  pour  $^{43}\text{Ca}$  et  $^{133}\text{Cs}$ ).  $N$  est le nombre de sites cristallographiques indépendants dans la maille élémentaire pour les noyaux résonants.  $\alpha_i$  est la fraction de sites occupée par l'espèce  $i$ .  $\gamma_I$  et  $\gamma_S$  sont les rapports

gyromagnétiques respectivement des noyaux I et S.  $r_{ij}$  et  $r_{ik}$  sont les distances entre les noyaux  $i$  et un autre noyau identique  $j$  ou différent  $k$ .

#### b) Résultats et discussion

Pour examiner la possibilité d'une distribution statistique dans  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ , l'hydrogène a été placé de façon aléatoire dans les sites (3d) du groupe d'espace  $\text{Pm}3\text{m}$  (1/2 00, 01/20, 001/2). Le second moment théorique calculé avec cette hypothèse est  $2,225 \text{ G}^2$ .

Si l'on prend l'hypothèse où l'ion hydrure occupe préférentiellement le site 001/2, alors toutes les positions anioniques ne sont plus équivalentes. La symétrie  $\text{Pm}3\text{m}$  ne serait plus valable et  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  aurait, au moins à courte distance, une maille de symétrie quadratique avec  $a \approx c$ . Le groupe d'espace serait  $\text{P}4/\text{mmm}$  (les ions hydrure occupant le site (1b) et les ions fluorures les sites (2f)). Cette occupation ordonnée conduit à une valeur calculée du second moment de  $1,769 \text{ G}^2$ .

La valeur du second moment expérimentale correspondant au réseau rigide et corrigée du facteur de modulation est  $2,19 \pm 0,11 \text{ G}^2$  (tableau XXII). Elle est en bon accord avec la valeur théorique de  $2,225 \text{ G}^2$  calculée pour une distribution statistique de l'ion hydrure dans les

| Théorique            |                      | Expérimental               |
|----------------------|----------------------|----------------------------|
| Occup. statist.      | Occup. préfér.       |                            |
| 2,225 G <sup>2</sup> | 1,769 G <sup>2</sup> | 2,19 ± 0,11 G <sup>2</sup> |

Tableau XXII - Comparaison du second moment théorique et expérimental de <sup>1</sup>H.

| h k l | CsCaF <sub>3</sub> |                   | CsCaF <sub>2</sub> H |                   | CsCaF <sub>1,30</sub> H <sub>1,70</sub> |                   |
|-------|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|---|-------------------|
|       | I <sub>obs.</sub>  | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub>    | I <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub>                       | I <sub>cal.</sub> |
| 1 0 0 | 184                | 201               | 222                  | 236               | 224                                     | 251               |
| 1 1 0 | 1000               | 965               | 1000                 | 1005              | 1000                                    | 987               |
| 1 1 1 | 314                | 360               | 281                  | 261               | 220                                     | 194               |
| 2 0 0 | 428                | 428               | 374                  | 346               | 313                                     | 282               |
| 2 1 0 | 97                 | 109               | 102                  | 123               | 112                                     | 126               |
| 2 1 1 | 399                | 404               | 391                  | 407               | 355                                     | 397               |
| 2 2 0 | 223                | 259               | 225                  | 212               | 177                                     | 176               |
| 3 0 0 |                    |                   |                      |                   |   |                   |
| 2 2 1 | 46                 | 60                | 49                   | 66                | 37                                      | 67                |

Tableau XXIII - Intensités observées et calculées des plans réticulaires de CsCaF<sub>3</sub>, CaCsF<sub>2</sub>H et CsCaF<sub>1,30</sub>H<sub>1,70</sub>.



sites (3d) de la maille de  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ . Ce résultat s'accorde avec les résultats de diffraction X qui ne montrent aucun éclatement des pics ni aucune raie supplémentaire pour les différentes compositions de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 1,70$ ). De plus le paramètre augmente de façon continue et linéaire avec la substitution de l'hydrogène au fluor.

Les intensités de diffraction observées et calculées dans le cas d'une distribution statistique de l'ion hydrure pour les phases  $\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  et  $\text{CsCaF}_{1,30}\text{H}_{1,70}$  sont données au tableau XXIII. Une diminution régulière de l'intensité apparaît pour les raies de diffraction correspondant aux plans réticulaires (111) et (200) pour lesquelles la contribution de l'ion  $\text{F}^-$  au facteur de structure est significative.

#### III-1-4- Caractérisation de la nature de l'anion mobile par RMN dans $\text{CsCaF}_2\text{H}$

##### a) Conditions expérimentales et traitement des données

Pour cette étude le spectromètre BRUCKER à onde continue (mentionné dans le paragraphe 1-3-a du chapitre III) a été utilisé. La résonance du  $^1\text{H}$  a été observée à

76 MHz (17,8 KG) et celle du  $^{19}\text{F}$  à 18,9 KG pour des températures comprises entre 297 et 470 K.

Le rétrécissement du spectre du proton a été observé au-dessus de 370 K. Le temps de diffusion  $\tau_D$  de  $^1\text{H}$  pour un site donné peut être déduit de l'évolution thermique de la largeur de raie pic à pic  $\Delta\nu_{pp}$  (Hz) selon la relation (61) :

$$\tau_D^{-1} = \nu_D = \frac{\alpha \Delta\nu_{pp}}{\text{tg} \left\{ \frac{\pi}{2} (\Delta\nu_{pp}/\Delta\nu_{pp}^R)^2 \right\}}$$

$\Delta\nu_{pp}^R$  (Hz) est la largeur de raie à basse température (réseau rigide pour le proton).  $\Delta\nu_{pp}$  est la différence entre la largeur de raie à une température donnée et la largeur résiduelle au-dessus de 470 K.  $\alpha$  est une constante qui dépend de la forme de la raie de résonance (61), elle a été choisie égale à 1 compte tenu de la forme gaussienne du signal du proton. Le temps de résidence de  $^1\text{H}$  est beaucoup plus long que son temps de saut et peut être identifié au temps de corrélation  $\tau$ . Aussi il s'ensuit un comportement activé selon une loi :

$$\tau_D = \tau = \tau_0 \exp (\Delta E_a/kT).$$

La partie linéaire de la variation de  $\log \tau_D$  en fonction de  $1/T$  permet la détermination de  $\Delta E_a$  et celle du terme pré-exponentiel  $\tau_0$ .

b) Résultats et discussion

La figure 17 donne l'évolution des largeurs pic à pic du signal de dispersion du proton ( $\Delta H_{pp}$ ) pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ . A 76 MHz, à cause de la forte valeur du temps de relaxation  $T_1$  (plusieurs secondes) des phénomènes de saturation du mode d'absorption empêchent l'enregistrement du spectre lors de la montée en température. Le mode de dispersion a été utilisé car il n'est pas saturé dans les mêmes conditions. Au-dessus de 370 K,  $\Delta H_{pp}$  (G) pour le proton, décroît rapidement lorsque la température augmente. Cependant le rétrécissement est limité à haute température par le champ de modulation ( $\approx 1,9$  G). C'est la raison pour laquelle seules des valeurs de  $\Delta H_{pp}$  supérieures à 2G ont été utilisées pour la détermination de  $\tau_D$  (domaine de température 273-410 K).

Dans le cas du  $^{19}\text{F}$  aucune variation de  $\Delta H_{pp}$  (5,6 G ou 22,4 KHz) n'a été observée dans tout le domaine de température considéré. Ceci implique que la fréquence de saut du fluor est beaucoup plus faible que cette valeur de 22,4 KHz atteinte expérimentalement à la plus haute

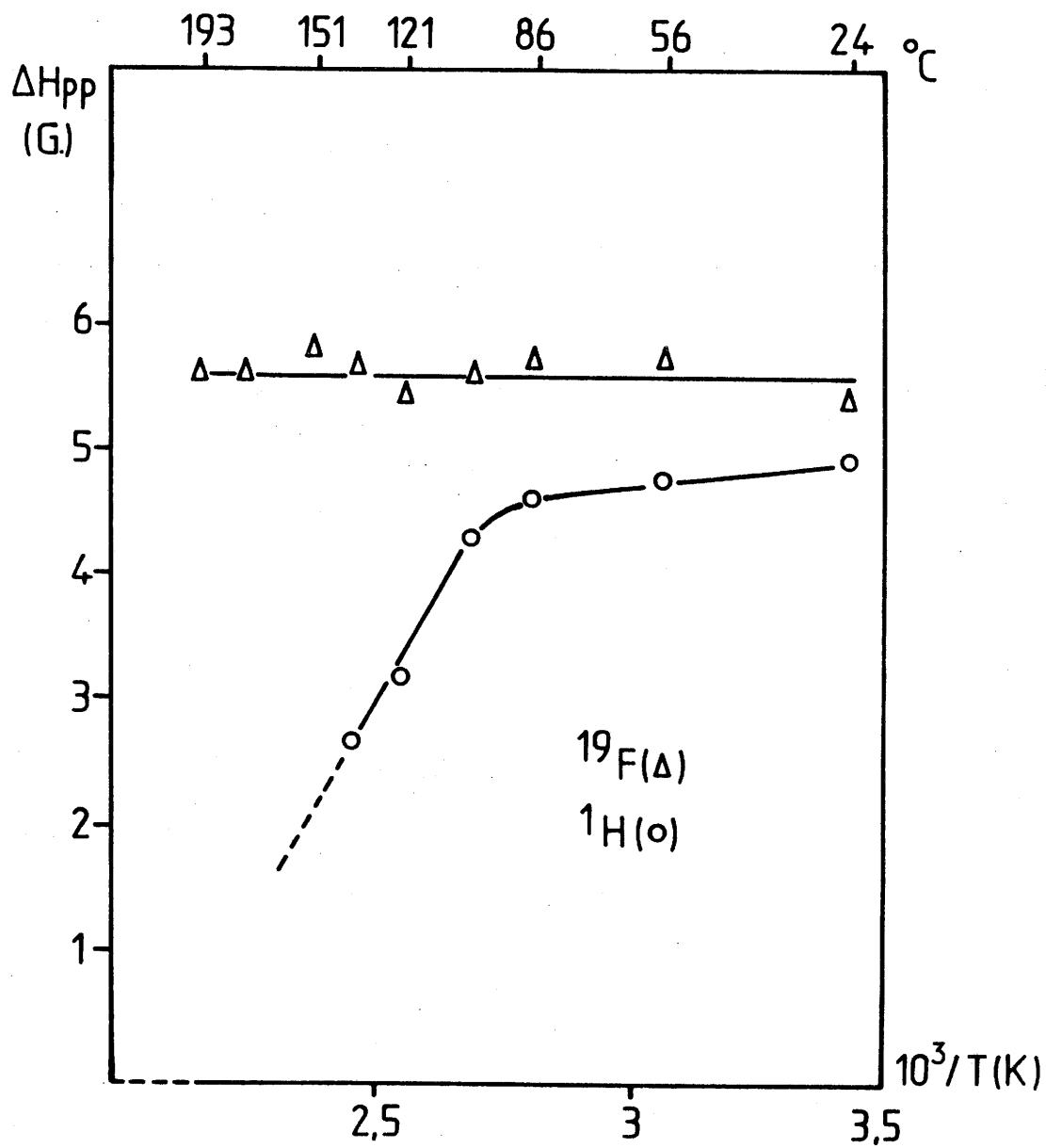


Fig.17 - Evolution thermique de  $\Delta H_{pp}$  dans  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ .

température.

La variation de  $\log \tau_D$  en fonction de  $1/T$  pour le proton est donnée à la figure 18. On en déduit une énergie d'activation de 0,4 eV. La variation thermique du temps de diffusion  $\tau_D$  (s) pour le proton peut être représentée par la relation suivante :

$$\tau_D = 5,997 \times 10^{-10} \exp(4592/T)$$

Si l'on tient compte de la symétrie à longue distance de la structure de  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ , on peut essayer de formuler une hypothèse pour le processus de diffusion de l'hydrogène. Le coefficient de diffusion  $D_{\text{RMN}}$  ( $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ) peut être déterminé à partir de l'expression (62) :

$$D_{\text{RMN}} = \frac{1}{6} \frac{\langle \lambda \rangle^2}{\tau}$$

où  $\langle \lambda \rangle^2$  représente le carré moyen de la distance H-H dans un mécanisme de saut. Si la diffusion s'effectue le long des arêtes  $[110]$  des octaèdres anioniques comme dans les perovskites fluorées  $\text{KCaF}_3$  (63) ou  $\text{KMnF}_3$  (64).  $\lambda$  peut être pris égal à  $a\sqrt{2}/2$  qui correspond à la distance entre 2 sites protonés voisins dans  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ . La variation de  $D_{\text{RMN}}$  en fonction de la température est alors donnée par :

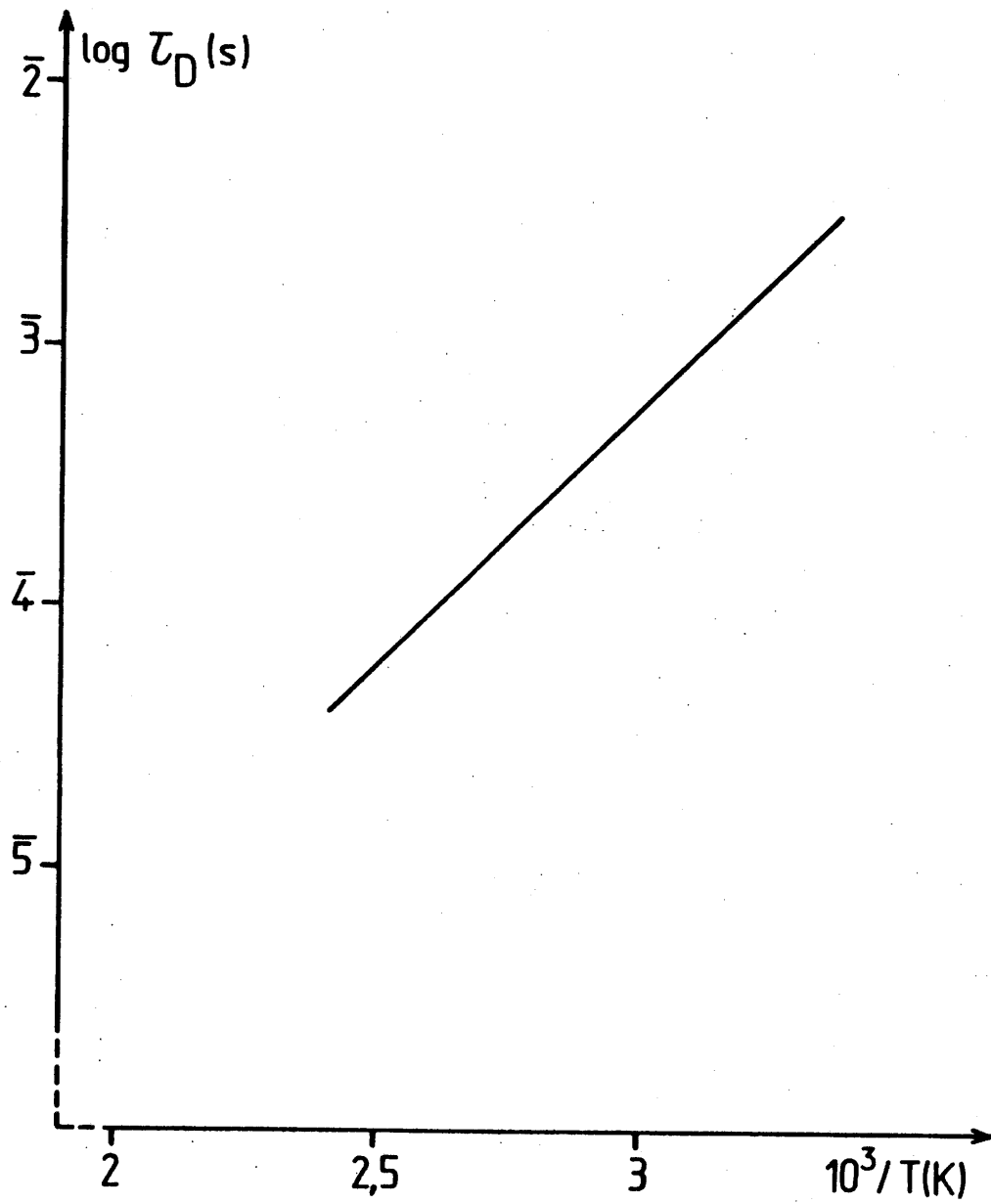


Fig.18 - Variation thermique du logarithme des temps de diffusion  $\tau_D (s)$  dans  $CsCaF_2H$ .

$$D_{\text{RMN}} = 2,855 \times 10^{-7} \exp(-4592/T) \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}.$$

La variation de  $\log D_{\text{RMN}}$  en fonction de  $10^3/T$  de  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  est comparée à celles de  $\text{KCaF}_3$  (pur et dopé en  $\text{O}^{2-}$ ) à la figure 19.  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation  $\Delta E_a \approx 0,4$  eV indiquée précédemment. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour  $\text{KCaF}_3$  où la diffusion du fluor est due à des lacunes résultant de la substitution O-F à basse température ( $\Delta E_a \approx 0,67$  eV) (63). On peut imaginer un mécanisme similaire pour l'hydrogène par l'intermédiaire de lacunes dans le réseau  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ .

### III-1-5- Propriétés de conductivité ionique de $\text{CsCaF}_2\text{H}$

L'étude par RMN de  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  a montré que l'ion  $\text{F}^-$  ne présente aucune mobilité détectable entre 273 et 470 K. Elle a au contraire permis de suggérer qu'il y a probablement un mécanisme lacunaire de diffusion de l'hydrogène. Cependant  $D_{\text{RMN}}$  est très faible même à 400 K ( $D_{400\text{K}} \approx 3 \times 10^{-12} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ ). On ne peut donc attendre une forte conductivité ionique de l'ion hydrure pour un matériau aussi compact que  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ . Pour les composés à hautes performances  $D_{400\text{K}}$  est supérieur à  $10^{-8} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$  (par exemple

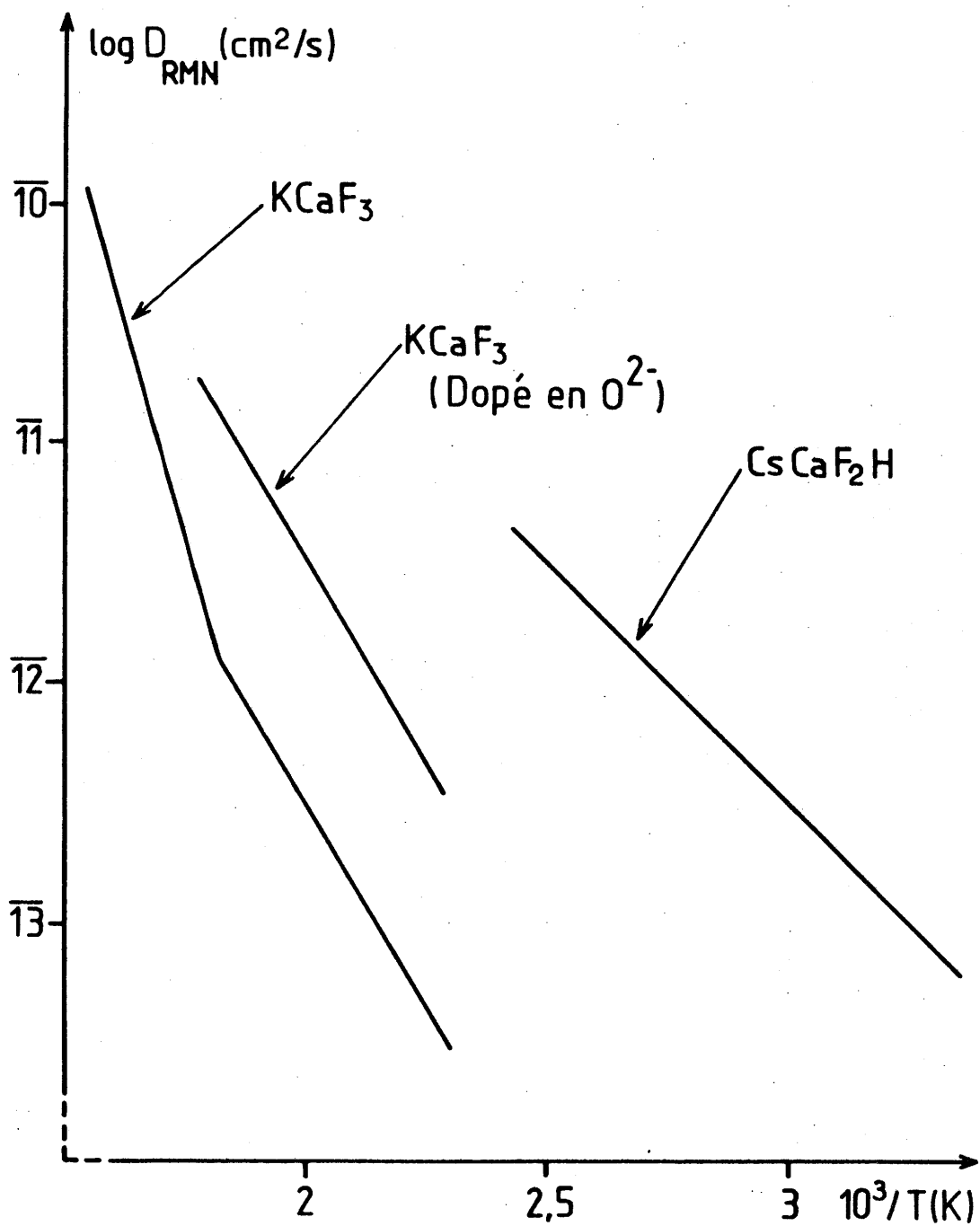


Fig.19 - variation thermique du logarithme du facteur de diffusion  $D_{\text{RMN}}$  pour  $\text{KCaF}_3$  (pur et dopé en  $\text{O}^{2-}$ ) et pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ .



$4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  pour  $\text{KBiF}_4$  (65)). Une étude comparative de la conductivité ionique dans  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  et  $\text{KCaF}_3$  pourrait confirmer une telle hypothèse.

La conductivité électrique de  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  a été mesurée sur des pastilles préalablement frittées à 673 K sous pression d'hydrogène. Les mesures de conductivité ont été réalisées, sous atmosphère d'argon purifié, par la méthode des impédances complexes décrite au paragraphe 2-5 du chapitre I. La conductivité a été déterminée en fonction de la température pour plusieurs cycles compris entre 420 et 570 K. Au-dessous de 420 K les mesures n'étaient pas significatives.

La figure 20 donne la variation de  $\log(\sigma T)$  en fonction de  $10^3/T$  pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ . Une dépendance linéaire est observée dans tout le domaine de température entre  $T \approx 450$  K et  $T \approx 570$  K. Dans ce domaine haute température,  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation  $\Delta E_{h\theta} \approx 1,49$  eV. Pour  $T < 450$  K, les points expérimentaux s'écartent du prolongement de la droite haute température. Le domaine basse température est très étroit et l'énergie d'activation  $\Delta E_{l\theta}$  caractéristique d'une loi d'Arrhenius ne peut être déterminée avec précision  $\Delta E_{l\theta} \approx 0,7 \pm 0,1$  eV. Les valeurs de  $\Delta E_{l\theta}$  et  $\Delta E_{h\theta}$  obtenues pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  sont respectivement proches de celles observées pour  $\text{KCaF}_3$  pur (63). Une grande analogie existe dans le comportement électrique des deux matériaux (Fig.20). A basse température on peut s'attendre à une conductivité extrinsèque due aux impuretés alors que celle-ci serait de type intrinsèque à

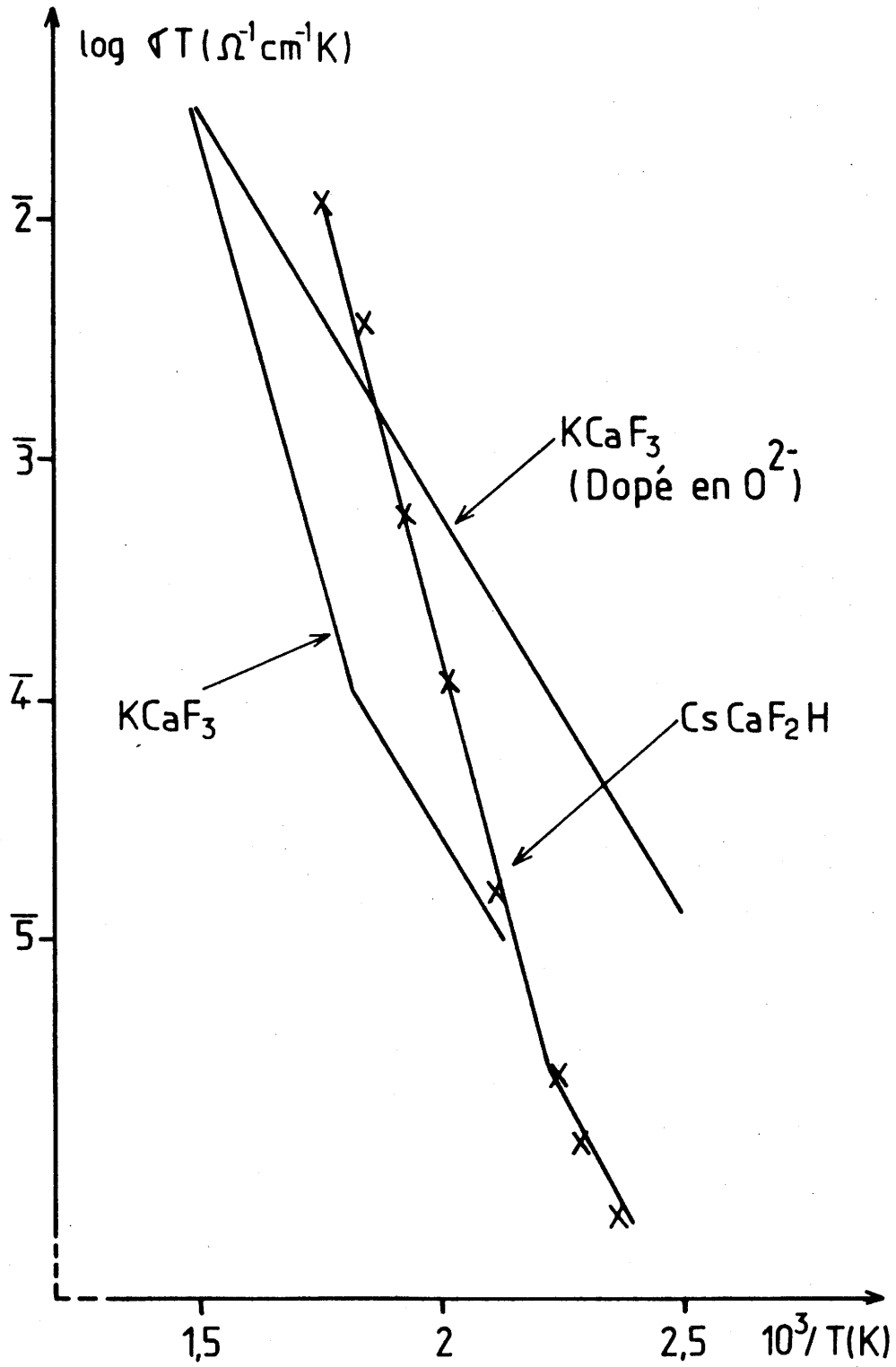


Fig.20 - variation thermique de  $\log (\sigma T)$  pour  $\text{KCaF}_3$  (pur et dopé en  $\text{O}^{2-}$ ) et pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$ .

haute température. La présence de traces d'ions oxydes provenant de la très grande réactivité de ce type de matériaux pourrait expliquer la conductivité extrinsèque.

Pour  $\text{KCaF}_3$ , la conductivité résulte vraisemblablement de l'existence de lacunes de fluor liée à la substitution oxygène-fluor. Une migration anionique due à un mécanisme interstitiel a cependant été proposé dans  $\text{KMnF}_3$  (64). Aussi est-il raisonnable de supposer que la diffusion de l'hydrogène dans le réseau du fluorohydrure obéit à un comportement similaire, c'est-à-dire à une substitution partielle et très faible de l'oxygène à l'hydrogène.

III-1-6- Mise en évidence par RMN du  $^{19}\text{F}$  d'une distorsion des octaèdres dans la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ .

a) Conditions expérimentales

Trois mélanges stoechiométriques correspondant à des compositions particulières de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $x = 0$ ,  $x = 1$  et  $x = 1,50$ ) ont été placés dans des tubes de quartz scellés sous argon purifié. Les poudres de départ étaient préparées selon une méthode décrite au paragraphe 1-2 du chapitre III.

Les monocristaux de  $\text{CsCaF}_3$  ont été préparés au laboratoire par J.P. CHAMINADE à partir de mélanges stoechiométriques de  $\text{CsF}$  et de  $\text{CaF}_2$  préalablement desséchés

sous vide dynamique à 150°C. La cristallisation s'effectue selon la méthode de Bridgman en creuset de platine scellé sous atmosphère inerte.

Le cristal utilisé se présente sous forme d'une plaquette de base carrée de 4mm de côté et dont l'épaisseur était 1,5 mm. La base correspond au plan (100) dans l'hypothèse d'un groupe d'espace Pm3m.

Les spectres RMN du fluor et de l'hydrogène ont été obtenus au moyen d'un spectromètre BRUCKER MSL 200 à transformée de Fourier (voir paragraphe 2-7 du chapitre I). Cet appareil est associé à un cryoaimant délivrant un champ magnétique  $H_0 = 4,7$  T et autorisant la mise en évidence de faibles déplacements chimiques. Les fréquences de Larmor sont respectivement de 200 MHz pour le proton et de 188 MHz pour le fluor. Compte tenu des temps de relaxation  $T_2$  extrêmement courts ( $\approx 30$   $\mu$ s), des techniques d'écho solide ( $\pi/2 - \tau - \pi/2 - \tau'$ ) ont été utilisées de manière à s'affranchir du temps mort de l'électronique. L'absence de tout phénomène diffusif (à 298 K) dans ces phases entraînant des temps de relaxation  $T_1$  très longs (de l'ordre de 10 s) les échantillons ont été dopés au  $Mn^{2+}$  (quelques dizaines de ppm à 1% au maximum pour le cristal de  $CsCaF_3$ ). Dans ces conditions les très bons rapports signal sur bruit obtenus après accumulation évitent tout lissage des signaux et nous assurent qu'aucune déformation

artificielle des spectres ne s'est produite après transformée de Fourier.

b) Analyse des résultats expérimentaux

b-1) RMN de  $^{19}\text{F}$  :

La résonance du fluor a été observée à 298 K pour trois compositions particulières de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  correspondant respectivement au fluorure pur  $\text{CsCaF}_3$  et aux fluorohydrures  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  et  $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$ .

La figure 21 donne les spectres de résonance du fluor. Chaque signal a une forme complexe, il est constitué de deux massifs pour lequel le rapport des hauteurs de pics est indépendant de la composition, il est égal en moyenne à 1,67. L'écart entre pics est également sensiblement constant compte tenu de la précision de l'enregistrement ( $\delta = 90 \pm 10$  ppm) :  $17 \pm 2$  kHz, valeur relativement faible pour le noyau  $^{19}\text{F}$  (66).

L'ensemble de ces résultats pourrait s'interpréter soit par l'existence de deux types de sites cristallographiques différents pour les atomes de fluor correspondant chacun à une valeur particulière de déplacement chimique, soit par des positions équivalentes des atomes de fluor affectés d'un déplacement chimique

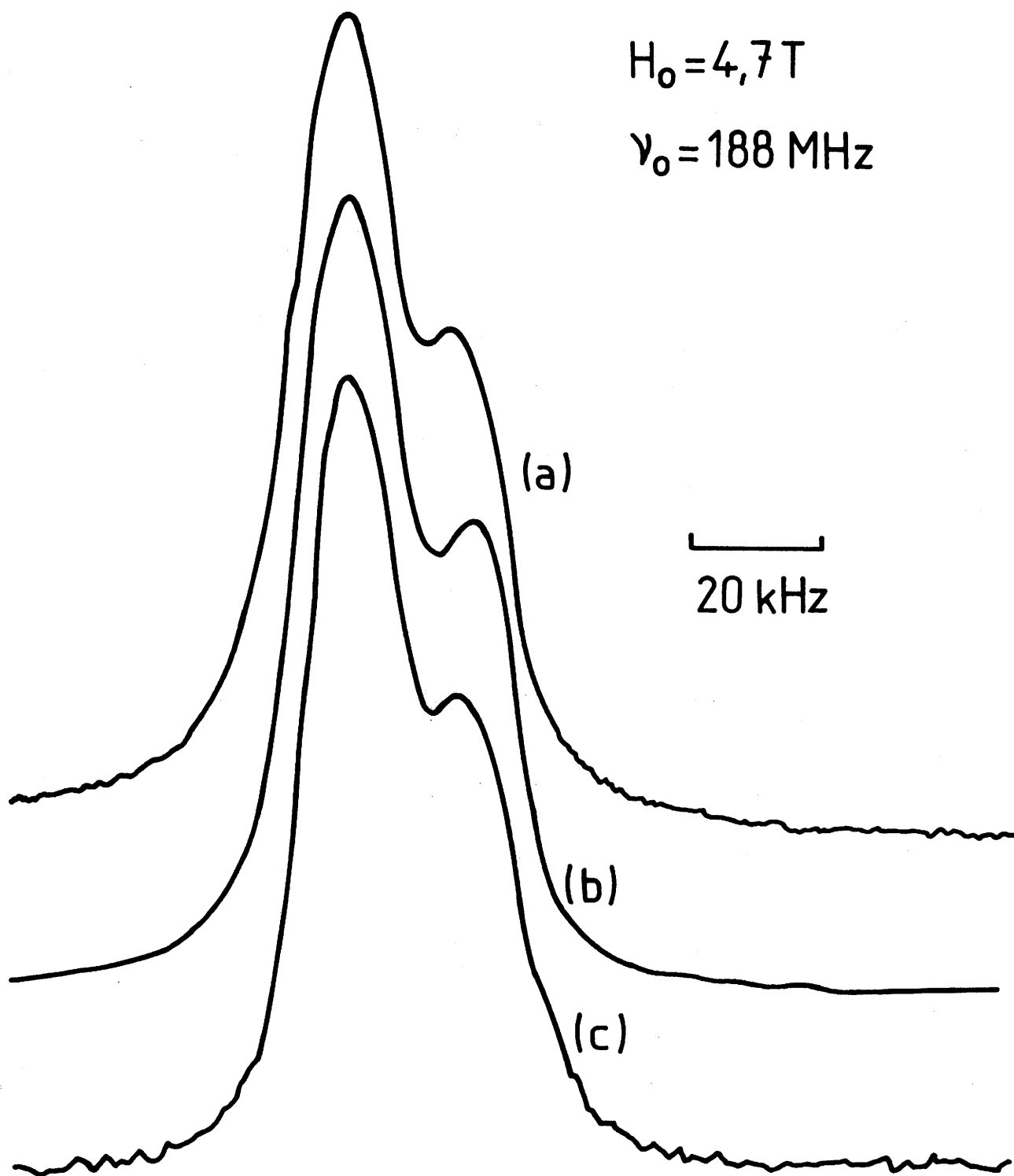


Fig.21 - Spectres RMN<sup>19</sup>F relatifs à CsCaF<sub>3</sub> (a), CsCaF<sub>2</sub>H (b) et CsCaF<sub>1,50</sub>H<sub>1,50</sub> (c).

anisotrope par suite de la coordination 2 qu'ils adoptent au sein du réseau d'octaèdres,  $[\text{Ca}(\text{F},\text{H})_6]$  à sommets communs. En revanche la similarité des trois spectres montre que le phénomène observé n'est lié ni au taux de substitution plus ou moins important de l'hydrogène au fluor, ni à un ordre anionique dans les fluorohydrures. Il semble résulter au contraire de la nature des sites anioniques au sein du réseau. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  pour lequel il a été montré que la substitution fluor-hydrogène était statistique (voir paragraphe 1-3 du chapitre III).

L'étude par RMN d'un monocristal de  $\text{CsCaF}_3$  a permis dans un second temps d'observer les signaux du fluor selon deux directions cristallographiques décalées de  $90^\circ$  l'une par rapport à l'autre.

La figure 22 regroupe les spectres obtenus lorsque le champ Zeeman est respectivement perpendiculaire (a) et parallèle (b) à la face (100) du cristal pour le groupe d'espace  $\text{Pm}3\text{m}$ .

On observe alors un signal constitué de deux raies dont l'éclatement varie considérablement en fonction de l'orientation ( $24,0 \pm 0,1$  kHz lorsque la face est parallèle à  $\text{H}_0$ ,  $15,5 \pm 0,1$  kHz lorsqu'elle est perpendiculaire). L'intensité relative des deux raies dépend fortement aussi de l'orientation du cristal par rapport au champ de

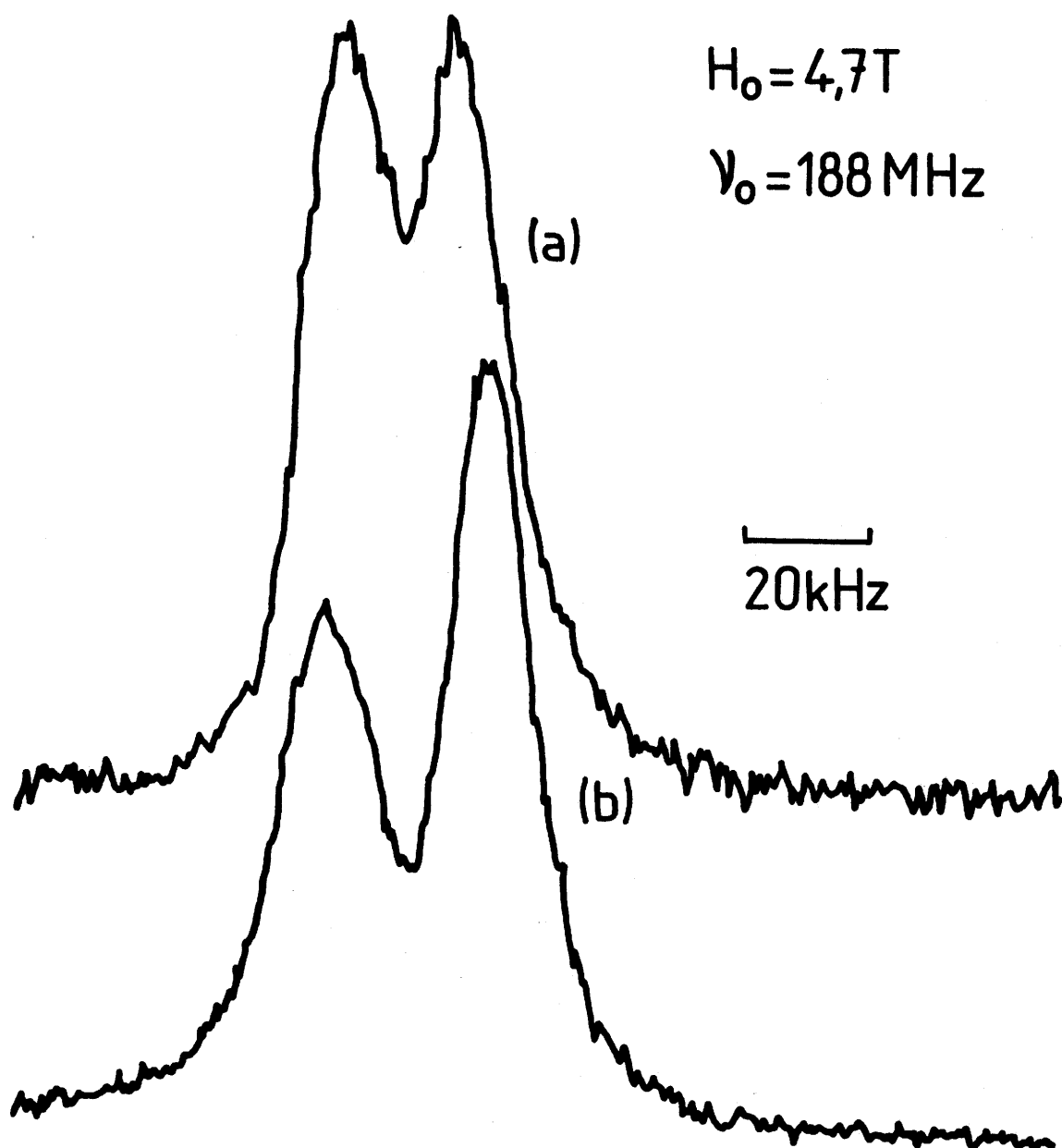


Fig.22 - Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  pour le monocristal  $\text{CsCaF}_3$  (a) :  
face  $(100) \perp H_0$  ; (b) : face  $(100) // H_0$ .



radiofréquence  $H_1$ .

Au vu de ces résultats il devient possible de trancher entre les deux hypothèses formulées au départ. Plusieurs arguments vont en effet à l'encontre d'un déplacement chimique anisotrope :

(i) l'allure des spectres de poudre comporte un minimum prononcé entre les deux pics qui ne peut en aucun cas être reproduit par simulation;

(ii) pour une structure de symétrie cubique le tenseur de déplacement chimique devrait être axial avec un axe orienté le long de la direction Ca-F-Ca, compte tenu du caractère fortement ionique de cette liaison. Le spectre obtenu sur monocristal, lorsque le champ magnétique est parallèle à la direction (001) pourrait rendre compte de ce phénomène, mais dans un plan perpendiculaire on devrait observer soit un spectre identique (c'est-à-dire avec le même éclatement) pour les directions (100) et (010), soit un spectre à trois raies pour une direction quelconque du plan.

Les résultats obtenus sont cohérents en revanche avec l'existence de deux types de sites anioniques pour le fluor. Dans cette hypothèse en effet la séparation des deux raies dépend de l'orientation du cristal par rapport à  $H_0$ . De surcroît l'intensité relative de ces deux raies liée à la probabilité des transitions entre niveaux magnétiques nucléaires varie aussi avec l'orientation du champ de

radiofréquence  $H_1$  par rapport aux vecteurs internucléaires.

b-2) RMN de  $^1H$

La RMN du proton a été enregistrée à 298 K pour deux compositions particulières de la solution solide  $CsCaF_{3-x}H_x$  ( $x = 1$  et  $1,50$ ). La figure 23 permet de comparer les deux spectres. Ils sont formés tous deux d'une raie presque symétrique. Sa largeur à mi-hauteur varie de  $15,5 \pm 0,1$  kHz pour  $CsCaF_2H$  (demi-largeurs  $7,76 \pm 0,05$  et  $7,72 \pm 0,05$  kHz) à  $17,9 \pm 0,1$  kHz pour  $CsCaF_{1,50}H_{1,50}$  (demi-largeurs à mi-hauteur  $8,80 \pm 0,05$  et  $9,12 \pm 0,05$  kHz), augmentation légère qu'explique la proportion plus élevée d'hydrogène dans le deuxième échantillon. La faible variation du déplacement chimique ne doit pas surprendre pour  $^1H$  pour lequel l'influence du déplacement chimique est plus atténuée que pour  $^{19}F$  et largement masquée par les élargissements dipolaires. Enfin on peut noter que l'allure un peu pointue des maxima des raies de résonance est probablement due à une très légère hydrolyse des fluorohydrures, donc à l'apparition de quelques ions hydroxyde liée à la très grande hygroscopicité des matériaux.

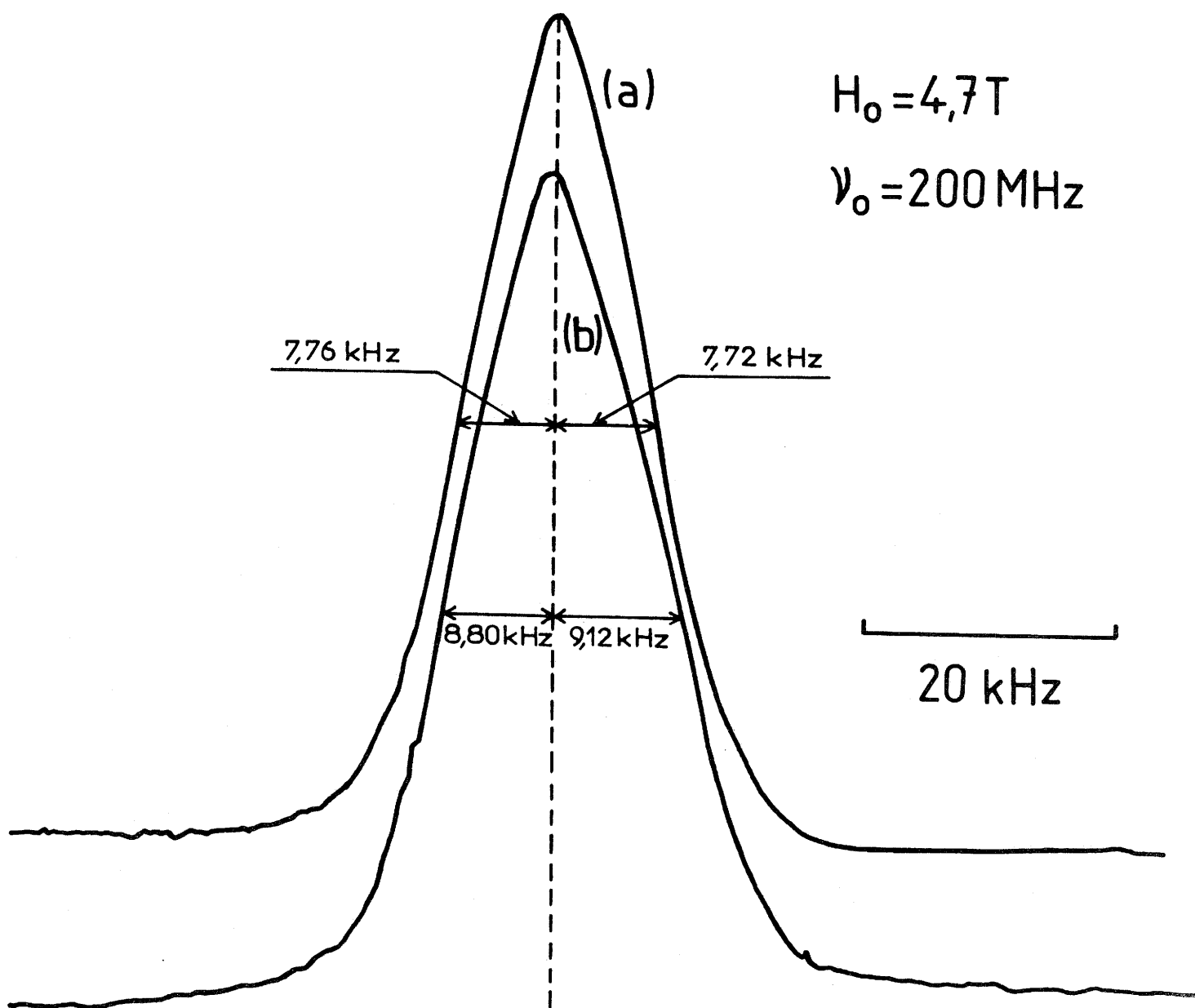


Fig.23 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  (a) et  $\text{CsCaF}_{1,5}\text{H}_{1,5}$  (b).

## c) Discussion

Les intensités des deux massifs de la raie de résonance du fluor dans la poudre de composition  $\text{CsCaF}_3$  résultent de la superposition des effets des déplacements chimiques de deux types de fluor. Le rapport constant de ces intensités semble confirmer l'hypothèse d'une distorsion axiale des octaèdres  $[\text{CaF}_6]$  : les six atomes de fluor équivalents pourraient ainsi donner naissance à quatre fluor équatoriaux et deux axiaux. Cette distorsion structurale serait donc une caractéristique du fluorure de base lui-même. On comprend alors qu'elle puisse se retrouver pour les compositions partiellement hydrogénées  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  et  $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$  où l'hydrogène occupe par substitution statistique les six sommets des octaèdres  $[\text{CaF}_4\text{H}_2]$  et  $[\text{CaF}_3\text{H}_3]$ (67).

En se basant sur les résultats obtenus tant pour le monocristal que pour la poudre de  $\text{CsCaF}_3$  on peut penser que nous sommes en présence soit d'une très légère distorsion structurale due à la coordinence du fluor mais trop faible pour être mise en évidence par diffraction X, soit d'une distribution d'octaèdres de symétrie  $D_{4h}$  comportant une orientation aléatoire de l'axe  $C_4$  par rapport aux axes cristallographiques de la perovskite.

Une étude par RMN de  $^{133}\text{Cs}$  de spin  $I = 7/2$ , qui possède donc un moment quadrupolaire, pourrait apporter une nouvelle confirmation et des renseignements complémentaires sur cette distorsion. Enfin une étude fine par diffraction X sur monocristal de  $\text{CsCaF}_3$  pourrait achever de déterminer la symétrie exacte de cette perovskite fluorée.

### III-2- LE FLUOROHYDRURE $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$ ( $0 \leq x \leq 0,80$ )

#### III-2-1- Introduction

La proximité des valeurs des rayons ioniques de l'euporium et du strontium ( $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,17 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,18 \text{ \AA}$  (16)) et l'existence du fluorohydrure de strontium  $\text{SrF}_{2-x}\text{H}_x$ , permettaient de prévoir que l'étude du système  $\text{EuH}_2\text{-EuF}_2$  conduirait à la formation d'une solution solide. De plus il était intéressant de connaître le comportement magnétique de la solution solide fluorohydrurée en fonction du taux de substitution. En effet  $\text{EuH}_2$  est ferromagnétique avec une température de Curie de 24K (67) alors que  $\text{EuF}_2$  est antiferromagnétique avec une température de Néel de 2K (68).

#### III-2-2- Préparation et caractérisation de la solution solide $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$

L'étude du système  $\text{EuH}_2\text{-EuF}_2$  à 800°C a permis de mettre en évidence une solution solide  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  dont le domaine d'homogénéité correspond aux valeurs de  $0 \leq x \leq 0,80$ . Les spectres de diffraction X des fluorohydrures pour  $x \leq 0,80$  ( $\text{H}^-/\text{F}^- = 2/3$ ) sont analogues à celui de la fluorine cubique  $\text{EuF}_2$ . Tous les fluorohydrures préparés à ce jour présentent la même structure que les fluorures de départ ( $\text{LiF}_{1-x}\text{H}_x$  (46),  $\text{MF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) (47,48)). La dissolution d'une petite quantité d'hydrogène dans le

fluorure accroît sa stabilité car la chaleur de formation de l'hydrure est plus faible que celle du fluorure. Pour des compositions  $x > 0,80$  on observe un domaine biphasé :  $\text{EuH}_2$  et le fluorohydrure limite  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  de structure fluorine. Dans tout le domaine de composition de la solution solide le paramètre cristallin est pratiquement constant. La variation de  $a$  est de  $0,013 \text{ \AA}$  entre  $\text{EuF}_2$  ( $a = 5,842 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ) et la phase limite  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  ( $a = 5,855 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ). L'étude effectuée par J.F. BRICE (47,48) sur les fluorohydrures d'alcalino-terreux, qui ont un spectre identique à celui de l'euporium, a montré que la distribution des anions dans les sites anioniques de la fluorine était statistique.

L'examen des spectres X des fluorohydrures d'euporium isolés sur tout le domaine de composition permet de constater qu'il n'y a ni éclatement des raies de diffraction ni apparition de nouvelles raies par rapport au spectre de  $\text{EuF}_2$ . La distribution des ions  $\text{H}^-$  et  $\text{F}^-$  doit donc être statistique dans les sites anioniques.

### III-2-3- Variations de l'aimantation de $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$ en fonction du champ magnétique

La présence de faibles quantités d'oxyde d'euporium  $\text{EuO}$  (2 à 6 %) dans  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  nous a conduit à corriger la mesure de l'aimantation selon l'équation :

$$\sigma_{t,g} = (1-x) \sigma_{p,g} + x \sigma_{\text{EuO},g} \quad (\text{I})$$

où  $\sigma_{t,g}$  aimantation massique totale  
 $\sigma_{p,g}$  aimantation massique de  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  pur  
 $x$  fraction massique de  $\text{EuO}$ .

Considérons que les fluorohydrures d'euporium présentent un comportement paramagnétique à une température  $\theta_p$  très inférieure à la température de Curie de  $\text{EuO}$  ( $T_c \approx 76\text{K}$  (69)). Comme précédemment noté  $\text{EuF}_2$  est antiferromagnétique avec une température de Néel de 2K et  $\text{EuH}_2$  est ferromagnétique avec un point de Curie à 24K. Au-dessus de 76K, la susceptibilité magnétique massique totale ( $\chi_{t,g}$ ) est exprimée par :

$$\chi_{t,g} = (1-x) \chi_{p,g} + x \chi_{\text{EuO},g} \quad (\text{II})$$

où  $\chi_{p,g}$  susceptibilité magnétique massique pur  
 $\chi_{\text{EuO},g}$  susceptibilité magnétique massique de  $\text{EuO}$

A une température intermédiaire entre  $\theta_p$  et 76K, l'équation (I) peut être écrite sous la forme :

$$\sigma_{t,g} = (1-x) \chi_{p,g} H_o + x \sigma_{\text{EuO},g} \quad (\text{III})$$

où  $H_o$  est le champ magnétique appliqué.

L'aimantation du fluorohydrure d'euporium  $\sigma_{p,g}$  peut être obtenue à partir des équations (II) et (III). Les résultats obtenus pour trois compositions de la solution solide d'euporium fluorohydrurée ont été corrigés par ce procédé et comparés à celui de  $\text{EuF}_2$  (Tableau XXIV). Sur tout le domaine de composition il n'y a pas de modification des propriétés magnétiques. Les figures 24 et 25 représentent



| Structure                             | Quantité d'EuO | Constante de Curie | $\theta_p$ |
|---------------------------------------|----------------|--------------------|------------|
| EuF <sub>2</sub>                      |                | 7,87               | - 6 K      |
| EuF <sub>1,60</sub> H <sub>0,40</sub> | 2,6 %          | 8,05               | - 6,23 K   |
| EuF <sub>1,33</sub> H <sub>0,67</sub> | 3,83 %         | 7,72               | - 5,96 K   |
| EuF <sub>1,20</sub> H <sub>0,80</sub> | 6,11 %         | 7,76               | - 5,83 K   |

Tableau XXIV

Comparaison des propriétés magnétiques de EuF<sub>2</sub> à celles de plusieurs compositions de la solution solide de fluorohydrure d'europium.



Fig.24 - Aimantation massique totale ( $\sigma_{t,g}$ ) de  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  en fonction du champ magnétique appliqué avant correction.

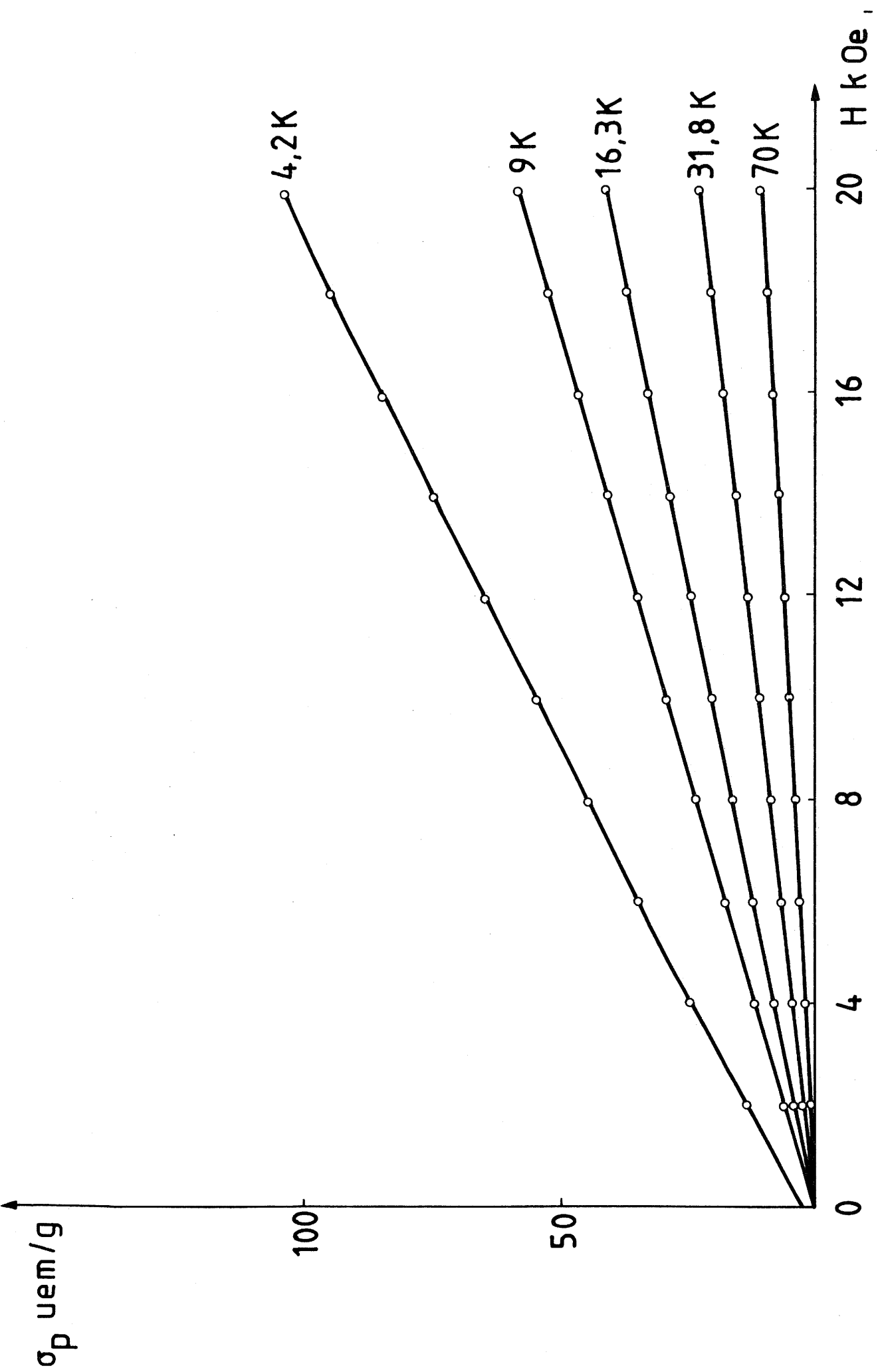


Fig.25 - Aimantation massique pure ( $\sigma_{p,g}$ ) de  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  en fonction du champ magnétique appliqué après correction.

respectivement l'aimantation massique de  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  avant et après correction en fonction du champ magnétique appliqué.

Le tracé de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température présente une variation linéaire avec un point de Curie paramagnétique correspondant à  $\theta_p \approx -6\text{K}$  (Fig.26).

### III-2-4- Etude par résonance Mössbauer de $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$

#### a) Rappels théoriques sur la résonance Mössbauer de $^{151}\text{Eu}$ .

##### a-1) Les interactions noyaux-environnement : les interactions hyperfines.

Il y a, réaction entre le noyau et son environnement. Cette interaction contribue à l'énergie totale du système. Les énergies mises en jeu lors de ces interactions sont beaucoup plus petites que celles trouvées couramment en physique nucléaire ; on donne à ces interactions le qualificatif d'hyperfines. Trois types d'interactions hyperfines existent entre le noyau, les électrons et les atomes environnants. Deux sont d'origine électrostatique : le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire, le troisième est relatif aux interactions magnétiques.

Dans ce paragraphe nous n'examinerons que les

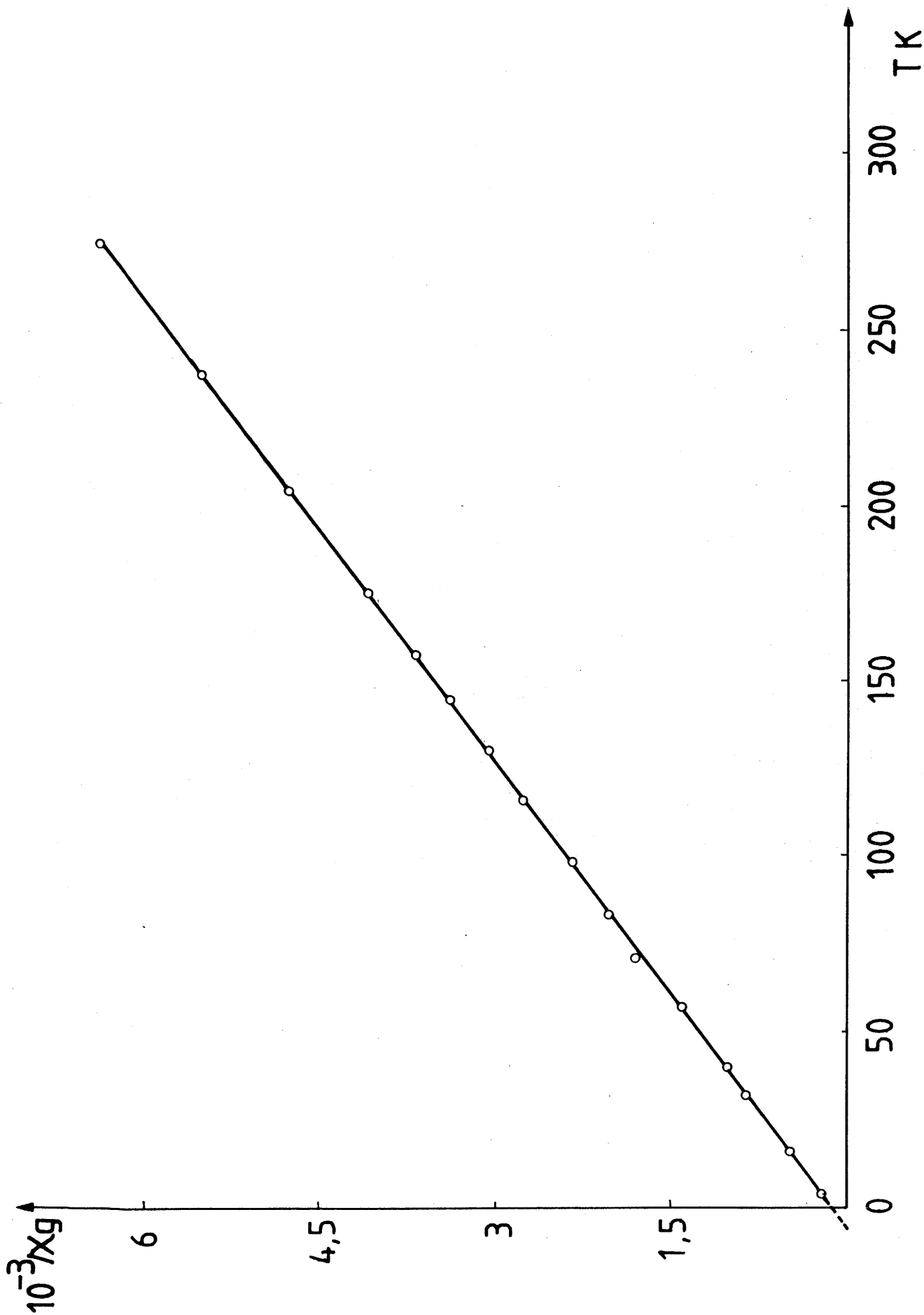


Fig. 26 - Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$ .

perturbations créées par les interactions noyau-environnement sur les énergies entre un niveau fondamental de spin  $I = 5/2$  et un état excité de spin  $I = 7/2$  (transition  $7/2 \rightarrow 5/2$  observées pour  $^{151}\text{Eu}$ ).

Seules les interactions hyperfines électrostatiques de type déplacement isomérique seront présentées ici.

#### a-1-1- Variation du déplacement isomérique avec la densité de charge électronique.

Le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique entre une charge nucléaire de rayon quadratique moyen  $\langle r^2 \rangle$  et les charges électriques environnantes conduit à l'expression du déplacement d'énergie des niveaux nucléaires  $\Delta E$  :

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} z e^2 \langle r^2 \rangle |\psi(0)|^2$$

où  $|\psi(0)|^2$  = densité de charge électrique au niveau du noyau.

La variation du volume des charges nucléaires entre l'état fondamental  $\langle r_f^2 \rangle$  et l'état excité  $\langle r_e^2 \rangle$  ainsi que la différence de densité électronique au noyau entre la source et l'absorbeur ( $|\psi_s(0)|^2$  et  $|\psi_a(0)|^2$ ) affecteront l'énergie de transition. Le déplacement isomérique  $\delta$  de la raie d'absorption est donné par la relation :

$$\delta = \frac{2\pi}{3} z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\psi_a(o)|^2 - |\psi_s(o)|^2)$$

avec  $R^2 \frac{\Delta R}{R} = \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle$

Pour l'euporium diverses valeurs ont été proposées pour  $\frac{\Delta R}{R}$  mais toutes sont positives (pour  $^{57}\text{Fe}$   $\frac{\Delta R}{R}$  est négatif). A cause du terme  $|\psi_s(o)|^2$ , le déplacement isomérique est relatif à une source qui doit toujours être précisée. On peut également s'affranchir de ce terme en calculant le déplacement isomérique par rapport à une substance de référence prise toujours comme absorbeur. Pour un noyau donné,  $|\psi_s(o)|^2$  étant fixé, le déplacement isomérique varie linéairement avec la densité électronique au noyau dans l'absorbeur  $|\psi_a(o)|^2$  qui est fonction de l'environnement chimique du noyau. Ainsi  $|\psi_a(o)|^2$  augmente quand :

- le nombre d'électrons f diminue (diminution de l'écrantage des électrons s par les électrons f) ,
- le nombre d'électrons s augmente, le nombre d'électrons f restant constant.

De manière générale le déplacement isomérique est beaucoup moins sensible au nombre d'électrons f et beaucoup plus sensible au nombre d'électrons s.

Dans le cas des solides, contrairement aux ions libres, la configuration électronique n'est pas clairement déterminée et la valeur de  $|\psi_a(o)|^2$  va dépendre de la nature et de la force des liaisons avec les atomes ou les ions

voisins.

Dans le cas de l'euporium, les valeurs du déplacement isomérique se répartissent pour chaque degré d'oxydation dans un domaine bien déterminé. Pour un même état de valence, les variations de  $\delta$  renseignent également sur le degré de covalence des liaisons par l'intermédiaire du taux d'occupation des orbitales s. Nous avons reporté à la figure 27 quelques valeurs des déplacements isomériques correspondant à différents degrés d'oxydation et divers états de valence de l'euporium.

La densité électronique croît lorsqu'on se déplace du bas vers le haut du diagramme représenté à la figure 27. Les déplacements isomériques des composés de  $\text{Eu}^{3+}$  à caractère ionique sont voisins de zéro. Pour les composés de  $\text{Eu}^{3+}$  à caractère métallique, les déplacements isomériques sont sensiblement compris entre +3 et +4  $\text{mm s}^{-1}$ . L'euporium métal et les composés intermétalliques couvrent un domaine entre -8 et -10  $\text{mm s}^{-1}$ . La décroissance de la densité électronique est causée par la contribution des électrons de conduction. Pour les composés de  $\text{Eu}^{2+}$  essentiellement ioniques, il y a addition d'un électron 4f qui entraîne un écrantage plus important de la densité électronique 6s et cause une décroissance de  $|\psi_a(0)|^2$ . Ceci se traduit par une augmentation en valeur absolue du déplacement isomérique. Les déplacements isomériques de ces composés sont centrés autour de -14  $\text{mm s}^{-1}$ . La position exacte du pic de résonance pour un ion  $\text{Eu}^{2+}$  pur ( $4f^7, 6s^0$ ) n'est pas connue avec



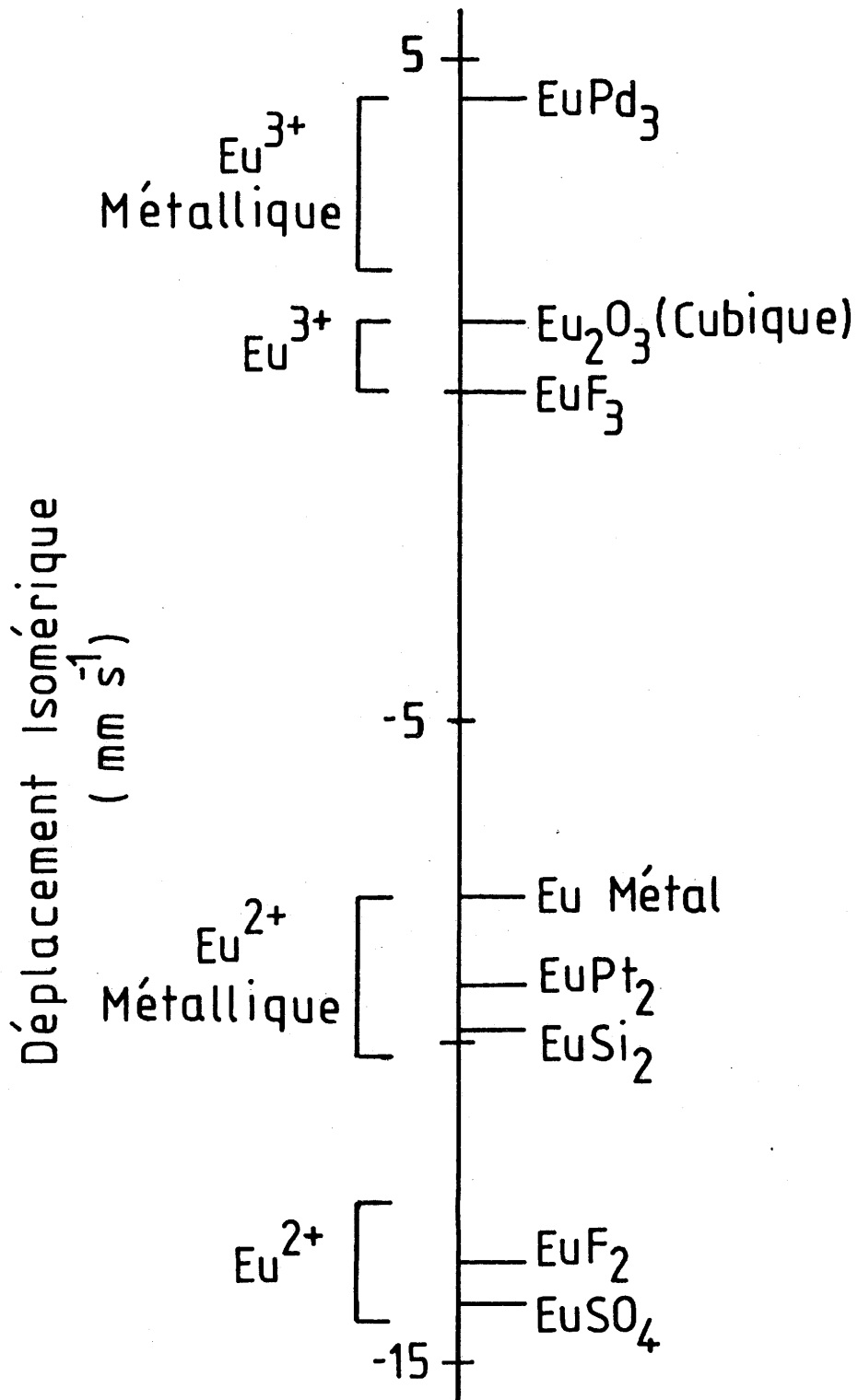


Fig. 27 - Déplacement isomérique de quelques composés de l'euporium.

précision. Le déplacement isomérique le plus négatif a été trouvé pour  $\text{EuSO}_4$ ,  $\delta = -14 \text{ mm s}^{-1}$  (par rapport à  $\text{EuF}_3$ ). Ce résultat permet d'attribuer 58 % de caractère ionique à la liaison europium-ligand dans ce composé. Les différences observées pour chaque classe de composés peuvent être probablement expliquées par un mélange de caractère covalent des orbitales 6s, 5p et 5d.

a-1-2) Variation thermique du déplacement isomérique.

Le déplacement isomérique est également fonction de la température. Le déplacement isomérique  $\delta$  de la raie d'absorption Mössbauer avec la température est la somme d'une contribution intrinsèque  $\delta_I$  et d'une contribution extrinsèque  $\delta_{\text{SOD}}$  :

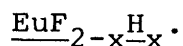
$$\delta(T) = \delta_I + \delta_{\text{SOD}}$$

avec SOD : effet Döppler du second ordre (second order Döppler). Le terme  $\delta_I$  est indépendant de la température. Le terme  $\delta_{\text{SOD}}$  est proportionnel à la vitesse quadratique moyenne du noyau Mössbauer. Pour un solide de Debye ce terme est donné par la relation :

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{9}{16} \frac{E_o k_B}{Mc^2} \left[ \theta_D + 8T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right]$$

pour  $\text{EuF}_2$   $\delta_{\text{SOD}} = 3 \times 10^{-4} \text{ mm s}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (70)

b) Etude par résonance Mössbauer du système



Les spectres Mössbauer obtenus à 293 K pour diverses compositions du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  ont été reportés à la figure 28. Tous ces spectres présentent essentiellement un seul pic d'absorption caractéristique de  $\text{Eu}^{2+}$ . Une très légère absorption visible au voisinage du zéro de l'échelle de vitesse dénote la présence dans certains échantillons de petites quantités de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Le déplacement isomérique trouvé pour  $\text{EuF}_2$ ,  $\delta = -13,62 \text{ mm s}^{-1}$  est en bon accord avec les diverses valeurs proposées dans la littérature (71,72).

Le remplacement du fluor par l'hydrogène dans  $\text{EuF}_2$  entraîne une variation sensible du déplacement isomérique (Fig.29). Ceci correspond à un accroissement de la densité électronique au niveau du noyau d'euporium et reflète l'augmentation de population de l'orbitale de valence 6s et donc indirectement l'appauvrissement de population des orbitales 4f et 5d. Il existe une corrélation entre l'ionicté de la liaison et le déplacement isomérique pour des composés isostructuraux. G. GERTH et coll. (71) ont montré qu'il y avait corrélation linéaire entre le déplacement isomérique et l'ionicté comme l'a définie R.T. SANDERSON (73). L'utilisation de l'abaque de G. GERTH (71) permet de déterminer approximativement le caractère ionique de la liaison Eu-ligand pour diverses compositions

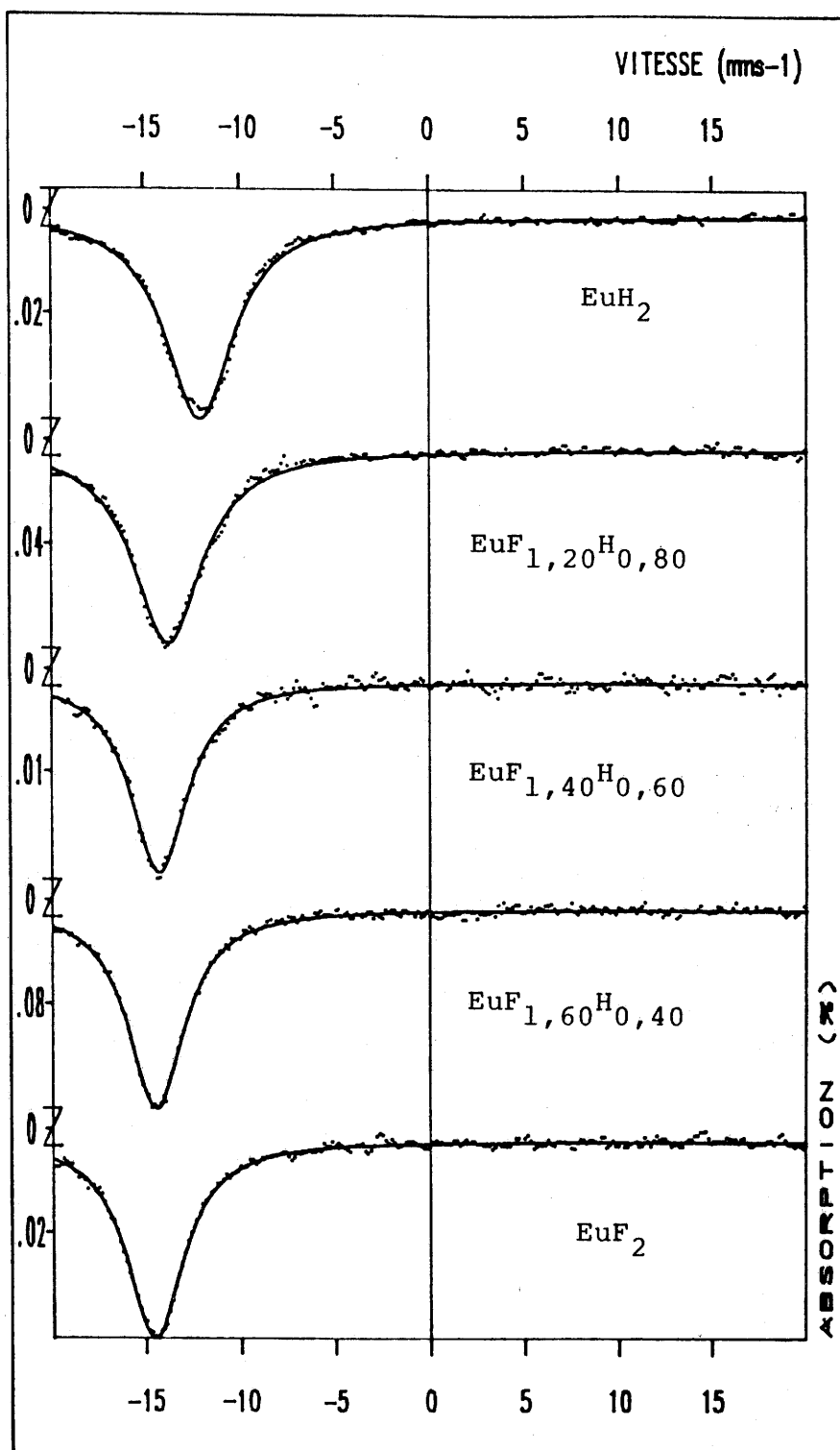


Fig.28 - Les spectres Mössbauer obtenus à 293 K pour diverses compositions du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 0,40; 0,60; 0,80$  et 2).

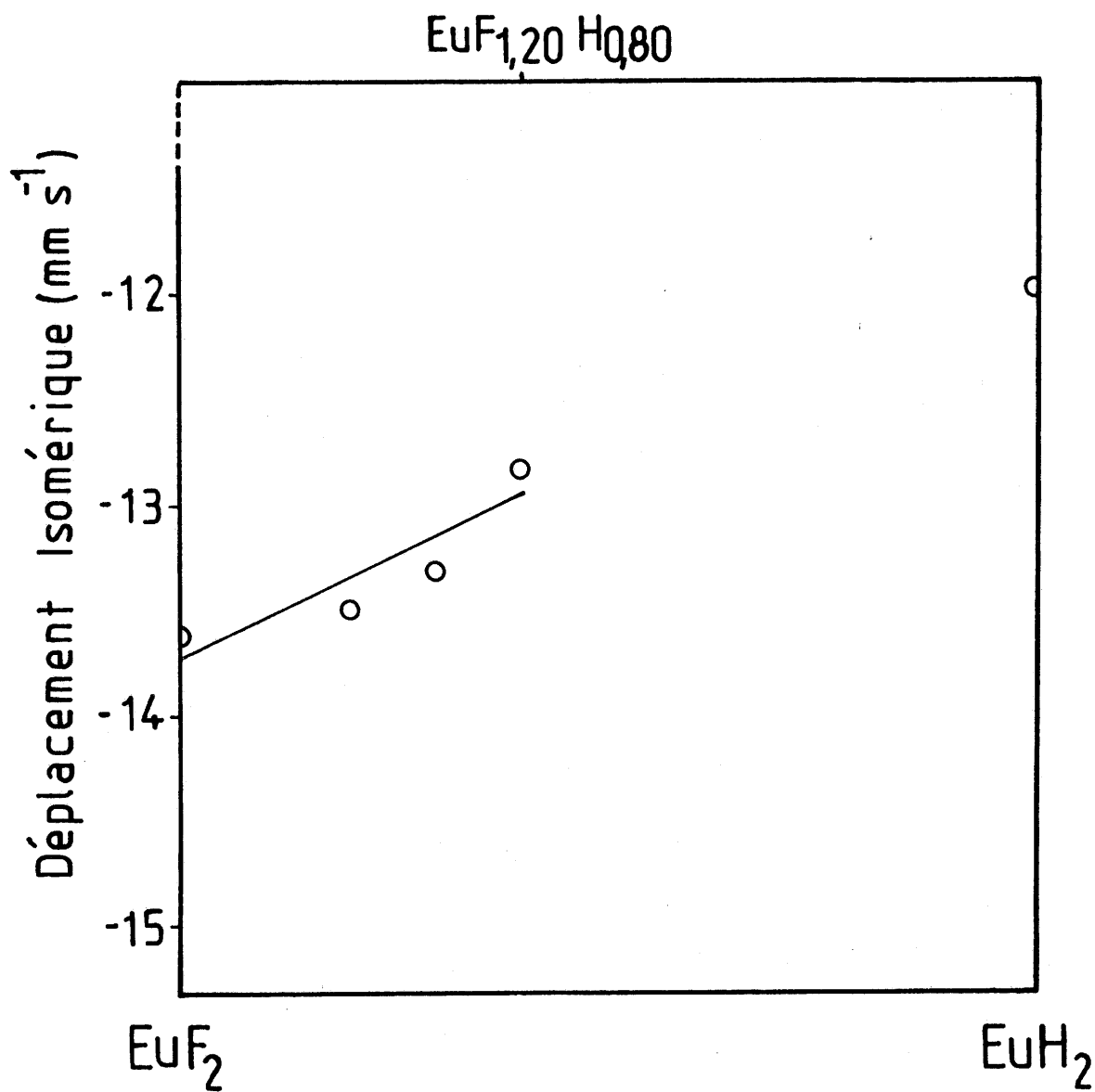


Fig.29 - Variation du déplacement isomérique pour diverses compositions du système EuF<sub>2-x</sub>H<sub>x</sub> (x = 0; 0,40; 0,60; 0,80 et 2).

(Tableau XXV). On constate qu'une modification importante de l'environnement local de l'euporium modifie de façon sensible le caractère iono-covalent de la liaison métal-ligand. L'accentuation du caractère covalent quand  $x$  augmente est due à un accroissement de population de l'orbitale de valence  $6s$  de l'euporium et résulte certainement d'un transfert de charge des orbitales  $s$  (ou  $p$ ) du ligand.

#### REMARQUE

Au cours des études effectuées sur les fluoro-hydrures d'euporium, l'existence d'une solution solide  $\text{CsEuF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ) a été mise en évidence à  $500^\circ\text{C}$  (voir paragraphe 1-3-a du chapitre I). Comme le fluorure  $\text{CsEuF}_3$ , elle présente une maille de symétrie cubique de type perovskite. L'introduction d'hydrogène dans la maille cubique de  $\text{CsEuF}_3$  entraîne une augmentation sensible du paramètre (pour  $\text{CsEuF}_3$ ,  $a = 4,770 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et pour  $\text{CsEuF}_{1,40}\text{H}_{1,60}$ ,  $a = 4,803 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ).

Les spectres Mössbauer obtenus à  $293 \text{ K}$  pour diverses compositions du système  $\text{CsEuF}_{3-x}\text{H}_x$  ont été reportés à la figure 30. Le déplacement isomérique de l'absorption relative à  $\text{Eu}^{2+}$  diminue lorsque  $x$  augmente. On retrouve le même comportement que pour le système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  : un affaiblissement de l'ionicité de la liaison euporium-ligand lorsqu'on remplace le fluor par l'hydrogène.

| Taux de substitution (x) | Composition des phases             | Pourcentage de l'ionicité |
|--------------------------|------------------------------------|---------------------------|
| 0                        | $\text{EuF}_2$                     | 48 %                      |
| 0,40                     | $\text{EuF}_{1,60}\text{H}_{0,40}$ | 47 %                      |
| 0,60                     | $\text{EuF}_{1,40}\text{H}_{0,60}$ | 45 %                      |
| 0,80                     | $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$ | 40 %                      |

Tableau XXV

Détermination du caractère ionique de la liaison Eu-ligand pour diverses compositions du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$

(x = 0; 0,40; 0,60 et 0,80).

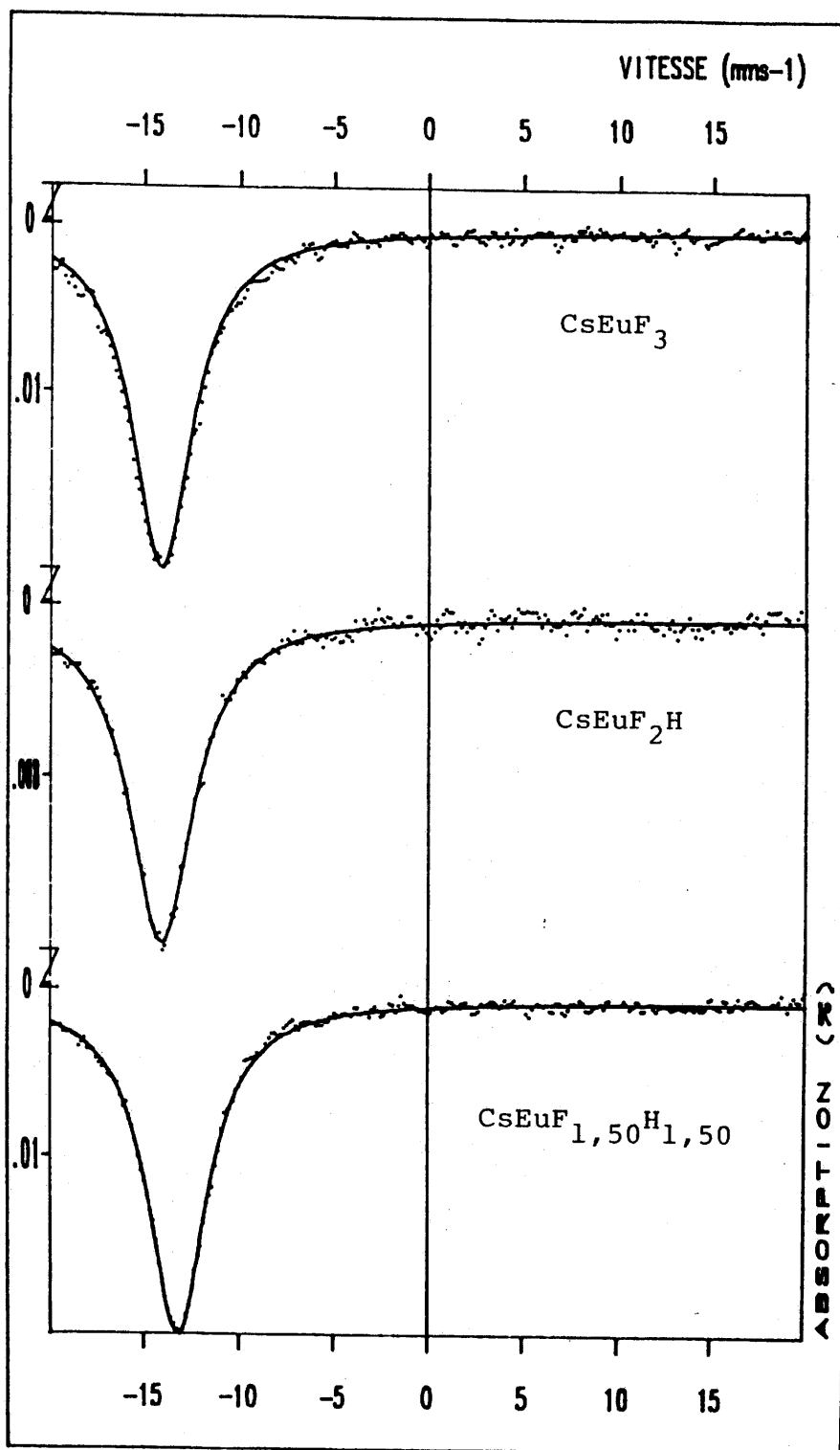


Fig.30 - Les spectres Mössbauer obtenus à 293 K pour diverses compositions du système  $\text{CsEuF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 1$  et  $1,50$ ).



### III-3- LE FLUOROHYDRURE CsNiF<sub>2</sub>H

#### III-3-1- Introduction

Les composés de formule  $ABX_3$  ( $X = O, F, Cl, S$ ) dans lesquels le cation A de grande taille a un rayon  $1,0 < r_A < 1,9 \text{ \AA}$  et le cation B plus petit a un rayon  $0,5 < r_B < 1,2 \text{ \AA}$  forment une famille structurale de type perovskite (74). Les structures des composés de cette famille peuvent être décrites par un empilement ordonné de feuillets  $AX_3$  avec des cations B dans les sites octaédriques entre les feuillets. Deux types d'empilements existent : l'un cubique, l'autre hexagonal. Pour le cubique les octaèdres  $[BX_6]$  forment un réseau tridimensionnel par mise en commun des sommets. Un tel réseau correspond à la structure perovskite cubique.

L'existence de composés  $ABX_3$  de structures perovskites dépend de la valeur du facteur de tolérance  $t$  qui est liée aux rayons ioniques des éléments constituants. Les études antérieures effectuées (74) et la description donnée au paragraphe 3-3 du chapitre II indiquent que pour  $t > 1,00$  les composés cristallisent avec la symétrie hexagonale. Dans les perovskites hexagonales les octaèdres  $[BX_6]$  forment des chaînes linéaires par mise en commun des faces. La périodicité de la structure hexagonale la plus simple est de deux feuillets  $AX_3$ . Pour cette raison on l'appelle 2H. La séquence d'empilement des feuillets  $AX_3$  est ABCABC... dans le cubique (3c) et ABAB... dans l'hexagonal

(2H). Les possibilités de mixage des deux formes structurales conduisent aux types structuraux donnés à la figure 31 pour les fluorures. La combinaison de deux enchaînements cubique (c) avec un hexagonal (h) conduit au type 6H (cch cch)  $\text{CsMnF}_3$  ( $t = 1,01$ ) et  $\text{CsFeF}_3$  ( $t = 1,04$ ) par exemple (les valeurs de  $t$  ont été extraites de (18)). L'assemblage de deux empilements hexagonaux avec un cubique correspond au type 9H (chh chh chh), c'est la structure de  $\text{CsCoF}_3$  ( $t = 1,07$ ). La transition de la structure cubique 3c ( $t \leq 1,00$ ) jusqu'à la structure hexagonale 2H ( $t \geq 1,08$ ) s'effectue graduellement en fonction du facteur de tolérance selon la séquence 6H  $\rightarrow$  9H (ou 12H)  $\rightarrow$  10H  $\rightarrow$  2H (75, 76). Elle peut être inversée sous haute pression. L'application de hautes pressions favorise la mise en commun de sommets (77). Sous pression normale  $\text{CsNiF}_3$  par exemple est 2H mais devrait être 9H sous 5Kbar et 6H sous 50Kbar (78). De même la substitution des cations A ou B par un autre élément de taille différente entraîne une variation du facteur de tolérance  $t$ . Aussi le système entre  $\text{CsNiF}_3$  ( $t = 1,09$ ) et  $\text{CsMnF}_3$  ( $t = 1,01$ ) permet de mettre en évidence l'évolution 2H  $\rightarrow$  9H  $\rightarrow$  12H  $\rightarrow$  6H sur l'ensemble de domaine de composition (76).

Dans ce travail nous avons voulu voir quelle était l'influence de la substitution de l'hydrogène au fluor sur l'évolution du type structural de fluorures  $\text{ABF}_3$ . La variation prévisible du facteur de tolérance  $t$  ne serait pas très importante puisque la taille de l'anion  $\text{H}^-$  est voisine de celle de  $\text{F}^-$ . Cependant la plus grande polarisabilité de

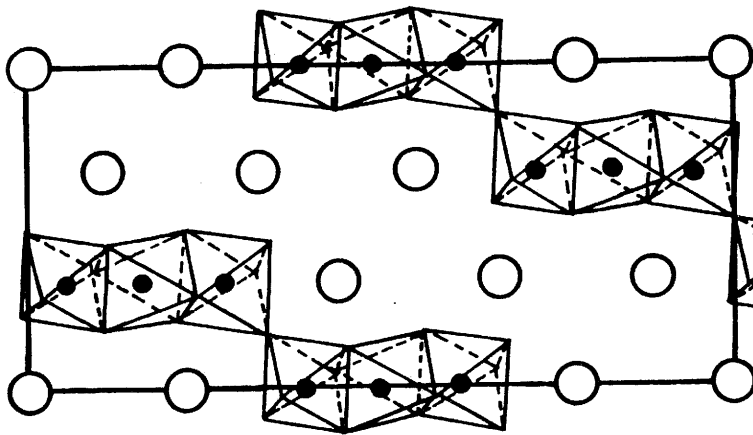
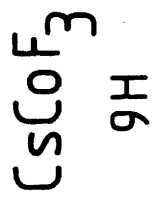
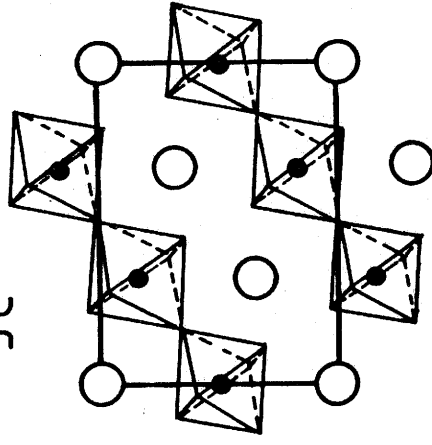
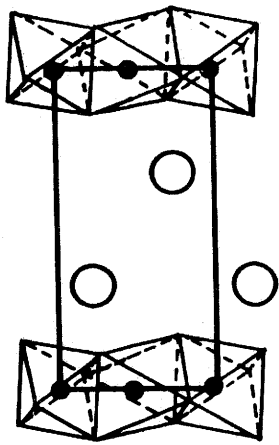
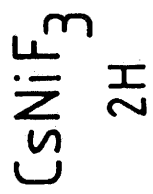
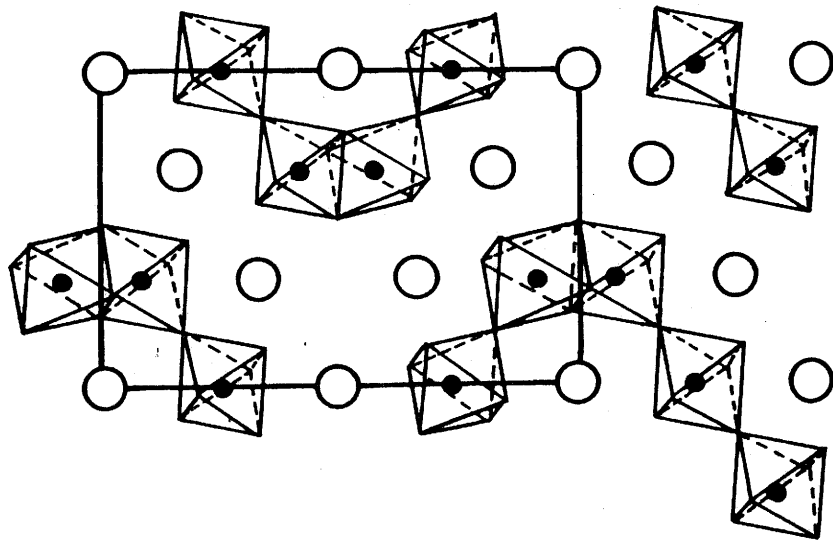
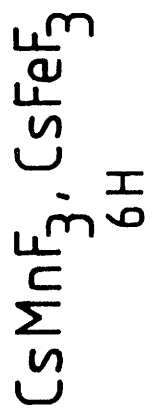


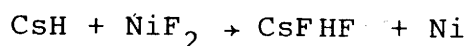
Fig.31 - Plans (110) dans les structures perovskites cubique et hexagonales (d'après D. BABEL (42)).

$H^-$  par rapport à  $F^-$  et par conséquent le caractère plus covalent de ses liaisons permettait d'envisager que la substitution de l'ion fluor par l'ion hydrogène entraînerait des modifications structurales.

### III-3-2- Résultats expérimentaux et discussion

L'étude du système fluorohydruré correspondant aux phases  $CsNiF_{3-3x}H_{3x}$  ( $0 < x < 1$ ) est limitée à la composition  $CsNiF_2H$  car les seuls produits de départ connus sont  $CsH$ ,  $CsF$  et  $NiF_2$ . En effet l'absence d'hydrure de nickel  $NiH_2$  ne permet pas de préparer toutes les compositions. La limite supérieure correspond au rapport  $H^-/H^-+F^- = 1/3$  c'est-à-dire  $CsNiF_2H$ .

La synthèse de  $CsNiF_2H$  qui correspond à la composition du fluorohydrure le plus riche en hydrogène a été réalisée à partir d'un mélange équimolaire de  $CsH$  et de  $NiF_2$ . Comme montré précédemment au paragraphe 1-3-c du chapitre I, plusieurs méthodes expérimentales ont été essayées. Quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons jamais pu isoler le composé  $CsNiF_2H$ . Toutes les manipulations conduisent à la formation de  $CsNiF_2H$  en présence de  $Ni$  et de  $CsFHF$ . La formation de ces deux derniers composés est liée à la réduction de  $NiF_2$  par  $CsH$  suivant la réaction :



L'examen du spectre de diffraction X permet d'identifier, par comparaison à celui de  $CsNiF_3$ , les raies

caractéristiques de la phase  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  de type perovskite hexagonale. L'analogie des spectres de diffraction X de  $\text{CsNiF}_3$  et de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  montre que ces deux composés sont isostructuraux (Fig. 32). Les paramètres de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  obtenus après affinement sont :

$a = 6,326 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et  $c = 4,762 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . La comparaison avec ceux de  $\text{CsNiF}_3$  ( $a = 6,236 \text{ \AA}$  et  $c = 5,225 \text{ \AA}$  (42)) permet de constater que les distances Ni-Ni sont plus courtes dans le fluorohydrure que dans le fluorure. L'indexation du spectre X et l'intensité des raies observées sont rassemblées au tableau XXVI.

Dans nos conditions expérimentales la réduction totale des fluorures  $\text{BF}_2$  ( $B = \text{Mn, Fe, Co}$ ) par  $\text{CsH}$  a été observée lors de l'étude des systèmes  $\text{CsH-BF}_2$ .

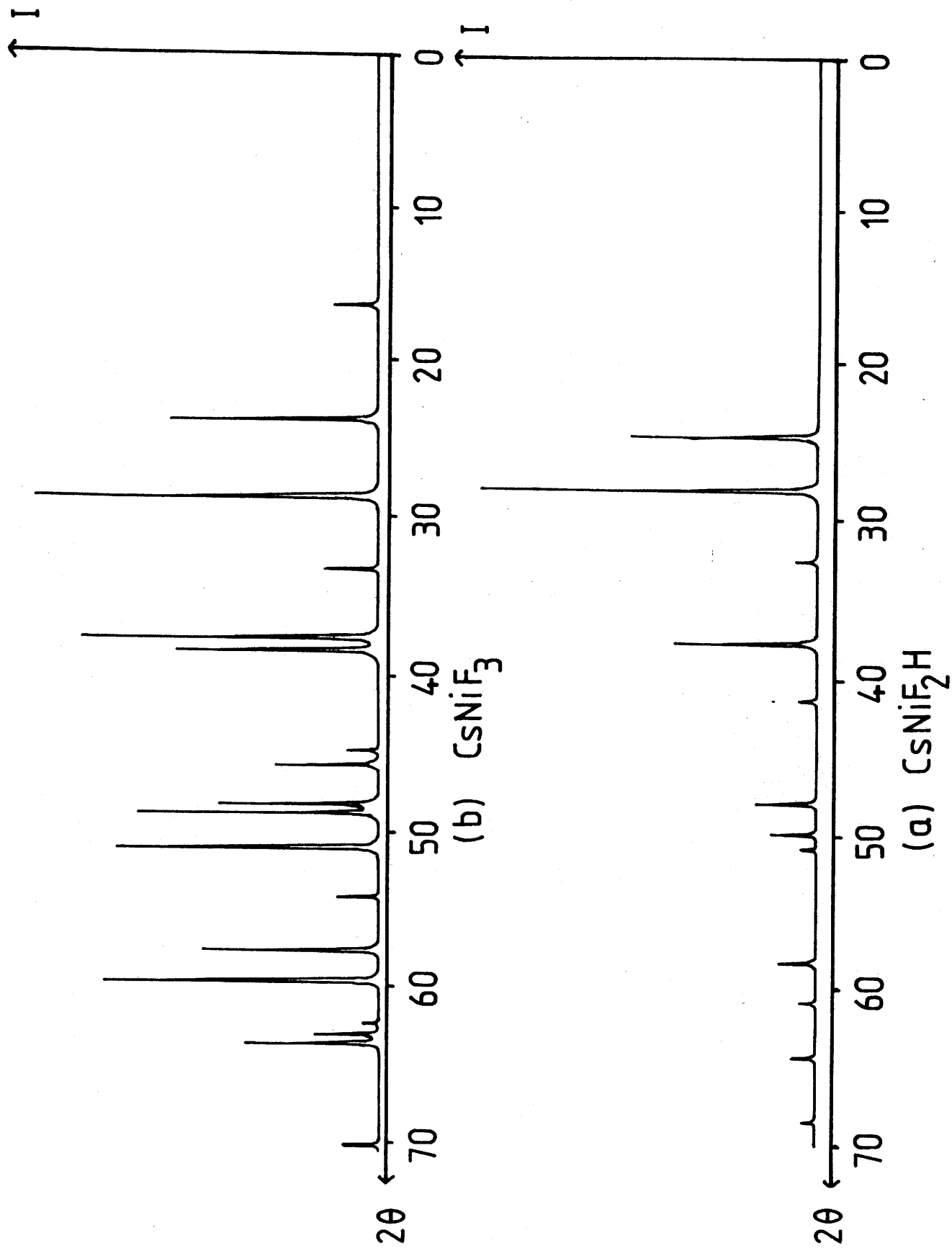


Fig.32 - Spectres de diffraction X de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  (a) et  $\text{CsNiF}_3$  (b).

| h k l | d <sub>obs.</sub> | d <sub>cal.</sub> | I <sub>obs.</sub> |
|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 0 1 | 3,59              | 3,59              | F                 |
| 1 1 0 | 3,16              | 3,16              | TF                |
| 2 0 0 | 2,739             | 2,743             | tff               |
| 2 0 1 | 2,373             | 2,374             | F                 |
| 0 1 2 | 2,183             | 2,184             | tff               |
| 2 1 1 | 1,898             | 1,899             | m                 |
| 3 0 0 | 1,826             | 1,826             | f                 |
| 2 0 2 | 1,795             | 1,797             | tff               |
| 2 2 0 | 1,582             | 1,582             | f                 |
| 3 1 0 | 1,520             | 1,520             | tff               |
| 3 1 1 | 1,446             | 1,448             | tf                |
| 4 0 0 | 1,370             | 1,370             | tff               |

Tableau XXVI

Données relatives au diffractogramme de CsNiF<sub>2</sub>H.

### III-4- CONCLUSION GENERALE

Dans ce chapitre plusieurs systèmes fluorohydrurés ont été étudiés pour évaluer l'effet de la substitution de l'hydrogène au fluor dans les fluorures correspondants.

Dans le système CsH-CsF une solution solide  $\text{CsF}_{1-x}\text{H}_x$  a été observée entre CsF et la composition limite  $\text{CsF}_{0,50}\text{H}_{0,50}$  à 400°C sous une pression de 10 bar d'hydrogène. La variation du paramètre  $a$  de la maille cubique type NaCl de cette solution solide comporte un léger écart négatif par rapport à une loi de Végard. L'existence d'un domaine d'homogénéité limité pour cette solution solide est en accord avec les travaux de TOBOLSKY sur les halogénures alcalins (45). Cet auteur avait montré qu'une solution solide stable à la température ambiante ne pouvait exister sur tout le domaine de composition que si la différence des paramètres de maille des constituants n'excédait pas 5 %. Or, CsH et CsF ont des paramètres de maille qui diffèrent de 5,9 %.

La substitution de l'hydrogène au fluor à 500°C et  $P_{\text{H}_2} = 10$  bar dans  $\text{CsCaF}_3$  a permis de montrer l'existence d'une solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  dont la limite supérieure du domaine d'homogénéité est  $x = 1,70$ . C'est le premier exemple de fluorohydrure quaternaire. Ce fluorohydrure de césium et de calcium a une structure de type perovskite cubique (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). Le paramètre de la maille de la solution solide varie linéairement avec la composition



$a = 4,525 + 0,015 r \text{ \AA}$  avec  $r = H/F$  ( $0 \leq r \leq 1,308$ ). Lorsque  $r$  est supérieur à 1,308, le paramètre  $a$  reste constant et égal à celui de la maille cubique de la solution solide limite la plus riche en hydrogène. Les études par diffraction X et par RMN à onde continue ont montré que l'hydrogène et le fluor se distribuaient statistiquement dans les sites anioniques (3d) de la structure perovskite cubique. Les résultats de diffraction X ne laissaient apparaître aucun éclatement des pics ni aucune raie supplémentaire pour les différentes compositions de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  étudiées. Par ailleurs la valeur du second moment expérimentale correspondant au réseau rigide et corrigée du facteur de modulation pour la composition  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  est en bon accord avec la valeur théorique calculée pour une distribution statistique de l'ion hydrure dans les sites d'anions. Une distribution statistique des anions a aussi été trouvée pour les fluorohydrures alcalino-terreux par J.F. BRICE et coll. (47,48). L'étude RMN de  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  a aussi montré une évolution thermique de la largeur de raie du spectre de  $^1\text{H}$  entre 294 et 410K. Par contre aucune évolution de la largeur de raie de  $^{19}\text{F}$  n'a été mise en évidence en fonction de la température. Cela veut dire que seul l'ion hydrure est mobile. L'étude par conductivité ionique montre que la variation thermique de  $\log(\sigma T)$  en fonction de  $1/T$  pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  est analogue à celle de  $\text{KCaF}_3$ .  $\text{KCaF}_3$  est caractérisé par une conductivité extrinsèque à basse température qui serait due à la présence de traces d'oxygène

et une conductivité intrinsèque à haute température. On peut supposer qu'il en est de même pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  qui a une très grande affinité pour l'oxygène. De plus, l'utilisation de la RMN avec un champ magnétique élevé laissait apparaître une raie dissymétrique dans le signal du  $^{19}\text{F}$  lors de l'étude de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ . L'étude des noyaux  $^{19}\text{F}$  et  $^1\text{H}$  a été réalisée pour trois compositions de la solution solide  $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$  :  $\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  et  $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$  ainsi que pour un monocristal de  $\text{CsCaF}_3$ . Les spectres du  $^{19}\text{F}$  dans ces fluorohydrures témoignent d'une distorsion structurale des octaèdres  $[\text{Ca}(\text{F},\text{H})_6]$  qui peut résulter soit d'un abaissement de la symétrie locale, soit d'une orientation aléatoire d'un axe quaternaire par rapport aux axes cristallographiques.

L'étude du système  $\text{EuH}_2\text{-EuF}_2$  à  $800^\circ\text{C}$  sous une pression de 2,5 bar d'hydrogène, a permis de mettre en évidence une solution solide  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  de type fluorine ( $\text{EuF}_2$ ). Le domaine d'homogénéité correspond aux valeurs de  $0 \leq x \leq 0,80$ . Le paramètre cristallin de la solution solide est pratiquement constant sur tout le domaine d'homogénéité. Les mesures magnétiques ont été réalisées sur quatre compositions de la solution solide  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 0,40; 0,67$  et  $0,80$ ). Il n'y a pas de modification des propriétés magnétiques de la solution solide par rapport à celles de  $\text{EuF}_2$ . L'étude par résonance Mössbauer du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  nous a montré qu'une modification importante de l'environnement local de l'euprium modifie de façon sensible le caractère iono-covalent de la liaison

métal-ligand. L'accentuation du caractère covalent quand  $x$  augmente est due à un accroissement de population de l'orbitale de valence  $6s$  de l'euprium et résulte certainement d'un transfert de charge des orbitales  $s$  (ou  $p$ ) du ligand.

La substitution de l'hydrogène au fluor dans le fluorure  $\text{CsEuF}_3$ , a permis de mettre en évidence à  $500^\circ\text{C}$  sous une pression de 10 bar d'hydrogène, une solution solide  $\text{CsEuF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 1,6$ ). Comme le fluorure  $\text{CsEuF}_3$  elle est de type perovskite cubique.

La synthèse de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  a été réalisée à partir d'un mélange équimolaire de  $\text{CsH}$  et  $\text{NiF}_2$ . La comparaison entre les paramètres de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  ( $a = 6,326 \pm 0,003 \text{ \AA}$  et  $c = 4,762 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ) et ceux de  $\text{CsNiF}_3$  ( $a = 6,236 \text{ \AA}$  et  $c = 5,225 \text{ \AA}$ ) permet de constater que les distances Ni-Ni sont plus courtes dans le fluorohydrure que dans le fluorure.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - R.J. PULHAM  
J. Chem. Soc., A (1971), 1389.
- 2 - S.R. GUNN  
J. of Phys. Chem., 71, (1967), 1386.
- 3 - J.Y. LEE et H.H. PARK  
Scripta Met., 18, (1984), 1227.
- 4 - D.T. HURD  
" Chemistry of the Hydride ", John Wiley and Sons Inc.,  
40, (1952).
- 5 - W.M. MUELLER, J.P. BLACKLEDGE, G.G. LIBOWITZ et coll.  
" Metal hydrides ", Academic Press, Inc., ch.6 (1968).
- 6 - C.E. MESSER  
J. of Sol. State Chem., 2, (1970), 144.
- 7 - J. GRANNEC et L. LOZANO  
" Inorganic Solid Fluorides ", P. HAGENMULLER Ed.,  
Academic Press, Inc., ch.2 (1985).
- 8 - M. PEZAT  
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I  
(1976).
- 9 - G. BECK et U.W. NOWACKI  
Naturwiss., 27, (1938), 495.

- 10 - B. TANGUY  
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I  
(1972).
- 11 - G. DEMAZEAU  
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I  
(1973).
- 12 - M. BAYARD  
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I  
(1974).
- 13 - S. FONER  
Rev. of Sci. Instruments, 30, (1959), 548.
- 14 - E.C. ASHBY, R. KOVAR et R. ARNOTT  
J. of the Amer. Chem. Soc., 92;7, (1970), 2182.
- 15 - C.H. PERRY et E.F. YOUNG  
J. of Appl. Phys., 38, (1967), 4616.
- 16 - R.D. SHANNON  
Acta Cryst., A32, (1976), 751.
- 17 - C.E. MESSER, J.C. EASTMAN et coll.  
Inorganic Chem., 3;5, (1964), 776.
- 18 - A. TRESSAUD et D. BABEL  
" Inorganic Solid Fluorides ", P. HAGENMULLER, Ed.,  
Academic Press, Inc., ch.3 (1985).
- 19 - S.N. RUDDLESDEN et P. POPPER  
Acta Cryst., 11, (1958), 54.

- 20 - F.H. ELLINGER, C.E. HOLLEY, Jr., B.B. MEINTEER et coll.  
J. Amer. Chem. Soc., 77, (1955), 2647.
- 21 - G. PEREZ et M. SAUX  
Bull. Soc. Chim. Fr., 10, (1970), 3478.
- 22 - S.N. RUDDLESDEN et P. POPPER  
Acta Cryst., 10, (1957), 538.
- 23 - D. BABEL et E. HERDTWECK  
Z. anorg. allg. Chem., 487, (1982), 75.
- 24 - H.H. PARK, M. PEZAT, B. DARRIET et P. HAGENMULLER  
Rev. de Chimie Minérale, t.24, (1987), 525.
- 25 - W.L.W. LUDEKENS et A.J.E. WELCH  
Acta Cryst., 5, (1952), 841.
- 26 - J.C. COUSSEINS et C.P. PEREZ  
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 264, série C (1967), 2059.
- 27 - A.F. ANDRESEN, A.J. MAELAND et D. SLOTFELDT-ELLINGSEN  
J. of Solid State Chem., 20, (1977), 93.
- 28 - D. LOUER et R. VARGAS  
J. Appl. Cryst., 15, (1982), 542.
- 29 - R.E. SCHMIDT et D. BABEL  
Z. Kristallogr., 162, (1983), 200.
- 30 - B.N. FIGGIS, M. GERLOCH et R. MASON  
Acta Cryst., 17, (1964), 506.
- 31 - L.S.D. GLASSER et F.P. GLASSER  
Acta Cryst., 18, (1965), 453.

- 32 - M. MANSMANN  
Z. anorg. allgem. Chem., 339, (1965), 52.
- 33 - R.W.G. WYCKOFF  
" Crystal Structure ", John Wiley & Sons Inc., 3, chap.  
8(B) (1965).
- 34 - R.P. SANTORO, R.E. NEWNHAM et S. NOMURA  
J. Phys. Chem. Solids, 27, (1966), 655.
- 35 - M. GAULTIER et G. PANNETIER  
Bull. Soc. Chim. Fr., 1, (1968), 105.
- 36 - O. MULLER et R. ROY  
" The Major Ternary Structural Families " ,  
Springer-Verlag (1974).
- 37 - H.H. PARK, M. PEZAT, B. DARRIET et P. HAGENMULLER  
Note présentée aux Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences.
- 38 - C.S. GIBBONS, V.C. REINSBOROUGH et W.A. WHITLA  
Can. J. Chem., 53, (1975), 114.
- 39 - H.T. WITTEVEEN et J. REEDIJK  
Sol. State Comm., 12, (1973), 397.
- 40 - H. STEINFINK et G. BRUNTON  
Inorg. Chem., 8 (8), (1969), 1665.
- 41 - D. BABEL  
Z. Naturforsch, 20A (1965), 165.
- 42 - D. BABEL  
Z. anorg. allgem. Chem., 369, (1969), 117.

- 43 - H.H. PARK, M. PEZAT, B. DARRIET et P. HAGENMULLER  
présentée à *Chemica Scripta*.
- 44 - H.H. PARK, M. PEZAT et B. DARRIET  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 307, série II, (1988).
- 45 - A.V. TOBOLSKY  
*J. Chem. Phys.*, 10, (1942), 187.
- 46 - C.E. MESSER et J. MELLOR  
*J. Phys. Chem.*, 64, (1960), 503.
- 47 - J.F. BRICE, A. COURTOIS et J. AUBRY  
*J. of Sol. State Chem.*, 24, (1978), 381.
- 48 - J.F. BRICE, M. PERRIN et R. LEVEQUE  
*J. of Sol. State Chem.*, 30, (1979), 183.
- 49 - R. LEVEQUE, M. ZANNE, D.V. GRANDJEAN et J.F. BRICE  
*J. of Sol. State Chem.*, 33, (1980), 233.
- 50 - G. VILLENEUVE  
*Mat. Res. Bull.*, 14, (1979), 1231.
- 51 - H.H. PARK, J. SENEGAS, J.M. REAU, M. PEZAT, B. DARRIET  
et P. HAGENMULLER  
*Mat. Res. Bull.*, (à paraître).
- 52 - P. SIMON, J.J. ROUSSEAU et J.Y. BUZARE  
*J. Phys. C*, 15, (1982), 5791.
- 53 - K.S. ALEKSANDROV et S.V. MISYU'L  
*Sov. Phys. Crystallogr.*, 26, (1982), 612.



- 54 - A. BULOUE, H. THEVENEAU, A. TROKINER et P. PAPON  
Ferroelectrics, 26, (1980), 643.
- 55 - V.M. BOUZNIK, Y.V.N. MOSKVICH et V.N. VORONOV  
Chem. Phys. Letters, 37(3) (1976), 464.
- 56 - L.L. BOYER  
J. Phys.C, Solid State Phys., 17, (1984), 1825.
- 57 - C. RIDOU, M. ROUSSEAU et F. GERVAIS  
J. Phys.C, Solid State Phys., 19, (1986), 5757.
- 58 - T.B. MASSALSKI  
" Physical Metallurgy ", R.W. CAHN et P. HAASEN, Ed.  
North-Holland Physics Publishing, ch.4 (1983).
- 59 - E.R. ANDREW,  
Phys. Rev., 91, (1953), 425.
- 60 - J.H. VAN VLECK  
Phys. Rev., 74, (1948), 1168.
- 61 - F.A. RUSHWORTH et D.P. TUNSTALL  
" Nuclear Magnetism Resonance ", Gordon & Breach  
(1961).
- 62 - R.C. BOWMAN Jr., A. ATTALA et W.E. TADLOCK  
Int. J. Hydrogen Energy, 1, (1977), 421.
- 63 - A.V. CHADWICK, J.H. STRANGE, G.A. RANIERI et M. TEREZI  
Solid State Ionics, 9 & 10, (1983), 555.
- 64 - J.A. KILNER  
Phil. Mag. A, 43, (1981), 1473.

- 65 - P. LABORDE, G. VILLENEUVE et J.M. REAU  
Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat., 15, (1987), 309.
- 66 - G. VILLENEUVE  
" Inorganic Solid Fluorides ", P. HAGENMULLER, Ed.,  
Academic Press, Inc., ch. 16 (1985).
- 67 - R.L. ZANOWICK et W.E. WALLACE  
Phys. Rev., 126, (1962), 537.
- 68 - T.R. McGUIRE et M.W. SHAFER  
J. of Appl. Phys., 35, (1964), 984.
- 69 - M.W. SHAFER  
J. of Appl. Phys., 36, (1965), 1145.
- 70 - J. NITSCHKE, J. PELZL, S. HÜFNER et P. STEINER  
Sol. State Comm., 10, (1972), 145.
- 71 - G. GERTH, P. KIENLE et K. LUCHNER  
Phys. letters, 27A (1968), 557.
- 72 - G.J. EHNHOLM, T.E. KATILA, O.V. LOUNASMAA et coll.  
Z. Physik, 235, (1970), 289.
- 73 - R.T. SANDERSON  
Chemical periodicity (Reinhold Publ. Corp., 1960).
- 74 - S. NOMURA  
" Landolt-Börnstein Tables " Group III, 12 a,  
Springer-Verlag (1978).
- 75 - J.M. DANCE, N. KERKOURI et A. TRESSAUD  
Mat. Res. Bull., 14, (1979), 869.

76 - J.M. DANCE et A. TRESSAUD

Mat. Res. Bull., 14, (1979), 37.

77 - D. BABEL

Struct. Bonding (Berlin), 3, (1967), 1.

78 - J.M. LONGO et J.A. KAFALAS

J. of Sol. State Chem., 1, (1969), 103.

**TABLE DES MATIERES**

S O M M A I R E

|  | Page |
|--|------|
| <u>INTRODUCTION</u> .....  | 5    |
| <u>CHAPITRE I - METHODES DE PREPARATION ET TECHNIQUES</u>                              |      |
| <u>EXPERIMENTALES</u> .....  | 11   |
| <u>I-1- Préparation des matériaux</u> .....  | 12   |
| I-1-1- Les hydrures.....   | 12   |
| a) Les hydrures alcalins.....  | 12   |
| b) Les hydrures alcalino-terreux et<br>l'hydrure d'euporium $\text{EuH}_2$ .....       | 17   |
| c) Les hydrures ternaires.....   | 19   |
| I-1-2- Les fluorures.....  | 21   |
| a) Les fluorures $\text{CsF}$ et $\text{MF}_2$ ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ni}$ ). .. | 21   |
| b) Les fluorures $\text{EuF}_3$ et $\text{EuF}_2$ .....                                | 21   |
| c) Les fluorures ternaires.....  | 23   |

|   |           |
|---|-----------|
| I-1-3- Les fluorohydrures.....  | 23        |
| a) Le fluorohydrure de césium<br>Les fluorohydrures de césium et de<br>calcium ou d'euporium..... | 23        |
| b) Le fluorohydrure d'euporium.....   | 24        |
| c) Le fluorohydrure de césium et<br>de nickel.....  | 24        |
| <br>  |           |
| I-2- <u>Techniques expérimentales</u> .....   | 27        |
| <br>  |           |
| I-2-1- Analyse chimique.....  | 27        |
| I-2-2- Analyse radiocristallographique.....   | 27        |
| I-2-3- Mesures de masse volumique.....  | 28        |
| I-2-4- Mesures magnétiques.....   | 28        |
| I-2-5- Mesures de conductivité ionique.....   | 29        |
| I-2-6- Spectroscopie Mössbauer.....   | 31        |
| I-2-7- Résonance magnétique nucléaire.....  | 31        |
| <br>  |           |
| <b><u>CHAPITRE II - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE QUELQUES HYDRURES</u></b>                         |           |
| <b><u>TERNAIRES D'ALCALINS ET D'ALCALINO-TERREUX ..</u></b>                                       | <b>33</b> |
| <br>  |           |
| II-1- <u>Le système KH-MgH<sub>2</sub></u> .....  | 34        |
| <br>  |           |
| II-1-1- Introduction.....   | 34        |
| II-1-2- Préparation et caractérisation.....   | 35        |
| II-1-3- Etude des propriétés structurales....   | 37        |

|  |    |
|--|----|
| II-2- <u>Le système RbH-CaH<sub>2</sub></u> .....  | 45 |
| II-2-1- Introduction.....  | 45 |
| II-2-2- Préparation et caractérisation.....  | 45 |
| II-2-3- Etude des propriétés structurales....  | 47 |
| II-3- <u>Le système CsH-CaH<sub>2</sub></u> .....  | 53 |
| II-3-1- Introduction.....  | 53 |
| II-3-2- Préparation et caractérisation.....  | 53 |
| II-3-3- Etude des propriétés structurales....  | 54 |
| II-4- <u>Les systèmes AH-MgH<sub>2</sub> (A=Rb,Cs)</u> .....   | 60 |
| II-4-1- Introduction.....  | 60 |
| II-4-2- Préparation et caractérisation.....  | 61 |
| II-4-3- Etude des propriétés structurales....  | 61 |
| a) A <sub>3</sub> MgH <sub>5</sub> de type Sr <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> (A=Rb,Cs)..                          | 61 |
| b) A <sub>2</sub> MgH <sub>4</sub> de type K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> β (A=Rb,Cs)..                          | 68 |
| c) Rb <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> H <sub>10</sub> de type Cs <sub>4</sub> Mg <sub>3</sub> F <sub>10</sub> ..... | 78 |
| II-5- <u>Conclusion générale</u> .....   | 89 |

|  |            |
|--|------------|
| <b><u>CHAPITRE III - ETUDE DE QUELQUES FLUOROHYDRURES.....</u></b>   | <b>93</b>  |
| <b>III-1- <u>Le fluorohydrure <math>CsCaF_{3-x}H_x</math> (<math>0 \leq x \leq 1,70</math>).....</u></b>             | <b>94</b>  |
| <b>III-1-1- Introduction.....</b>  | <b>94</b>  |
| <b>III-1-2- Préparation et caractérisation de<br/>          la solution solide <math>CsCaF_{3-x}H_x</math>.....</b>  | <b>96</b>  |
| <b>III-1-3- Etude de la distribution anionique<br/>          pour la composition <math>CsCaF_2H</math>.....</b>      | <b>100</b> |
| a) Conditions expérimentales et<br>traitement des données.....   | 102        |
| b) Résultats et discussion.....  | 104        |
| <b>III-1-4- Caractérisation de la nature de l'anion<br/>          mobile par RMN dans <math>CsCaF_2H</math>.....</b> | <b>106</b> |
| a) Conditions expérimentales et<br>traitements des données.....  | 106        |
| b) Résultats et discussion.....  | 108        |
| <b>III-1-5- Propriétés de conductivité ionique<br/>          de <math>CsCaF_2H</math>.....</b>                       | <b>112</b> |



|          |   |     |
|----------|---|-----|
| III-1-6- | Mise en évidence par RMN du $^{19}\text{F}$ d'une distorsion des octaèdres dans la solution solide $\text{CsCaF}_{3-x}\text{H}_x$ ..... | 116 |
|          | a) Conditions expérimentales.....   | 116 |
|          | b) Analyse des résultats expérimentaux  | 118 |
|          | b-1) RMN de $^{19}\text{F}$ .....   | 118 |
|          | b-2) RMN de $^1\text{H}$ .....  | 123 |
|          | c) Discussion.....  | 125 |
| III-2-   | <u>Le fluorohydrure <math>\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x</math> (<math>0 \leq x \leq 0,80</math>)</u> .....                                 | 127 |
| III-2-1- | Introduction .....  | 127 |
| III-2-2- | Préparation et caractérisation de la solution solide $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$ .....   | 127 |
| III-2-3- | Variations de l'aimantation de $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$ en fonction du champ magnétique.....  | 128 |
| III-2-4- | Etude par résonance Mössbauer de $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$ .....   | 133 |
|          | a) Rappels théoriques sur la résonance Mössbauer de $^{151}\text{Eu}$ .....   | 133 |
|          | a-1) Les interactions noyaux-environnement : les interactions hyperfines.....   | 133 |

|   |     |
|---|-----|
| a-1-1) Variation du déplacement<br>isomérique avec la densi-<br>té de charge électronique | 135 |
| a-1-2) Variation thermique du<br>déplacement isomérique...                                | 139 |
| b) Etude par résonance Mössbauer du<br>système $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$ .....         | 140 |
| <b>III-3- <u>Le fluorohydrure CsNiF<sub>2</sub>H</u></b> .....                            | 146 |
| <b>III-3-1- Introduction</b> .....  | 146 |
| <b>III-3-2- Résultats expérimentaux et discussion</b> ....                                | 149 |
| <b>III-4- <u>Conclusion générale</u></b> .....  | 153 |
| <b><u>BIBLIOGRAPHIE</u></b> .....   | 157 |

LEGENDE DES TABLEAUX

- Tableau I - Phases obtenues après réaction pour différents rapports molaires  $\text{KH/MgH}_2$ .
- Tableau II - Données relatives au diffractogramme de  $\text{KMgH}_3$ .
- Tableau III - Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{KMgH}_3$  et  $\text{K}_2\text{MgH}_4$  ((\*) calculées avec l'approximation,  $Z_2 \approx 1/2 - Z_1$ ).
- Tableau IV - Données relatives au diffractogramme de  $\text{K}_2\text{MgH}_4$ .
- Tableau V - Phases obtenues après réaction pour différents rapports molaires  $\text{RbH/CaH}_2$ .
- Tableau VI - Données relatives au diffractogramme de  $\text{RbCaH}_3$ .
- Tableau VII - Distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) dans  $\text{RbCaH}_3$  et dans  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$  ((\*) calculées avec l'approximation,  $Z_2 \approx 1/2 - Z_1$ ).
- Tableau VIII - Données relatives au diffractogramme de  $\text{Rb}_2\text{CaH}_4$ .

- Tableau IX - Phases obtenues après réaction pour différents rapports molaires  $\text{CsH}/\text{CaH}_2$ .
- Tableau X - Données relatives au diffractogramme de  $\text{CsCaH}_3$ .
- Tableau XI - Données relatives au diffractogramme de  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$ .
- Tableau XII - Données relatives au diffractogramme de  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$ .
- Tableau XIII - Données structurales de  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  et de  $\text{K}_2\text{SO}_4\beta$ .
- Tableau XIV - Données relatives au diffractogramme de  $\text{Cs}_2\text{MgH}_4$ .
- Tableau XV - Données relatives au diffractogramme de  $\text{Rb}_2\text{MgH}_4$ .
- Tableau XVI - Comparaison du caractère iono-covalent des fluorures, chlorures et hydrures de formule  $\text{A}_2\text{MgX}_4$  (A = K, Rb, Cs et X = F, Cl, H).
- Tableau XVII - Indexation du spectre de diffraction X de  $\text{Rb}_4\text{Mg}_3\text{H}_{10}$ .

Tableau XVIII- Comparaison structurale des titanates de baryum et des hydrures de rubidium-magnésium de compositions homologues.

Tableau XIX - Evolution de la coordinence de Mg et de la covalence de la liaison Mg-H dans les hydrures alcalins (K,Rb,Cs)-magnésium.

Tableau XX - Comparaison de la composition des fluoro-hydrures avant et après réaction.

Tableau XXI - Comparaison des densités calculées et expérimentales.

Tableau XXII - Comparaison du second moment théorique et expérimental de  $^1\text{H}$ .

Tableau XXIII- Intensités observées et calculées des plans réticulaires de  $\text{CsCaF}_3$ ,  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  et  $\text{CsCaF}_{1,30}\text{H}_{1,70}$ .

Tableau XXIV - Comparaison des propriétés magnétiques de  $\text{EuF}_2$  à celles de plusieurs compositions de la solution solide de fluorohydrure d'euporium.

Tableau XXV - Détermination du caractère ionique de la liaison Eu-ligand pour diverses compositions du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 0,40; 0,60$  et  $0,80$ ).

Tableau XXVI - Données relatives au diffractogramme de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$ .

LEGENDE DES FIGURES

- Fig.1 - Schéma de l'appareillage manuel d'hydruration.
- Fig.2 - Enceinte réactionnelle.
- Fig.3 - Enceinte réactionnelle.
- Fig.4 - Enceinte réactionnelle pour la préparation de fluorohydrure d'euporium.
- Fig.5 - Schéma de la cellule de mesure utilisée pour la conductivité ionique.
- Fig.6 - Structure de  $\text{KMgH}_3$ .
- Fig.7 - Structure de  $\text{K}_2\text{MgH}_4$ .
- Fig.8 - Structure de  $\text{GdFeO}_3$ .
- Fig.9 - Spectres de diffraction X de  $\text{Cs}_3\text{MgH}_5$  (a),  $\text{Rb}_3\text{MgH}_5$  (b),  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  (c) et  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$  (d).
- Fig.10 - Structure de  $\text{Sr}_3\text{SiO}_5$  vue selon l'axe c (31).
- Fig.11 - Spectres de diffraction X de  $\text{Cs}_2\text{MgH}_4$  (a),  $\text{Rb}_2\text{MgH}_4$  (b) et  $\text{Cs}_2\text{SO}_4\beta$  (c).

Fig.12 - Projection de  $K_2SO_4 \beta$  (a) et  $Fe_2SiO_4$  (b) sur les plans (100) et (001) respectivement.

Fig.13 - Spectres de diffraction X de  $Rb_4Mg_3H_{10}$  (a) et de  $Cs_4Mg_3F_{10}$  (b).

Fig.14 - Couches ondulées d'octaèdres  $[MgF_6]$  dans le réseau de  $Cs_4Mg_3F_{10}$  (d'après A. TRESSAUD et D. BABEL (18)).

Fig.15 - Variation du paramètre de maille a en fonction du rapport atomique H/F.

Fig.16 - Variation du paramètre a en fonction du taux de substitution x de l'hydrogène au fluor.

Fig.17 - Evolution thermique de  $\Delta H_{pp}$  dans  $CsCaF_2H$ .

Fig.18 - Variation thermique du logarithme des temps de diffusion  $\tau_D$ (s) dans  $CsCaF_2H$ .

Fig.19 - Variation thermique du logarithme du facteur de diffusion  $D_{RMN}$  pour  $KCaF_3$  (pur et dopé en  $O^{2-}$ ) et pour  $CsCaF_2H$ .

Fig.20 - Variation thermique de  $\log(\sigma T)$  pour  $KCaF_3$  (pur et dopé en  $O^{2-}$ ) et pour  $CsCaF_2H$ .



Fig.21 - Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  relatifs à  $\text{CsCaF}_3$  (a),  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  (b) et  $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$  (c).

Fig.22 - Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  pour le monocristal  $\text{CsCaF}_3$  (a) : face (100)  $\perp H_0$  ; (b) : face (100)  $// H_0$ .

Fig.23- Spectres RMN  $^1\text{H}$  pour  $\text{CsCaF}_2\text{H}$  (a) et  $\text{CsCaF}_{1,50}\text{H}_{1,50}$  (b).

Fig.24 - Aimantation massique totale ( $\sigma_{t,g}$ ) de  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  en fonction du champ magnétique appliqué avant correction.

Fig.25 - Aimantation massique pure ( $\sigma_{p,g}$ ) de  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$  en fonction du champ magnétique appliqué après correction.

Fig.26 - Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour  $\text{EuF}_{1,20}\text{H}_{0,80}$ .

Fig.27 - Déplacement isomérique de quelques composés de l'euporium.

Fig.28 - Les spectres Mössbauer obtenus à 293 K pour diverses compositions du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 0,40; 0,60; 0,80$  et 2).

Fig.29 - Variation du déplacement isomérique pour diverses compositions du système  $\text{EuF}_{2-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 0,40; 0,60; 0,80$  et 2).

Fig.30 - Les spectres Mössbauer obtenus à 293 K pour diverses compositions du système  $\text{CsEuF}_{3-x}\text{H}_x$  ( $x = 0; 1$  et 1,50).

Fig.31 - Plans (110) dans les structures perovskites cubique et hexagonales (d'après D. BABEL (42)).

Fig.32 - Spectres de diffraction X de  $\text{CsNiF}_2\text{H}$  (a) et  $\text{CsNiF}_3$  (b).

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de l'Université  
de Bordeaux I