THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DU MAINE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Armel LE BAIL

STRUCTURES DES VERRES FLUORES DES ELEMENTS DE TRANSITION 3d

Membres du Jury

MM.	A. GUINIER, Membre de l'Institut....	Président
	R. DE PAPE.....	Examinateurs
	P. CHIEUX.....	
	C. JACOBONI.....	
	D. LOUER.....	
	D. RAOUX.....	

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Fluorures (U.A. 449) dirigé par Monsieur le Professeur R. DE PAPE, je le remercie de la confiance qu'il m'a toujours manifesté.

J.P. MIRANDAY, prématurément disparu, et C. JACOBONI sont à l'origine de cette étude. Je tiens à remercier tout particulièrement C. JACOBONI pour sa constante collaboration et à rendre hommage à son esprit critique et à son dynamisme.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur A. GUINIER, Membre de l'Institut, en ayant accepté la Présidence du Jury de cette thèse.

Monsieur D. LOUËR, de l'Université de Rennes, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a initié à la recherche et m'a toujours accordé son amicale attention ; je lui exprime toute ma reconnaissance et le remercie d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie Monsieur P. CHIEUX de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble, dont les encouragements et la compétence m'ont été précieux, ainsi que Monsieur D. RAOUX du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay, pour leur participation à mon jury.

Je souhaite également remercier Madame J. PETIAU de l'Université Paris VI et Madame A. SADOC du L.U.R.E. pour m'avoir initié aux mystères de l'E.X.A.F.S.

Que tous les membres du laboratoire trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur sympathique collaboration. Les compétences de Madame A.M. MERCIER pour la préparation des verres fluorés ont été particulièrement essentielles. Ce travail aurait été réalisé par quelqu'un d'autre si Y. CALAGE ne s'était pas souvenu au bon moment d'un coopérant frustré de recherche.

La frappe de ce mémoire a été assurée entièrement en traitement de texte par Madame A. LAMBERT, la chose n'a pas été facile, qu'elle soit remerciée de ses efforts.

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION

CHAPITRE I - ENVIRONNEMENT LOCAL DES CATIONS PAR EXAFS

I - Introduction 1

II - Conditions expérimentales 1

III - Théorie et méthode d'analyse 1

IV - Résultats et discussion 5

1/ Seuil K de Fe, Ga, Mn, Zn, Cu 5
a - Composés de référence 5
b - Verres 11
2/ Structures fines des seuils d'absorption K 17

3/ Seuil L_{III} de Pb 18
a - Composés de référence 18
b - Verres 19

4/ Seuil d'absorption L_{III} de Ba 21

5/ Seuil d'absorption L_{III} de Ho et Gd 21

V - Conclusion 23

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I 24

ANNEXE : Etude EXAFS de la structure pyrochlore type $RbNiCrF_6$ 27

CHAPITRE II - ORDRE MAGNETIQUE

I - Introduction 38

II - Diffraction magnétique des neutrons 39

III - Les verres fluorés "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_7" 40
A - Partie expérimentale, traitement des données 40
B - Résultats et discussion 43

IV - Dilution de "Pb_2MnFeF_7" par des ions diamagnétiques 46
A - Partie expérimentale, traitement des données 46
B - Résultats et discussion 48

V - Conclusion 52

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II 53

Page

CHAPITRE III - DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES RAYONS X

I - Introduction 55

II - Quelques définitions théoriques, traitement des données 55
1/ Fonction d'interférence 55
2/ Fonction de distribution radiale 56
3/ Techniques expérimentales, traitement des données 57

III - Les verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" 58
1/ Diffraction des neutrons 58
2/ Diffraction des rayons X 64

IV - Les verres "$Na_6M_3^{II}Mt_7^{III}F_{43}$" 64
1/ Diffraction des neutrons 64
2/ Diffraction des rayons X 67

V - Les verres "$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$" 70
1/ Diffraction des neutrons 70
2/ Diffraction des rayons X 76

VI - Conclusion 78

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III 80

CHAPITRE IV - ANALYSE GLOBALE DES SPECTRES DE DIFFRACTION DE MATERIAUX MAL CRISTALLISES

I - Introduction 83

II - Méthodes 84
1/ Matériaux bien cristallisés - effet de taille négligeable - 84
2/ Matériaux mal cristallisés 85

III - Partie expérimentale 88

IV - Résultats 88
$LiTaO_3$ 88
ZnO 91
NiF_2 93
Tungstène 95
$Ni(OH)_2$ 99

V - Conclusion 102

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV 104

CHAPITRE V - MODELISATION

	Page
I - Introduction	106
II - Méthode	107
III - Résultats	111
1/ Verres "$Pb_3Mt^{II}Mt^{III}F_7$"	111
2/ Verre "$BaCuFeF_7$"	116
IV - Discussion et conclusion	121
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V	124
ANNEXE : Synthesis, characterization and crystallization of the amorphous iron (iii) fluoride : FeF_3,xHF ($0.4 < x < 1.$)	125

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE A : Fluoride glasses of 3d transition metals
Glass Technology

INTRODUCTION

Jusqu'en 1974, les seuls verres fluorés connus étaient des fluorobéryllates et fluoroaluminates. La découverte des fluorozirconates par Poulain a été le point de départ d'une prolifération de nouvelles compositions vitreuses fluorées.

D'un point de vue fondamental, l'originalité de cette nouvelle classe de matériaux est en grande partie associée au fait que le motif structural de base n'est pas tétraédrique. Les possibilités théoriques de transmission optique de l'ultra-violet à l'infra-rouge doivent ouvrir aux verres fluorés un large domaine d'application dès que les problèmes de pureté chimique seront résolus. L'enjeu industriel et la nouveauté des matériaux expliquent l'important effort de recherche qui s'est développé rapidement sur un plan international depuis à peine cinq années et qui s'est étendu au domaine plus général des verres halogénés.

Parmi les verres fluorés exempts de ZrF_4, une série de verres préparée par Miranday en 1978 se distingue par de fortes teneurs en fluorures des éléments de transition 3d. Une coordinence octaédrique pour Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} et V^{3+} dans ces verres a immédiatement été établie par la complète analogie des spectres d'absorption dans le visible avec ceux de composés cristallisés.

Cet ouvrage est essentiellement consacré à l'étude de la structure des verres fluorés des éléments de transition 3d au moyen de deux techniques complémentaires : l'EXAFS et la diffraction (neutrons, rayons X).

Les résultats concernent trois formulations générales dans des systèmes ternaires (par convention, les compositions vitreuses seront toujours présentées entre guillemets pour les distinguer des phases cristallisées de composition éventuellement identique) :

- "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$" ,
- "$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$" pour $M^{II} = Pb^{2+}$, Ba^{2+} ,
- "$Na_6M_6^{II}Mt_9^{III}F_{43}$" pour $M^{II} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Pb^{2+} ,
  où $Mt^{II} = Mn^{2+}$, Zn^{2+}, Cu^{2+} et $Mt^{III} = V^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}.

Une présentation par méthodes a été retenue, elle permet de dévoiler progressivement l'organisation structurale de ces verres à très courte puis à moyenne distance. L'environnement local des cations est établi par EXAFS au chapitre I. Dans le second chapitre, la diffraction magnétique des neutrons permet d'accéder aux corrélations spatiales et de spin entre éléments paramagnétiques pour certains verres contenant Fe^{3+} et/ou Mn^{2+}. Au chapitre III, la diffraction des rayons X et des neutrons dans le domaine nucléaire exprime globalement les fonctions de répartition des longueurs des vecteurs interatomiques, avec toute la complexité que l'on peut imaginer pour de tels systèmes polyatomiques. Une modélisation de la structure de quelques verres est présentée dans le chapitre V, réalisée au moyen d'une méthode originale, dérivée d'un procédé d'analyse des spectres de diffraction de composés imparfaitement cristallisés (chapitre IV).

Un exposé condensé des méthodes de préparation et des propriétés physiques des verres fluorés des éléments de transition 3d (qui peut être considéré comme un complément à cette introduction) est proposé dans l'annexe A, en fin de cet ouvrage.

CHAPITRE I

ENVIRONNEMENT LOCAL DES CATIONS PAR E.X.A.F.S.

I - INTRODUCTION

Les composés vitreux dont nous souhaitons préciser l'organisation structurale sont des matériaux constitués de quatre, voire cinq types d'atomes distincts. D'emblée, cette situation peut paraître inextricable si l'on doit se limiter aux méthodes classiques de diffraction qui ne permettent d'accéder qu'à un ordre radial global.

L'EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Structure") constitue une méthode d'approche privilégiée pour les systèmes à multicomposants dans le mesure où elle permet d'établir séparément l'environnement radial relatif à chacun des éléments constituants dont on pourra atteindre un seuil d'absorption. Nous avons appliqué cette méthode pour préciser l'environnement local des métaux de transition, du plomb ou du baryum et de terres rares (Ho, Gd) dans quelques verres fluorés de compositions choisies. Les spectres d'absorption de fluorures cristallisés ont également été traités afin d'évaluer (ou d'établir l'applicabilité de) certains paramètres nécessaires à l'analyse EXAFS. A l'étude de ces composés cristallisés destinés à servir de référence s'est greffée une application concernant le problème de la répartition statistique des métaux de transition dans la structure pyrochlore déficitaire $A^{I}M^{II}M^{III}F_6$; les résultats sont exposés en annexe de ce chapitre.

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron de l'anneau D.C.I. au LURE (ORSAY). Le monochromateur est un monocristal "channel cut" de silicium ; en fonction de l'énergie du seuil étudié nous avons utilisé les réflexions 220, 311 ou 400. L'absorption est déduite des mesures de l'intensité du faisceau monochromatique dans des chambres à ionisation placées avant et après l'échantillon pour des orientations successives du monochromateur. Le pas, constant en énergie, est de 1 eV pour les spectres et de 0,25 eV pour un enregistrement précis des seuils ; le temps de comptage est de l'ordre de la seconde par pas. Une valeur de 8991 eV pour la position du pic d'absorption maximale au seuil K du cuivre-métal est retenue pour étalonnage.

Tous les échantillons ont été réalisés, autant que possible dans les mêmes conditions, par dépôt de poudre tamisée à 63 µ sur bandes de ruban adhésif. La contamination du faisceau par des harmoniques n'a pu être totalement évitée ; ce phénomène est particulièrement sensible aux seuils K du manganèse et du fer (6537 et 7111 eV) pour les échantillons contenant du plomb où l'on identifie la présence des secondes harmoniques du seuil L_{III} (13041 eV) du plomb 20 eV avant le seuil du manganèse et du seuil L_{II} (15205 eV) 480 eV après le seuil du fer. La réduction d'amplitude du signal EXAFS associée à la réflexion du second ordre est inférieure cependant à 5 %.

III - THEORIE ET METHODES D'ANALYSE

Au delà du seuil, l'absorption décroît et est modulée sur quelques centaines d'eV, pour des solides, par des oscillations (fig. 1). Elles ont été interprétées dès les années 30 comme résultant de la rétrodiffusion, par les atomes voisins, du photoélectron éjecté de l'atome central (1-3). En négligeant les diffusions multiples et en assimilant l'onde électronique sortante et rétrodiffusée à une onde plane, Stern, Lytle et Sayers (4-8) ont établi une formulation simple permettant une mesure précise des distances entre proches voisins : à 1 où 2/100 d'Angstroem près.

Pour analyser nos spectres, nous avons retenu la séquence exposée ci-dessous.

Les modulations EXAFS définies selon l'expression

$$\chi(k) = \frac{\mu(k)-\mu_o(k)}{\mu_o(k)}$$

où le nombre d'onde k exprimé en $\AA^{-1}$ s'écrit :

$$k = \frac{1}{0,529} \cdot \left[\frac{E-E_o}{13,605} \right]^{1/2} \quad \text{pour une énergie E en eV,}$$

ont été déterminées selon une procédure standard (9) : le fond continu d'absorption précédant le seuil a été évalué d'après la formulation de Victoreen (10) et retranché au spectre par extrapolation au-delà du seuil ; le spectre résultant $\mu(k)$ a été normalisé au moyen du coefficient d'absorption atomique $\mu_o(k)$ évalué par un lissage jusqu'à disparition des ondulations de $\mu(k)$.

En raison de la décroissance rapide de l'amplitude de rétrodiffusion du fluor en fonction de k, nous avons appliqué une pondération de $\chi(k)$ par k^3 (fig. 2). Le module $|F(R)|$ de la transformée de Fourier de $f(k) = k^3\chi(k)$, analogue à une distribution radiale (fig. 3), a été calculé en retenant des bornes d'intégration kmin et kmax correspondant à une amplitude proche de zéro pour f(k).

Les fonctions partielles $f_j(k)$ associées aux sphères de coordination d'ordre j de l'élément absorbant (fig. 4) ont été séparées par transformée inverse de F(R) dans les intervalles $(Rmin, Rmax)_j$ estimés d'après le module $|F(R)|$. Ces modulations filtrées ont enfin été calculées selon l'expression proposée par STERN et al (11) :

$$f_j(k) = (k/R_j)^2 . N_j . S_o^2(k) . T_j(k) . e^{-2\sigma_j^2 k^2} . e^{-2(R_j-\Delta)/\lambda} . \sin(2kR_j+\varphi_j(k)) \qquad [1]$$

où :

- R_j : rayon moyen de la sphère de coordination j
- N_j : nombre de rétrodiffuseurs
- S_o^2 : facteur multiélectronique
- T_j : amplitude de rétrodiffusion
- σ_j : écart type de la distribution de distances
- λ : libre parcours moyen des électrons
- φ_j : déphasage total (atome central et rétrodiffuseurs)

Nous avons utilisé les déphasages et amplitudes théoriques de Teo et Lee (12) pour lesquels l'expression [1] est spécialement adaptée : les effets du libre parcours moyen des électrons étant inclus en majeure partie dans $T_j(k)$ de telle sorte que le paramètre Δ est habituellement assimilé à R_1 (13, 14). Leur applicabilité à des fluorures cristallisés a été testée en affinant les paramètres R_j, σ_j et S_o^2 (N_j fixé) selon une méthode de moindres carrés. Le seuil E_o est ajusté au meilleur affinement, cette dernière procédure permet théoriquement de compenser l'erreur commise en appliquant à des ions les déphasages calculés pour des atomes neutres (13, 14). La transférabilité des valeurs de S_o^2 (considéré en approximation comme indépendant de k) sera admise pour les verres permettant d'affiner N_j, R_j et σ_j en laissant toujours E_o ajustable (fig. 4).

Un effet systématique des déphasages est de déplacer la position des pics de $|F(R)|$ vers des valeurs plus faibles de quelques dixièmes d'angstroem par rapport aux distances réelles ; de plus, la non linéarité en k des déphasages

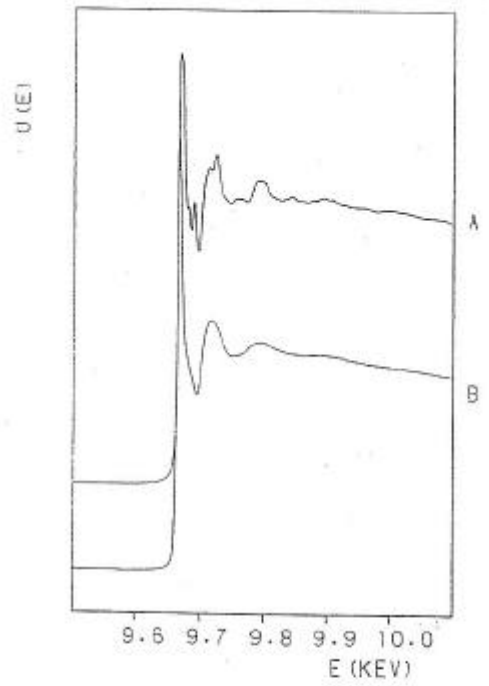


Figure 1 : Spectres d'absorption μ(E) (corrigés du fond continu avant seuil) au seuil K de Zn dans ZnF_2 (A) et le verre "$BaZnGaF_7$" (B).

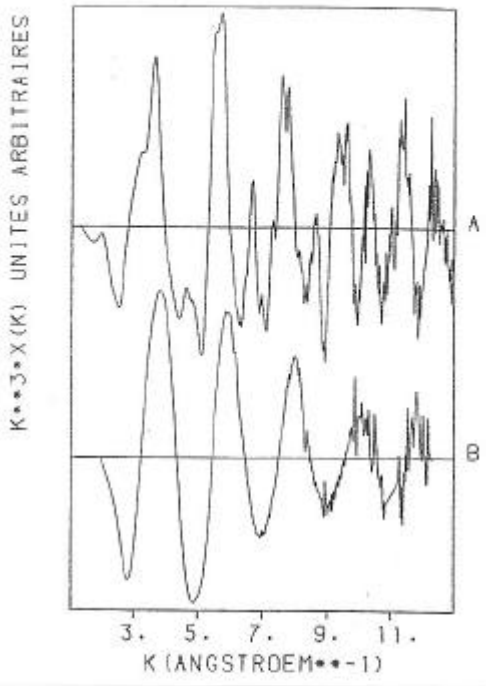


Figure 2 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$. Seuil K de Zn dans ZnF_2 (A) et le verre "$BaZnGaF_7$" (B).

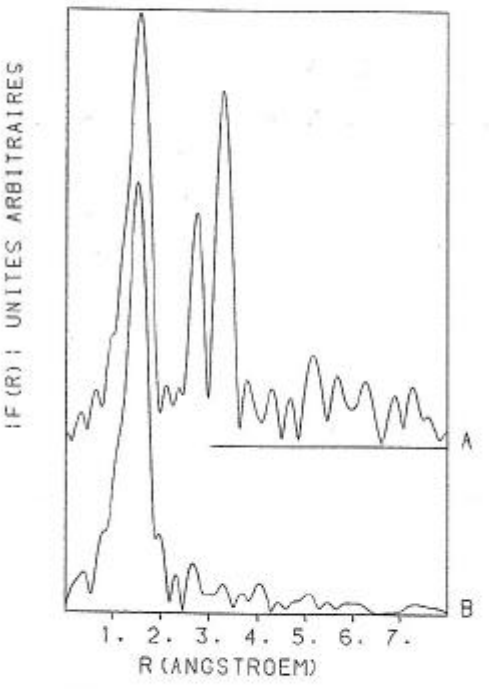


Figure 3 : Modules |F(R)| des transformées de Fourier de $k^3\chi(k)$. Seuil K de Zn dans ZnF_2 (A) et le verre "$BaZnGaF_7$" (B).

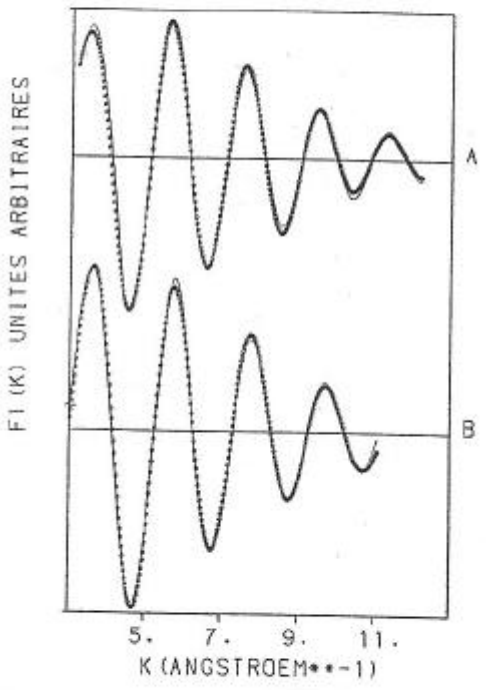


Figure 4 : Transformées inverse du pic des premiers voisins Zn-F de la figure 3. Courbes observées (...) et calculées d'après l'équation [1].

entraîne une asymétrie plus ou moins marquée de ces pics pouvant aller jusqu'à un dédoublement, la partie la plus affectée se situant toujours aux plus faibles valeurs de R. De ce fait, dans le cas de distances faibles entre premiers voisins, des difficultés importantes peuvent survenir dans le choix de la limite Rmin permettant d'isoler la première sphère de coordination dans la mesure où |F(R)| présente fréquemment un "pré-pic" indicatif d'une erreur d'estimation de $\mu_o(k)$. Les oscillations parasites associées à la troncature de l'intégrale de Fourier compliquent ce problème (15). Afin de lever l'ambiguité, nous avons appliqué aux fonctions f(k) une fenêtre gaussienne $G(k) = \exp -A(k-k_o)^2$ où k_o correspond au centre de l'intervalle (kmin, kmax), A étant choisi de telle sorte que G(kmax) = 0,1 (18) (figure 5).

Figure 5

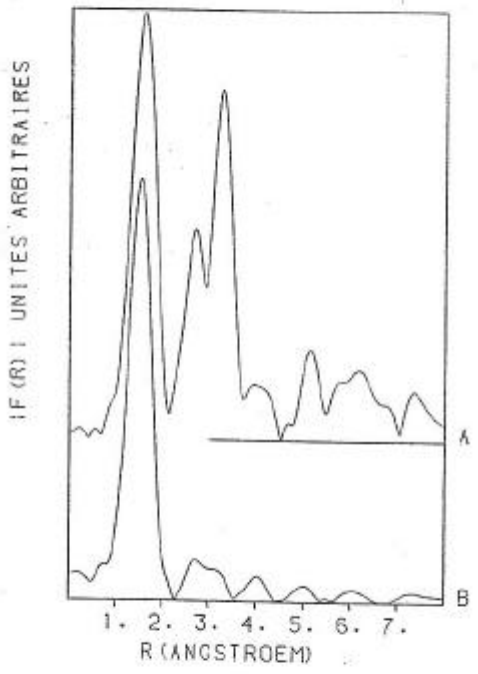


Figure 6

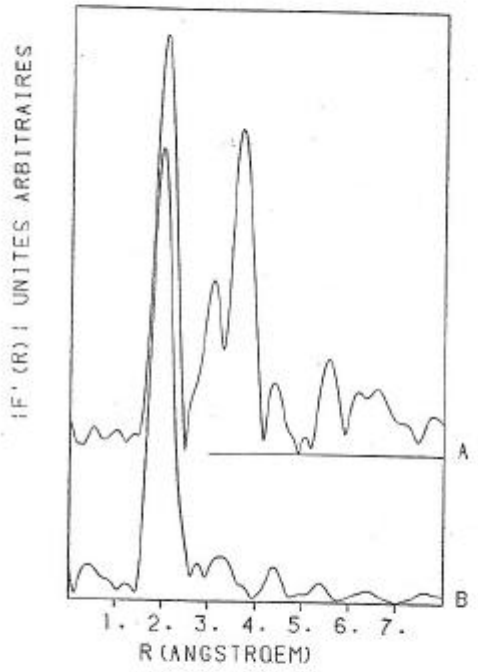


Figure 5 : Analogue à la figure 3 avec correction de l'erreur de troncature

Figure 6 : Analogue à la figure 5 avec correction du déphasage associé aux paires Zn-F

Nous avons systématiquement effectué un test d'asymétrie des distributions de distances en recherchant un désaccord éventuel entre la position du maximum de la partie imaginaire et de celui du module de la transformée complexe (14, 16, 17) :

$$F'(R) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{kmin}^{kmax} f(k).G(k).e^{-i2kR} \cdot e^{-i\varphi_1(k)} / T_1(k)\, dk \qquad [2]$$

Le module de cette transformée restitue une échelle en R corrigée des effets de déphasage pour les premiers voisins (figure 6). Par la suite, nous ne montrerons que les modules |F'(R)| avec application de la fonction G(k). Les cas manifestant un effet d'asymétrie ont été traités selon le

procédé proposé par Haensel et al (18) et De Crescenzi et al (19) en admettant une distribution de Finney (20) définie selon l'expression :

$$P(R) = \begin{cases} \dfrac{e^{-(R-R_j)/\sigma_d}}{\sigma_d} & \text{pour } R > R_j \\ 0,0 & \text{pour } R < R_j \end{cases}$$

où σ_d est relié à la proportion de désordre local : $\overline{R} = R_j + \sigma_d$, $\overline{R}$ correspondant à la distance moyenne et R_j à la distance apparente obtenue par EXAFS généralement trouvée proche de la distance minimum de la distribution. L'équation [1] doit être modifiée en conséquence par un facteur de réduction d'amplitude et un terme de déphasage supplémentaire. Un tel procédé nécessite de connaître $\overline{R}$ ou σ_d , ou d'admettre la transférabilité d'une valeur σ_d (ou $\overline{R}$) d'un composé connu à l'échantillon étudié.

Une alternative pourrait consister en un traitement de l'entourage de l'atome central en deux sous-couches ou plus si celles-ci apparaissaient bien individualisées.

IV - RESULTATS ET DISCUSSION

La caractérisation d'une sphère de voisins nécessite l'identification du type d'atome qui l'occupe. Pour des matériaux cristallisés connus, il n'y a généralement aucune ambiguité pour les premiers voisins mais le problème peut se compliquer rapidement au-delà, du fait de la nature radiale de l'information. Cependant les différences de déphasages et amplitudes de rétrodiffusion permettent théoriquement de discriminer des éléments dont les numéros atomiques diffèrent au moins de 10. Dans le cas des verres fluorés, les premiers voisins des cations seront sans erreur possible les fluors, il faut noter que des seconds voisins sont rarement clairement décelables pour des amorphes du fait de l'extrême sensibilité de l'EXAFS au désordre.

1 - Seuil K de Fe, Ga, Mn, Zn, Cu

a) Composés de référence (figures 7 à 10)

Ces éléments présentent, à de très rares exceptions près, une coordinence octaédrique dans les fluorures cristallisés. Nous avons retenu des composés montrant des liaisons entre octaèdres par sommets (structures type pérovskite, ReO_3 déformée, pyrochlore, wébérite...) et d'autres où peuvent exister des liaisons par arêtes (rutile, $BaMnFeF_7$). Deux composés où le manganèse présente une coordinence 7 ($MnCrF_6$) et des coordinences 6 et 8 ($BaMnGaF_7$) ont également été étudiés.

Les résultats de l'affinement des paramètres R_j, σ_j et du facteur d'échelle S_o^2 sont rassemblés au tableau I pour une partie des fluorures cristallisés étudiés (on trouvera en annexe de fin de chapitre le complément). Le décalage ΔE_o correspond à la différence entre la valeur mesurée au point d'inflexion du saut de seuil d'absorption et la valeur correspondant au meilleur affinement.

Tableau 1 - Paramètres d'affinement au seuil K des éléments 3d
Le nombre de diffuseurs et les valeurs * sont imposées

Seuil	Composé	Réf	Rétro-diffuseurs	R_j (Å) EXAFS	R (Å) R.X.	σ_j (Å) EXAFS	S_o^2	ΔE_o(eV)
Fe	$Pb_5Fe_3F_{19}$	(21)	6F	1,93	1,970	0,034	0,462	+6
	$BaMnFeF_7$	(22)	6F	1,93	1,927	0,056	0,485	+7
	α-$LiMnFeF_6$	(23)	6F	1,94	1,935	0,037	0,438	+7
			6Mn	3,70	3,720	0,065	0,438*	-9
Ga	Cs_2LiGaF_6	(24)	6F	1,91	1,940	0,083	0,647	+11
			6Cs	3,75	3,860	0,125	0,647*	-19
	GaF_3	(25)	6F	1,88	1,890	0,060	0,503	+11
			6Ga	3,59	3,594	0,103	0,503*	- 8
Zn	$NaCaZn_2F_7$	(26)	6F	2,01	2,01	0,090	0,363	+11
			6Zn	3,66	3,67	0,095	0,363*	+ 4
	ZnF_2	(27)	6F	2,03	2,033	0,079	0,324	+10
			2Zn	3,13	3,134	0,095	0,324*	- 2
			8Zn	3,67	3,676	0,096	0,324*	0
Mn	MnF_2	(27)	6F	2,12	2,120	0,075	0,254	+ 8
			2Mn	3,27	3,310	0,078	0,254*	- 8
			8Mn	3,85	3,823	0,101	0,254*	- 8
	$BaMnFeF_7$	(22)	6F	2,09	2,116	0,084	0,534	+ 6
	$BaMnGaF_7$	(28)	7F	2,09	2,217	0,081	0,279	+ 2
	α-$LiMnFeF_6$	(23)	6F	2,12	2,126	0,054	0,400	+ 8
			6Fe	3,69	3,720	0,064	0,400*	- 8
	$MnCrF_5$	(29)	7F	2,01	2,223	0,059	0,139	+ 1
Cu	CuF_2	(30)	6F	1,92	2,043	0,049	0,248	+12
	$BaCuFeF_7$	(31)	6F	1,88	2,004	0,086	0,258	+11
	$CaCuF_4$	(32)	4F	1,89	1,880	0,062	0,443	+12

i - Distances R_1

Sur un total de 22 composés de référence, une comparaison des distances R_1 avec la distance moyenne M-F des données structurales montre un accord à 0.02 Å près ou mieux dans 12 cas. Cette précision est attendue lorsque la distribution des distances M-F est peu étalée. Toutes les exceptions présentent R_1 < M-F, nous allons examiner quelques cas typiques :

- Cs_2LiGaF_6. La détermination structurale (24) conduisait à des distances grossières Ga-F = 1,94 ± 0,04 Å largement supérieures à la somme des rayons ioniques, le résultat EXAFS paraît plus conforme à la distance habituelle gallium-fluor.

- $Pb_5Fe_3F_{19}$. Dans cette structure (21), le fer occupe deux sites octaédriques distincts très déformés où les distances moyennes Fe-F sont 1,934 et 1,986 Å. Les résultats EXAFS ne paraissent pas confirmer une telle déformation puisque l' écart type σ_1 de la distribution de distance est la plus faible des valeurs observées dans cette étude. De plus, la distance R_1 = 1,93 Å reste

compatible avec la distance Fe-F habituellement observée dans les fluorures pour un octaèdre peu déformé. Compte- tenu des difficultés à localiser précisément le fluor par diffraction des rayons X dans une structure où domine un élément très lourd, il n'est pas impossible qu'effectivement les distances M-F soient plus régulières que ne l'indique la détermination structurale.

- le manganèse dans $MnCrF_6$ (29) et $BaMnGaF_7$ (28). Dans ces deux cas le désaccord entre les données structurales et les résultats EXAFS devient très important. Les distances théoriques Mn-F sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	$MnCrF_6$	$BaMnGaF_7$	
		Mn_1	Mn_2
Mn-F (Å)	2,434 2,402 x 2 2,144 x 2 2,018 x 2	2,072 x 2 2,269 x 2 2,288 x 2 2,619 x 2	2,073 x 2 2,104 x 2 2,193 x 2
<Mn-F>	2,223	2,312	2,123
R_1 EXAFS	2,02	2,09	

Il paraît donc évident que seuls les fluors les plus proches ont été décelés par EXAFS et ce fait est caractéristique d'une distribution de distance étendue, des exemples de plus en plus nombreux peuvent être rencontrés dans la littérature. Pourtant un tel résultat peut surprendre si l'on considère que pour $MnCrF_6$ seuls les 2 fluors à 2,018 Å sont "vus" alors que l'on devrait trouver 2 fluors à 2,144 Å et 3 autres à environ 2,4 Å; il serait plus compréhensible, si d'importantes fluctuations des distances Mn-F longues étaient possibles.

- Composés du cuivre. Dans le cas de l'ion Cu^{2+}, une déformation de l'octaèdre par effet Jahn-Teller est toujours observée. Dans les fluorures, la distorsion correspond le plus souvent à l'élongation de l'octaèdre, pouvant conduire au cas limite d'une coordinence plan carré ($CaCuF_4$). Les distances théoriques Cu-F sont rassemblées ci-dessous :

	Distances longues	Distances moyennes	Distances courtes	R_1 EXAFS
CuF_2	2 x 2,27	1,990 - 2,015	4 x 1,93	1,92
$BaCuFeF_7$	2,099 - 2,111		1,877 - 1,931	1,88
$CaCuF_4$			4 x 1,880	1,89

Seules les distances courtes apparaissent contribuer au signal EXAFS pour CuF_2. La structure de $BaCuFeF_7$ est affectée d'un désordre partiel de substitution entre Cu^{2+} et Fe^{3+}, les distances théoriques sont donc peu précises; le résultat EXAFS semble plutôt correspondre à un environnement de type CuF_2 (4 distances courtes et 2 longues) compte-tenu des facteurs d'échelle voisins dans les deux cas. Une étude plus étendue de l'environnement de Cu^{2+} dans les fluorures par EXAFS est en cours. Les résultats préliminaires confirment que les distances longues restent toujours indécelables à température ambiante.

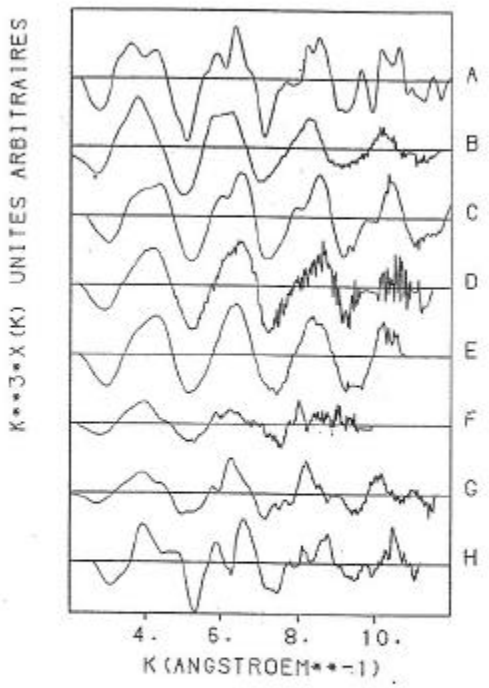


Figure 7 : Modulations EXAFS $k^3\chi(k)$ aux seuils K de Ga dans GaF_3 (A), Cs_2LiGaF_6 (B); K de Fe dans $LiMnFeF_6$ (C), $BaMnFeF_7$ (D), $Pb_2Fe_3F_{17}$ (E) et K de Cu dans $BaCuFeF_7$ (F), CuF_2 (G) et $CaCuF_4$ (H).

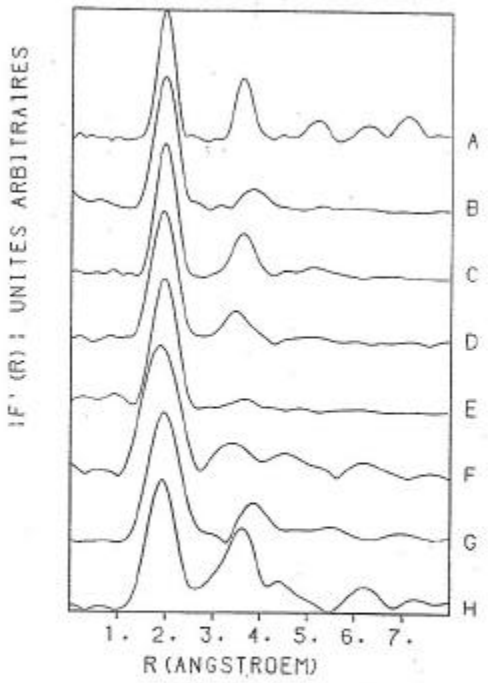


Figure 8 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 7.

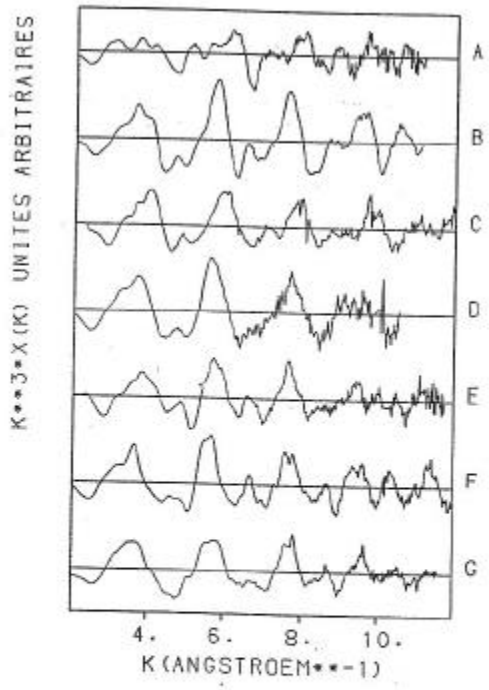


Figure 9 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$ aux seuils K de Mn dans $MnCrF_5$ (A), $LiMnFeF_6$ (B), $BaMnGaF_7$ (C), $BaMnFeF_7$ (D), MnF_2 (E) et de Zn dans ZnF_2 (F) et $NaCaZn_2F_7$ (G).

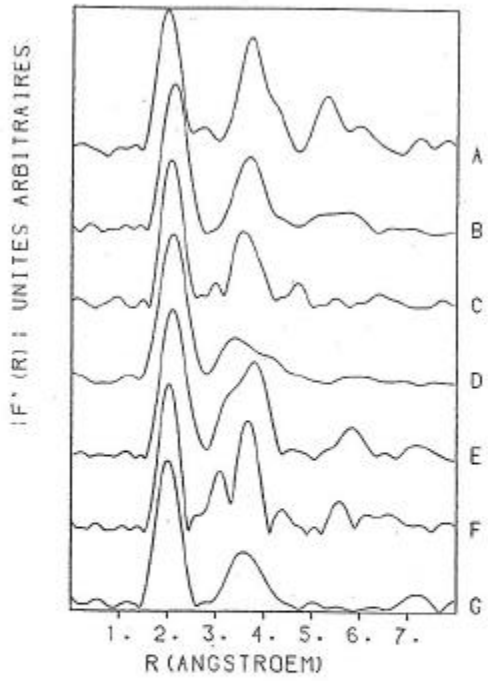


Figure 10 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 9.

ii - Seconds voisins

Dans le cas général, il n'a pas été possible de déceler les fluors sur |F(R)| au delà des premiers voisins M-F, même pour la structure pérovskite (annexe du chapitre) où en particulier 24F devraient être évidents à une distance de l'ordre de 4,5 Å; par contre les pics s'interprètent bien comme dûs aux cations. Le fait que l'amplitude de rétrodiffusion du fluor s'amortisse beaucoup plus rapidement que celle des éléments 3d pour des énergies croissantes du photoélectron, ne suffit pas à expliquer ce phénomène. L'agitation thermique du fluor est toujours nettement plus élevée que celle des cations et pour toutes ces structures à base principalement d'octaèdres MF_6 associés par sommets, elle est fortement anisotrope : l'axe principal d'allongement de l'ellipsoïde étant perpendiculaire à l'axe de la liaison M-F. De ce fait, il n'y a que peu de variations des distances M-F premiers voisins dues à l'agitation thermique, par contre elle peuvent atteindre vraisemblablement des valeurs considérables (jusqu'à ± 0,2 Å) pour des seconds voisins M-F.

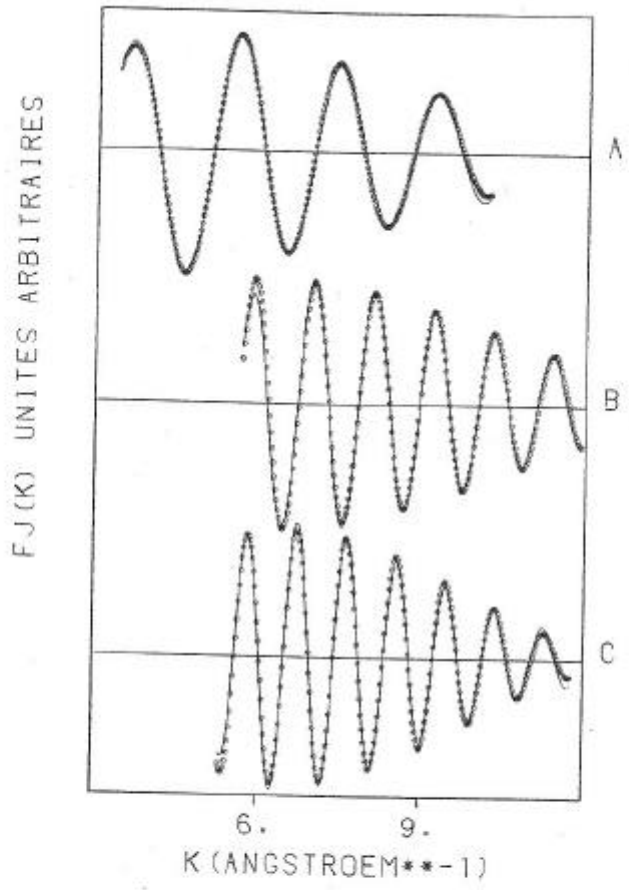


Figure 11 : Modulations EXAFS partielles observées (°°°°) et calculées (———) pour MnF_2. Voisins Mn-F à 2,12 Å (A) premiers voisins Mn-Mn à 3,31 Å (B), seconds voisins Mn-Mn à 3,82 Å (C)

Cependant les distances M-M du tableau I ne sont pas toujours en bon accord avec les données structurales. Le fait d'avoir négligé la participation des fluors situés à des distances proches des distances cation-cation dans toutes ces structures peut être responsable en partie du décalage bien que

le choix d'une valeur kmin de l'ordre de 6 $Å^{-1}$ pour l'affinement favorise leur élimination. En fait, il faut noter que le formalisme d'une simple rétrodiffusion du photoélectron devient insuffisant dès que l'on s'intéresse à des voisins éloignés en raison des phénomènes de diffusions multiples (33,34). Ces effets prennent d'autant plus d'importance qu'un atome rétrodiffuseur est écranté par un autre atome et donc que l'angle M-F-M sera proche de 180° ; ce point sera plus particulièrement développé en annexe de ce chapitre. Cependant des reliabilités inférieures à 10 % ont pratiquement toujours pu être obtenues au moyen de l'équation [1]: la figure 11 montre le très bon accord entre les modulations EXAFS observées et calculées pour MnF_2.

On peut noter l'important désaccord observé entre les valeurs ΔE_o correspondantes à des sphères de coordination différentes dans un même composé, ce phénomène est général à l'emploi des déphasages théoriques. ΔE_o est positif pour les paires M-F, les valeurs varient en fonction du seuil d'absorption ; pour les paires M-M, ΔE_o est toujours inférieur à celui des paires M-F et va jusqu'à prendre des valeurs négatives.

iii - Paramètres fonction de l'amplitude

Les distances interatomiques estimées par EXAFS dépendent uniquement des déphasages associés à l'atome absorbant et aux rétrodiffuseurs ainsi que de l'origine E_o. Le nombre de voisins (directement proportionnel au facteur d'échelle S_o^2) et σ dépendent de l'amplitude. Une comparaison des facteurs S_o^2 pour un même élément absorbant montre une très importante dispersion dont les causes peuvent être :

- expérimentales : contamination par les harmoniques de la réflexion, inhomogénéité et trop grande épaisseur de l'échantillon, conduisant à une réduction de l'amplitude. Le tamisage à 63 µm est a priori insuffisant pour assurer une réelle homogénéité; il serait souhaitable de tamiser à 10 µm (35). Cependant, notre choix correspond à un compromis, l'isolement d'une fraction aussi fine n'est pas toujours possible sans altération du composé. En particulier, les valeurs de S_o^2 relatives à MnF_2, ZnF_2 et $NaCaZn_2F_7$ doivent être écartées, ces produits n'ayant pu être préparés sans inhomogénéité flagrante (tendance des grains à se réagglomérer).

- fonction des matériaux : liées aux différences d'environnement chimique, d'ionicité, de configuration électronique. La prise en compte des effets du libre parcours moyen des électrons dans les amplitudes théoriques de rétrodiffusion conduit à admettre une valeur de λ indépendante du composé (pour des premiers voisins avec $\Delta = R_1$ dans l'équation [1]), ce qui constitue une cause d'incertitude supplémentaire sur l'amplitude du signal EXAFS.

Enfin, nous avons assimilé le facteur S_o^2 à une constante, ce qui ne constitue pas toujours une bonne approximation (13,36,37) et peut entraîner des variations lorsque l'intervalle (kmin-kmax) est différent. On doit noter que σ et S_o^2 sont très fortement corrélés et qu'une bonne précision sur σ ne peut être obtenue que si kmax est élevé. La précision sur le nombre de voisins qui sera déterminé pour un verre dépend directement de la précision sur S_o^2 : nous pouvons estimer une erreur possible de 15 à 20 % si la distribution des distances M-F est peu étalée dans le verre; l'erreur est beaucoup plus élevée dans le cas contraire. Les cas de $MnCrF_5$ et $BaMnGaF_7$ au seuil du manganèse sont tout à fait exemplaires à ce sujet, la réduction

d'amplitude du signal EXAFS est associée cette fois au désordre local ; cependant σ_1 n'apparaît pas élevé et n'est pas représentatif de ce désordre et probablement ne caractérise que les plus proches voisins. Dans ces conditions, on peut prévoir des difficultés si des cas semblables se présentent dans les verres : une coordinence 4 pourrait fort bien ne pas pouvoir être distinguée d'une coordinence 6 déformée si l'on se base uniquement sur N_1, cependant la distinction doit être possible au moyen de la distance M-F (à l'exception du cuivre).

b) Verres (figures 12 à 21)

Une comparaison des modulations EXAFS entre les composés cristallisés et les verres met en évidence dans ces derniers l'existence pratiquement d'une seule ondulation quasiment périodique qui se traduit sur |F'(R)| par un pic aux alentours de 2 Å : il s'agit sans ambiguïté possible de la contribution des premiers voisins fluor. Dans de nombreux cas, un pic de très faible intensité entre 3 et 4 Å paraît se détacher assez nettement des oscillations parasites pour être crédible. On peut remarquer la qualité nettement moins bonne des spectres des verres du type "$Pb_2M_2F_7$" due à la forte absorbance du plomb. Les oscillations à très courte période de la statistique de comptage (énormément amplifiées aux grandes valeurs de k par la pondération en k^3) n'affectent pas le module de la transformée de Fourier dans le domaine des distances significatives de l'EXAFS.

i - Premiers voisins M-F

Le tableau 2 rassemble les résultats des affinements réalisés en fixant le facteur d'échelle à une valeur moyenne calculée pour les standards en excluant les valeurs extrêmes (tableau 3); dans le cas du cuivre, S_o^2 a été évalué sur la base de 4 voisins F dans CuF_2 et $BaCuFeF_7$. On peut noter que d'une façon générale, les décalages ΔE_o sont similaires à ceux des échantillons cristallisés. Un commentaire est nécessaire pour chacun des éléments absorbeur étudiés.

Fer. Pour les neuf verres traités, la distance Fe-F apparaît remarquablement constante : 1,93 ± 0,01 Å, en accord avec la distance moyenne observée pour Fe^{3+} en coordinence octaédrique dans les fluorures cristallisés. N_1 est compris entre 5,3 et 7, ce qui reste compatible avec la coordinence 6 compte-tenu de l'imprécision de ce paramètre. En moyenne σ_1 est supérieur aux valeurs déterminées pour les références, indiquant une distribution des distances Fe-F plus importante.

Gallium. La moyenne des distances Ga-F est de 1,90 ± 0,02 Å, compatible avec une coordinence 6. Cependant dans la moitié des cas N_1 est inférieur à 5 ce qui pourrait être l'indice de la présence de tétraèdres en certaine proportion ou d'octaèdres déformés dont les fluors les plus éloignés de Ga ne seraient pas "vus" ; a priori, pour ces deux cas de figure, on s'attendrait à une distance Ga-F plus courte, ce qui ne se vérifie pas. Une réduction d'amplitude due à des inhomogénéités des échantillons reste possible.

Zinc. Cet élément est connu pour adopter une coordinence tétraédrique dans $CaZnF_4$ (type scheelite), la distance moyenne Zn-F est alors 1,93 Å, incompatible avec nos résultats dans le cas des verres.

Tableau 2 - Paramètres d'affinement au seuil K des éléments 3d dans les verres.

Seuil d'absorption	Composition du verre	R_1 (Å) M-F	σ_1 (Å)	N_1	ΔE_o (eV)
Fe	"Pb_2MnFeF_7"	1,93	0,063	5,3	+ 5
	"Pb_2ZnFeF_7"	1,93	0,067	5,3	+ 6
	"$PbMnFeF_7$"	1,92	0,047	5,7	+ 4
	"$BaMnFeF_7$"	1,93	0,076	6,0	+ 6
	"$PbCuFeF_7$"	1,93	0,069	6,6	+ 6
	"$BaCuFeF_7$"	1,93	0,076	6,5	+ 6
	"$Na_6Ca_5Fe_7F_{43}$"	1,92	0,076	5,6	+ 5
	"$Na_6Sr_5Fe_7F_{43}$"	1,92	0,076	5,9	+ 5
	"$Na_6Pb_5Fe_7F_{43}$"	1,93	0,069	7,0	+ 6
Ga	"Pb_2MnGaF_7"	1,89	0,080	6,3	+ 8
	"$Pb_2MnFe_{0.6}Ga_{0.4}F_7$"	1,90	0,095	5,8	+ 8
	"$PbZnGaF_7$"	1,90	0,079	4,8	+14
	"$PbCuGaF_7$"	1,91	0,044	4,5	+16
	"$BaCuGaF_7$"	1,90	0,065	4,8	+11
	"$PbMnGd_{0.1}Ga_{0.9}F_7$"	1,90	0,070	6,0	+ 8
	"$Na_6Ca_5Ga_7F_{43}$"	1,88	0,076	4,8	+10
Zn	"Pb_2ZnFeF_7"	1,99	0,107	6,5	+ 7
	"$Pb_2Mn_{0.6}Zn_{0.4}FeF_7$"	1,99	0,073	4,9	+ 6
	"$PbZnGaF_7$"	2,01	0,102	5,6	+10
	"$BaZnGaF_7$"	1,97	0,087	4,9	+ 7
Mn	"Pb_2MnFeF_7"	2,11	0,058	5,5	+ 7
	"Pb_2MnGaF_7"	2,08	0,088	6,2	+ 3
	"$PbMnGaF_7$"	2,09	0,093	6,6	+ 4
	"$PbMnFeF_7$"	2,10	0,058	5,8	+ 6
	"$BaMnFeF_7$"	2,08	0,087	6,1	+ 5
	"$PbMnVF_7$"	2,08	0,087	6,1	+ 5
	"$BaMnVF_7$"	2,09	0,082	5,7	+ 7
	"$PbMnCrF_7$"	2,09	0,089	6,2	+ 4
Cu	"$PbCuFeF_7$"	1,91	0,077	4,6	+11
	"$BaCuFeF_7$"	1,91	0,072	4,1	+12
	"$PbCuGaF_7$"	1,90	0,078	4,3	+10
	"$BaCuGaF_7$"	1,90	0,081	4,6	+10

Tableau 3 - Facteurs d'échelle appliqués aux verres

Seuil d'absorption	Nombre de standards	S_o^2 moyen
Fe	9	0,49±0,05
Ga	5	0,58±0,06
Zn	6	0,46±0,05
Mn	4	0,39±0,02
Cu	3	0,40±0,04

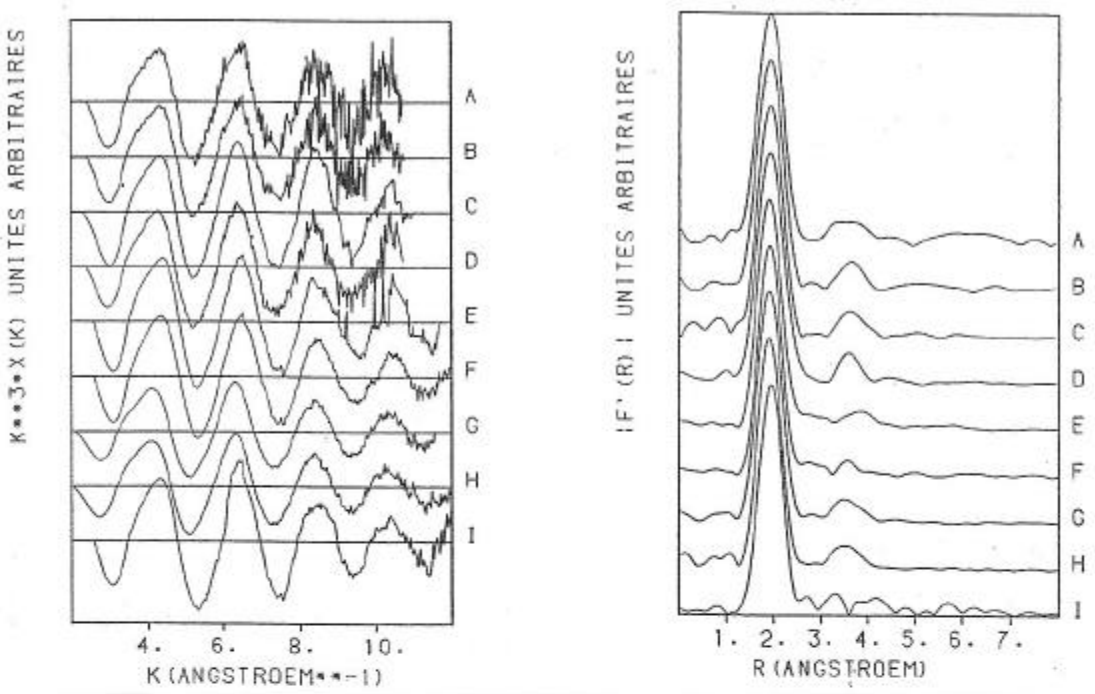


Figure 12 : Modulations EXAFS pondérées $K^3x(k)$ au seuil K de Fe dans les verres "Pb_2MnFeF_7" (A), "Pb_2ZnFeF_7" (B), "$PbMnFeF_7$" (C); "$BaMnFeF_7$" (D), "$PbCuFeF_7$" (E), "$BaCuFeF_7$" (F), "$Na_6Ca_2Fe_3F_{23}$" (G), "$Na_6Sr_2Fe_3F_{23}$" (H), "$Na_6Pb_2Fe_3F_{23}$" (I).

Figure 13 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 12.

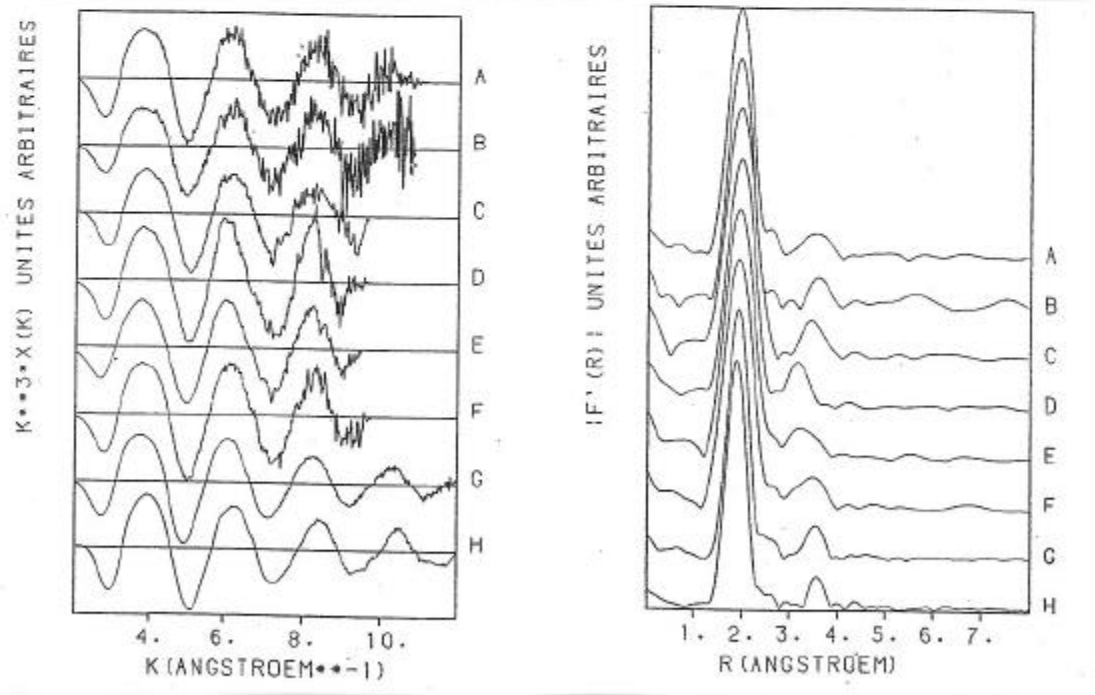


Figure 14 : Modulations EXAFS pondérées $k^3x(k)$ au seuil K de Ga dans les verres "Pb_2MnGaF_7" (A), "$Pb_2MnFe_{0.6}Ga_{0.4}F_7$" (B), "$PbZnGaF_7$" (C), "$PbCuGaF_7$" (D), "$BaCuGaF_7$" (E), "$PbMnGaF_7$" (F), "$PbMnGd_{0.1}Ga_{0.7}F_7$" (G), "$Na_6Ca_2Ga_3F_{23}$" (H).

Figure 15 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 14.

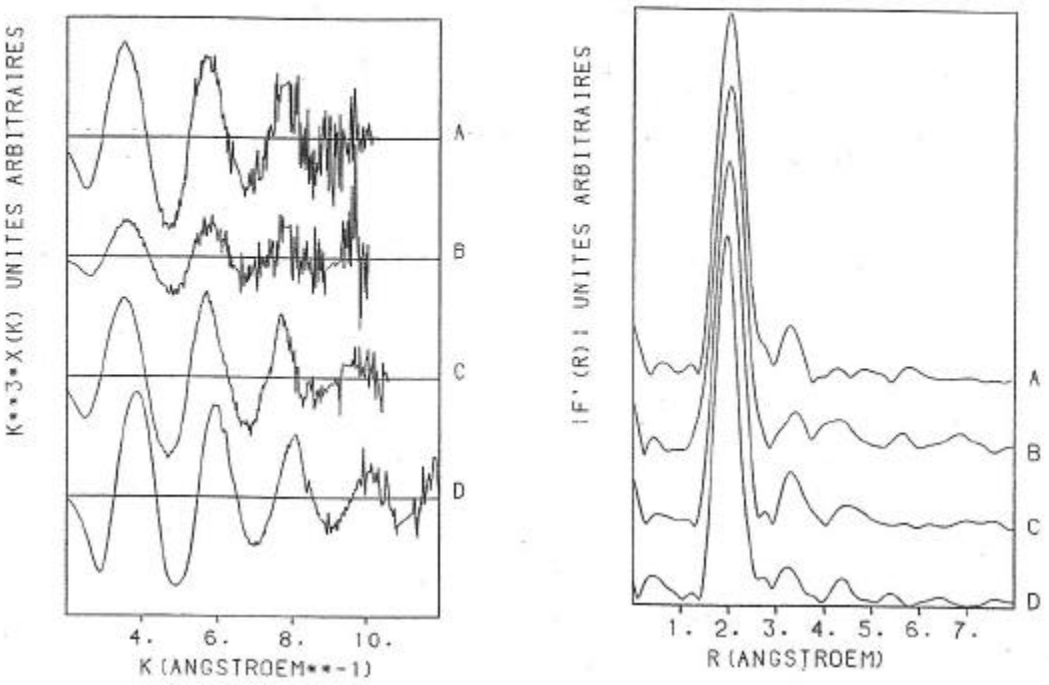


Figure 16 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$ au seuil K de Zn dans les verres "Pb_2ZnFeF_7" (A), "$Pb_2Mn_{0.6}Zn_{0.4}FeF_7$" (B), "$PbZnGaF_7$" (C), "$BaZnGaF_7$" (D).

Figure 17 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 16.

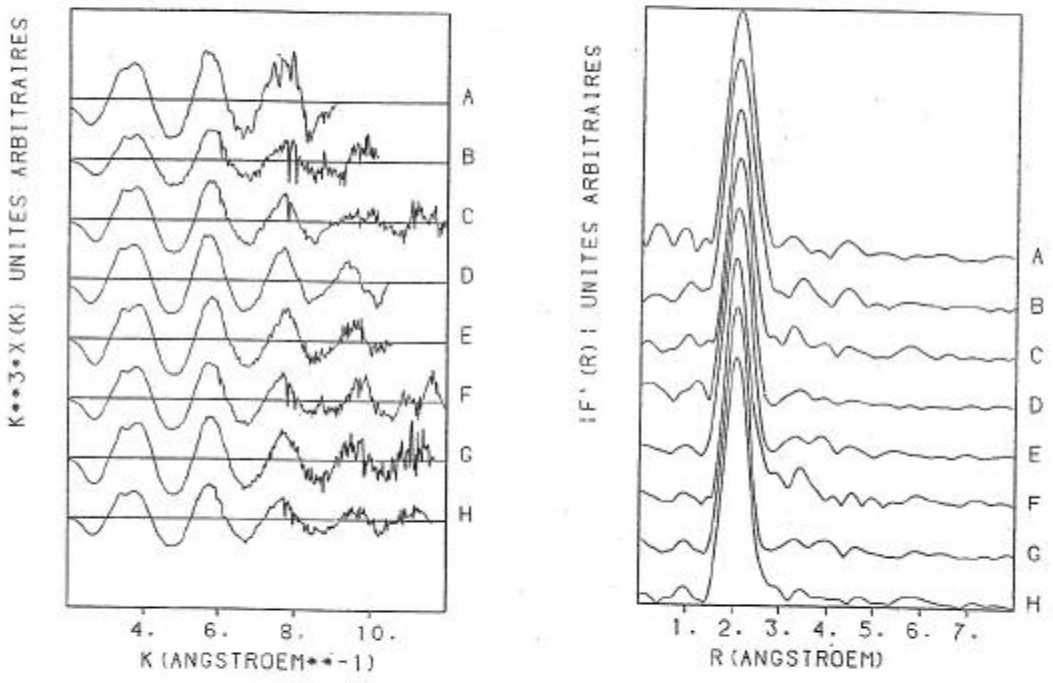


Figure 18 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$ au seuil K de Mn dans les verres "Pb_2MnFeF_7" (A), "Pb_2MnGaF_7" (B), "$PbMnGaF_7$" (C), "$PbMnFeF_7$" (D), "$BaMnFeF_7$" (E), "$PbMnVF_7$" (F), "$BaMnVF_7$" (G), "$PbMnCrF_7$" (H).

Figure 19 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 18.

Manganèse. Aucun des verres présentés ne montre d'analogie avec $MnCrF_5$ pour lequel une application du facteur d'échelle moyen donnerait 2,4 voisins fluors à 2,02 Å. La distance Mn-F dans les verres est comprise entre 2,08 et 2,11 Å, classique pour une coordinence octaédrique. Les valeurs de N, comprises entre 5,5 et 6,6, restent également supérieures à ce que l'on obient pour $BaMnGaF_7$ cristallisé en appliquant S_o^2 moyen : 4,8 (valeur d'ailleurs anormalement élevée puisque en moyenne seulement 3F se situent dans l'ordre de grandeur de la distance EXAFS). Si une coordinence 7 ou 8 ne peut pas être exclue localement pour Mn, ce phénomène resterait apparemment très limité dans les verres.

Cuivre. Pour les quatre verres étudiés, la distance moyenne Cu-F (1,91±0,01 Å) correspond aux distances courtes d'un octaèdre déformé par effet Jahn-Teller. Une coordinence plan carré ne peut donc pas être exclue, cependant elle est peu vraisemblable , tout au moins de façon systématique dans les verres au regard de la cristallochimie usuelle de Cu^{2+} dans les fluorures.

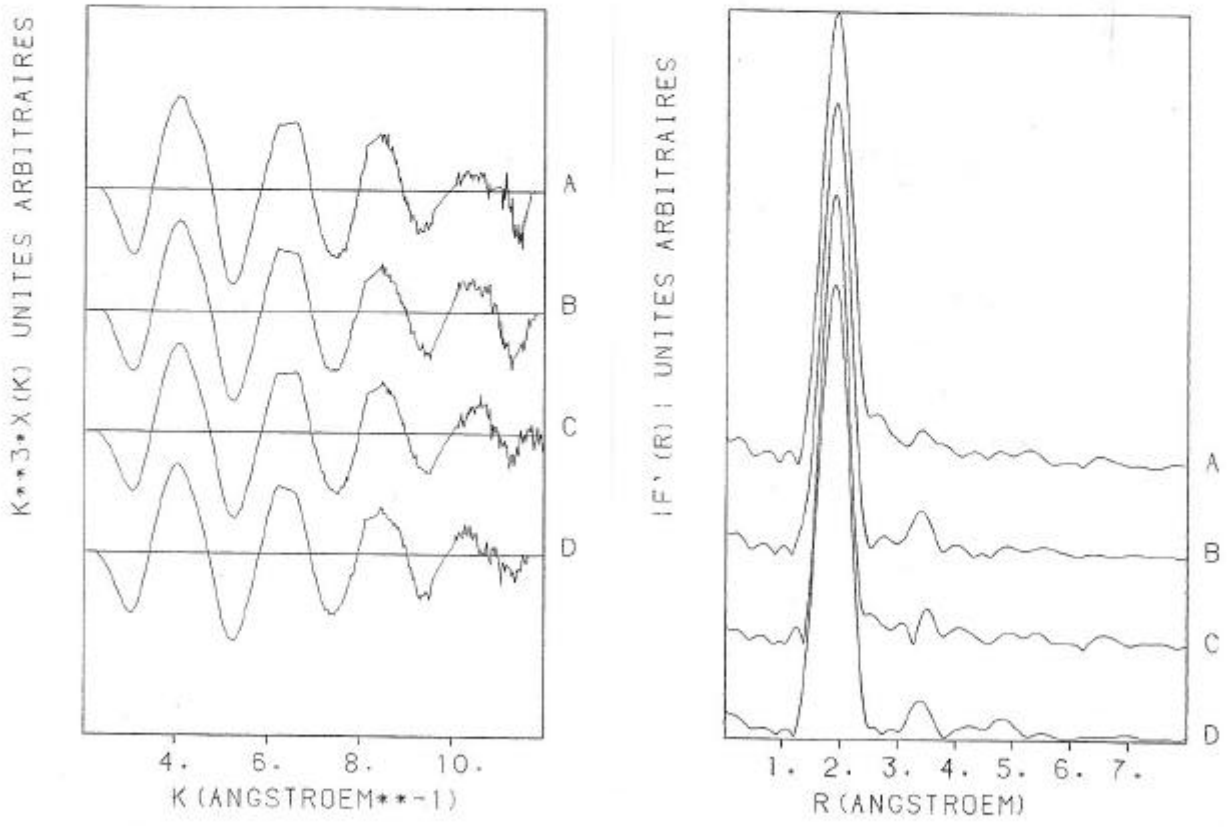


Figure 20 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$ au seuil K de Cu dans les verres "$PbCuFeF_7$" (A), "$BaCuFeF_7$" (B), "$PbCuGaF_7$" (C) et "$BaCuGaF_7$" (D)

Figure 21 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 20

ii - Second voisins

La réalité d'une seconde sphère de coordination visible dans de nombreux cas pour les verres (figures 13, 15, 17 ,19,21) apparaît confirmée par des épaulements faibles sur les oscillations principales quasi-périodiques de f(k) associées aux distances R_1. Le traitement que nous avons appliqué (fenêtre gaussienne et correction de déphasage) permet de mieux localiser les pics sur |F'(R)| ; bien que la correction de déphasage ne soit valable que pour celui de l'atome central dans le cas des paires autres que M-F, l'étude des références montre que le décalage de position des pics pour les paires M-M par rapport à la distance réelle n'est plus que de l'ordre de 0,1 Å contre 0,4 environ sans cette correction. La position du pic des seconds voisins, lorsqu'il est nettement individualisé pour les verres, se situe entre 3,1 et 3,7 Å, donc compatible avec des paires M-M pour des liaisons entre octaèdres par arête ou par sommet ; cette identification est a priori la plus vraisemblable si l'on raisonne par analogie avec les composés de référence pour lesquels les fluors ne sont pratiquement pas décelés à moyenne distance et où les gros cations les plus proches (Ba, Pb) sont entre 3,9 et 4,2 Å. Si l'on considère cette hypothèse comme valable, la très faible intensité du pic est caractéristique d'une certaine distribution des distances M-M (ce n'est pas nécessairement d'ailleurs l'apanage d'un verre, on peut noter qu'un composé cristallisé tel que $Pb_3Fe_3F_{17}$ - fig. 8 - pourrait être considéré comme vitreux si l'on ne disposait que des données EXAFS). On a vu que dans un tel cas l'EXAFS décèle principalement les plus proches voisins, à ce sujet il est probable que les paires M-M correspondant à deux octaèdres liés par une arête soient les plus évidentes compte tenu de la plus faible latitude de variation de la distance comparée à celle de paires M-M des liaisons par sommets.

Dans le cas du fer (fig. 13) les résultats apparaissent en faveur d'une liaison entre octaèdres par sommets : la position du pic est située entre 3,5 et 3,7 Å , à l'exception de "Pb_2MnFeF_7" où l'existence simultanée des deux types de liaison semble possible. Le comportement du gallium (fig. 15) paraît similaire à celui du fer avec cette fois deux exceptions à l'hypothèse de la liaison entre octaèdres par sommets : "$PbCuGaF_7$" où un pic bien net se situe à 3,1 et "$BaCuGaF_7$" où le pic s'étale entre 3,1 et 3,4 Å. Le fait que cela se produise pour le couple Cu-Ga n'est peut-être pas une simple coïncidence. Les spectres d'absorption de Mt^{II} et Mt^{III} ayant été analysés, il doit être possible de mettre en évidence une tendance à un ordre du fait que les paires Mt^{II}-Mt^{III} et Mt^{III}-Mt^{II} sont évidemment identiques : si l'on prend le cas de "$PbCuGaF_7$" au seuil d'absorption du cuivre (fig. 21) , le pic à 3,1 Å décelé pour Ga central devrait se retrouver si les paires en jeu sont Ga-Cu, ce n'est pas vérifié en l'occurence et en théorie on peut conclure à une préférence pour que les octaèdres GaF_6 soient liés entre eux par des arêtes tandis que les octaèdres CuF_6 seraient liés par sommets. Il en est de même pour "$BaCuGaF_7$" (où toutefois des voisins Ga-M par sommets semblent pouvoir exister), mais non pour "Pb_2ZnFeF_7" et "$PbZnGaF_7$" où les octaèdres $Mt^{II}F_6$ seraient liés par arête et les octaèdres $Mt^{III}F_6$ par sommets. Le manganèse ne montre pas de pic aussi intense que Fe, Ga ou Zn mais fréquemment deux bosses aux environs de 3,3 et 3,9 Å. L'entourage de Mn dans $BaMnFeF_7$ cristallisé consiste en 1 Mn à 3,22 Å (liaison par arête) et 4 Fe à environ 3,6 Å : l'EXAFS paraît mieux mettre en évidence le manganèse que les 4 Fe (fig. 10) en raison de l'étalement de la distribution des distances Mn-Fe ; le fer est entouré uniquement de 4 Mn. A priori, il ne semble pas exister, de façon systématique, des bioctaèdres Mn_2F_{10} dans "$BaMnFeF_7$" vitreux à moins que la distance Mn-Mn puisse varier sérieusement.

L'EXAFS, à l'évidence, donne une image très partielle d'un système désordonné, ne permettant de détecter que les paires dont les distances ne présentent que peu de fluctuations. Si l'on reprend l'exemple des paires Ga-Ga à 3,1 Å dans "$PbCuGaF_7$", il reste possible que ces paires ne représentent que 10% ou moins des voisins Ga-M (M = Ga, Cu), les 90% restant pouvant correspondre à des liaisons par sommet.

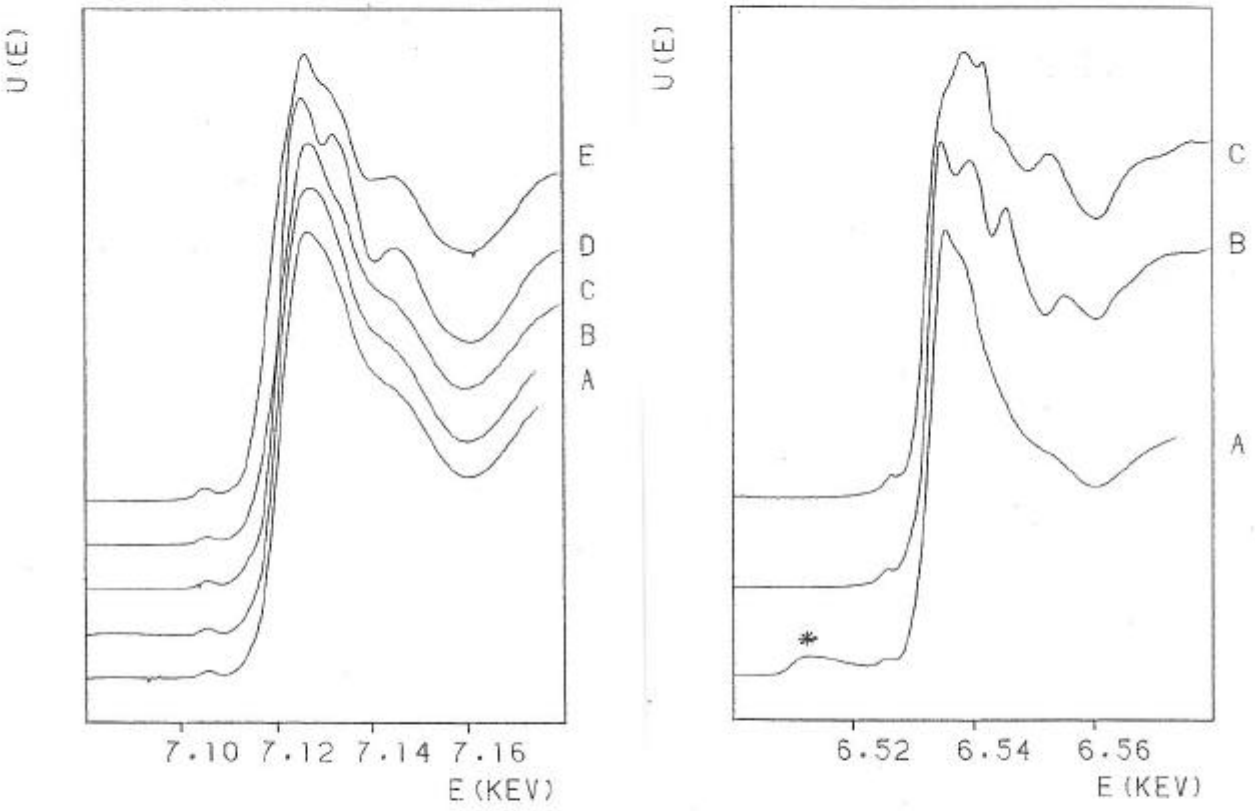


Figure 22 :Seuils d'absorption K de Fe dans "$PbMnFeF_7$" (**A**), "Pb_2MnFeF_7" (**B**), $Pb_5Fe_3F_{19}$ (**C**), $CsZnFeF_6$ (**D**) et α-$LiMnFeF_6$ (**E**)

Figure 23 : Seuils d'absorption K de Mn dans "$PbMnFeF_7$" (**A**), α-$LiMnFeF_6$ (**B**) et MnF_2 (**C**). (*) $L_{III}Pb$ par effet d'harmonique

2 - Structures fines des seuils d'absorption K

Des renseignements complémentaires peuvent éventuellement être obtenus par un examen des structures fines du seuil d'absorption. Sur environ 10 eV dans la région même du seuil, des transitions électroniques vers des niveaux inoccupés peuvent être décelées ; la position du seuil est caractéristique du degré d'oxydation ; sur environ 40 eV après le seuil s'étend une région de résonances associées à des diffusions multiples (XANES : X-ray Absorption Near-Edge Structures). Les diffusions multiples peuvent produire également des structures dans le domaine EXAFS et la question d'associer le second pic sur |F'(R)|, à ces phénomènes, dans le cas des verres se posait. Ceci nous

paraît exclu si l'on examine la structure des seuils d'absorption comparée à celle des références (figures 22, 23). Les composés cristallisés montrent de très nettes structures dans les 40 eV postérieurs au seuil à l'exception de $Pb_5Fe_3F_{19}$ dont le pic principal présente un épaulement à 5 eV suivi d'une large ondulation à 20 eV. De même que pour les simples rétrodiffusions, les diffusions multiples ne peuvent être rendues sensibles que par une fréquence élevée de possibilités de parcours de même longueur pour les photoélectrons: ce n'est pas le cas pour $Pb_5Fe_3F_{19}$ où la distribution des distances entre le fer et tous les types de voisins au delà des fluors d'un octaèdre est largement étalée. Il est même vraisemblable que l'ondulation à 20 eV du seuil corresponde à la première des oscillations EXAFS quasi-périodiques (maxima proches de 4, 6, 8, 10 $Å^{-1}$) associées aux paires Fe-F puisque sa position correspond à environ 2 $Å^{-1}$. Pour tous les éléments de transition étudiés, la partie XANES des verres est similaire à celle de $Pb_5Fe_3F_{19}$, l'épaulement à 5 eV du pic principal étant toutefois inexistant dans le cas de Ga^{3+} et Zn^{2+}, mais plus marqué pour Mn^{2+} que pour Fe^{3+}. De tels épaulements ont été interprétés en termes de pics satellites associés à un phénomène de "shake-up" par E.A. STERN (38). Une comparaison de la position des seuils entre nos références cristallisées et les verres confirme les degrés d'oxydation 3^+ et 2^+ respectivement pour Fe, Ga et Mn, Zn dans ces derniers (un décalage de -5 eV environ devrait être observé en particulier pour Fe^{2+}), les degrés de covalence seraient similaires. Par ailleurs, dans le cas de Mn et Fe, le seuil est précédé d'un pic faible caractéristique de transitions vers un niveau inoccupé de caractère 3d. Cette transition 1s-3d, interdite, est favorisée par une non-centrosymétrie du site ; en particulier dans les oxydes, Fe^{3+} en coordinence 4 montre un prépic de l'ordre de trois fois plus intense qu'en coordinence 6 (39). Nous ne disposons pas de référence permettant une telle comparaison pour les fluorures, on peut noter toutefois que l'intensité du prépic reste voisine entre nos références et les verres, donc en faveur de la coordinence octaédrique.

3 - Seuil L_{III} de Pb

a) Composés de référence (figures 24, 25)

Les résultats des affinements sont rassemblés tableau 4 ; les modulations EXAFS ont été traitées en négligeant la contribution d'un état final de type S.

Dans le cas de $Pb_5Fe_3F_{19}$ (21) et PbF_2 (40) variété basse température, les distances théoriques entre premiers voisins Pb-F sont extrêmement dispersées : respectivement comprises entre 2,37 et 3,17 Å et entre 2,41 et 3,03 Å. Les distances R mesurées par EXAFS correspondent pratiquement à la distance minimum Pb-F des données cristallographiques, les écarts-type σ_1 et les facteurs S_0^2 apparaissent respectivement importants et faibles, enfin, le test d'asymétrie indique un désaccord de 0,1 Å entre la position du maximum du module et de la partie imaginaire de F' (R). Nous avons effectué une correction d'asymétrie selon le procédé décrit plus haut en fixant la distance à la moyenne R des données structurales ; le tableau 4 montre une diminution sensible de σ et un accroissement de S_0^2 dont les valeurs pour $Pb_5Fe_3F_{19}$ et PbF_2 deviennent pratiquement égales alors qu'elles présentaient un écart de 30% avant correction. Les valeurs de σ_d obtenues apparaissent cependant sensiblement plus élevées que les valeurs théoriques qui correspondraient à R-Rmin : environ 0,07 Å de plus. Afin de vérifier l'efficacité de cette correction, nous avons simulé les modulations EXAFS correspondantes à l'histogramme des distances Pb-F dans $Pb_5Fe_3F_{19}$ en

Tableau 4 - Paramètres des affinements au seuil L_{III} du Plomb
* : cas simulé; les valeurs soulignées sont fixées.

Composé	Affinement sans σ_d					Affinement avec σ_d					
	R_1(Å)	σ_1(Å)	N_1	S_o^2	ΔE_o (eV)	R_1(Å)	σ_1(Å)	σ_d(Å)	N_1	S_o^2	ΔE_o (eV)
PbF_2-α	2,41	0,145	<u>9,0</u>	0,23	-4	<u>2,66</u>	0,113	0,323	<u>9,0</u>	0,52	+1
$Pb_5Fe_3F_{19}$	2,36	0,147	<u>9,6</u>	0,17	-8	<u>2,71</u>	0,113	0,416	<u>9,6</u>	0,51	-1
$Pb_5Fe_3F_{19}$*	2,40	0,142	<u>9,6</u>	0,17	-7	<u>2,71</u>	0,107	0,363	<u>9,6</u>	0,42	+1
"$PbMnFeF_7$"	2,31	0,136	7,9 6,0	<u>0,17</u> <u>0,23</u>	-9	2,63	0,104	<u>0,4</u>	8,1	<u>0,51</u>	-3
"$Pb_2MnFeF9$"	2,32	0,139	8,2 6,2	<u>0,17</u> <u>0,23</u>	-8	2,65	0,107	<u>0,4</u>	8,3	<u>0,51</u>	-2
"Pb_2ZnFeF_7"	2,32	0,143	8,7 6,6	<u>0,17</u> <u>0,23</u>	-9	2,64	0,112	<u>0,4</u>	9,0	<u>0,51</u>	-3
"Pb_2MnGaF_7"	2,32	0,143	8,6 6,5	<u>0,17</u> <u>0,23</u>	-9	2,64	0,114	<u>0,4</u>	9,1	<u>0,51</u>	-3

retenant arbitrairement σ = 0,15 Å et S_o^2 = 0,8 (cf fig. 24). Un traitement du spectre simulé restitue des résultats très comparables à ceux du cas réel avec ou sans correction d'asymétrie ; on peut noter également la similitude des déplacements ΔEo nécessaires à l'obtention de la meilleure solution au sens des moindres carrés. Il faut remarquer que si nous n'avons pas établi l'applicabilité du déphasage théorique associé au plomb, cet exemple simulé constitue une vérification indirecte (à de rares exceptions près, le plomb présente une grande dispersion des distances Pb-F dans les fluorures cristallisés). Par ailleurs, l'utilisation des déphasages théoriques pour des atomes lourds (en particulier le platine) paraît donner toute satisfaction d'après l'état actuel des données de la littérature EXAFS.

Nous n'avons pas traité le cas des seconds voisins dont le pic visible sur |F'(R)| pour $Pb_5Fe_3F_{19}$ peut moins facilement être attribué à un seul type d'atome que pour les autres références cristallisées. On peut noter l'existence apparente de seconds voisins dans le cas simulé qui découle de la contribution des fluors les plus éloignés (3,17 Å) ; ce phénomène est moins sensible dans le cas réel où l'on ne décèle qu'un épaulement.

b) Verres (figures 26, 27)

Les résultats concernant l'environnement local du plomb dans les quatre verres étudiés apparaissent d'une part très voisins entre eux et d'autre part plus comparables à ceux de $Pb_5Fe_3F_{19}$ qu'à ceux de PbF_2 (tableau 4, traitement sans σ_d) pour la distance obtenue, le décalage ΔEo et en raison des valeurs de N_1 se situant plus dans le domaine du possible (de 7,9 à 8,7 voisins avec S_o^2 = 0,17 de $Pb_5Fe_3F_{19}$ contre 6,0 à 6,5 avec S_o^2 = 0,23 de PbF_2). Les écarts-type σ sont du même ordre de grandeur pour les verres et les composés cristallisés et le test d'asymétrie indique le même écart de 0,1 Å environ. Le pic principal de |F'(R)| présente l'épaulement déjà signalé pour $Pb_5Fe_3F_{19}$ simulé ou expérimental à 3,2 Å environ. Nous avons appliqué une correction d'asymétrie en retenant une valeur de σ_d comparable

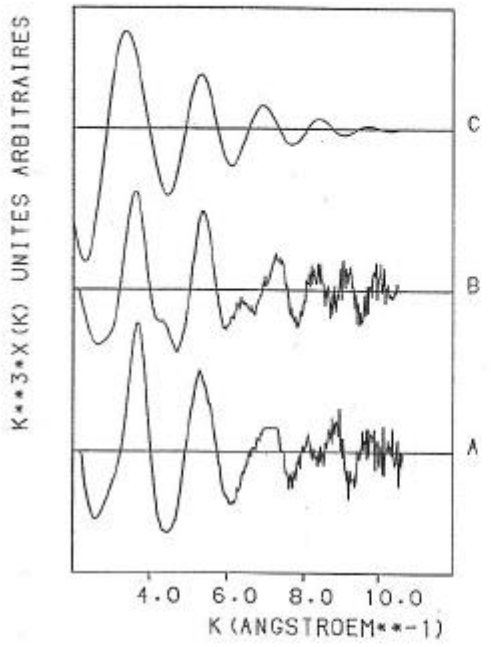


Figure 24 : $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} de Pb dans PbF_2(A), $Pb_5Fe_3F_{19}$ (B) et simulation de $k^3\chi(k)$ pour $Pb_5Fe_3F_{19}$ (C).

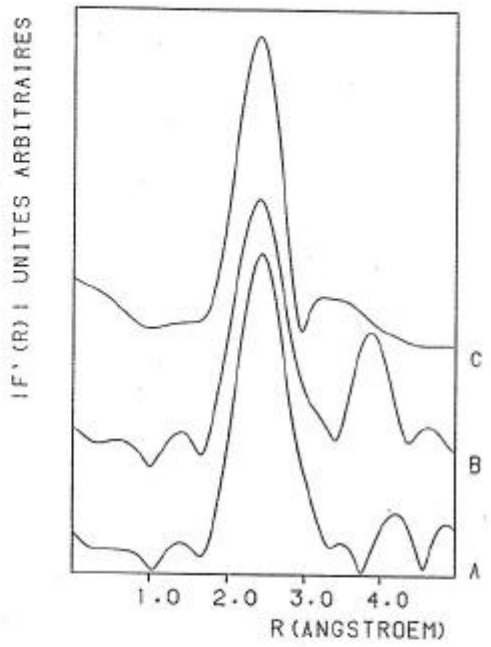


Figure 25 : |F'(R)| correspondants à la figure 24.

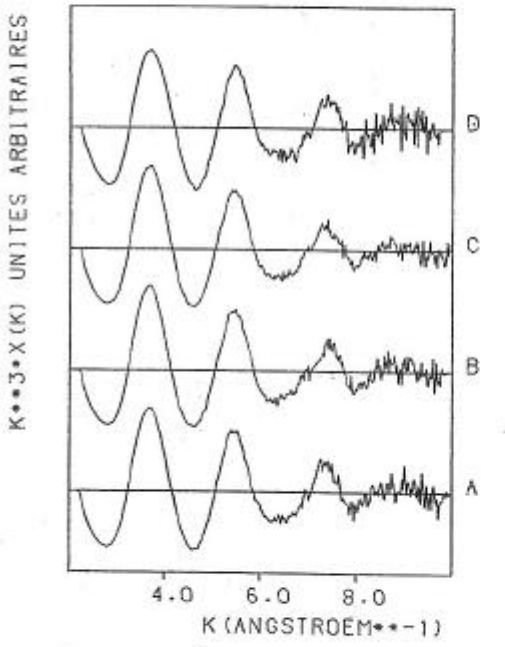


Figure 26 : $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} de Pb dans "Pb_2MnFeF_7" (A), "Pb_2ZnFeF_7" (B), "Pb_2MnGaF_7" (C) et "$PbMnFeF_7$" (D).

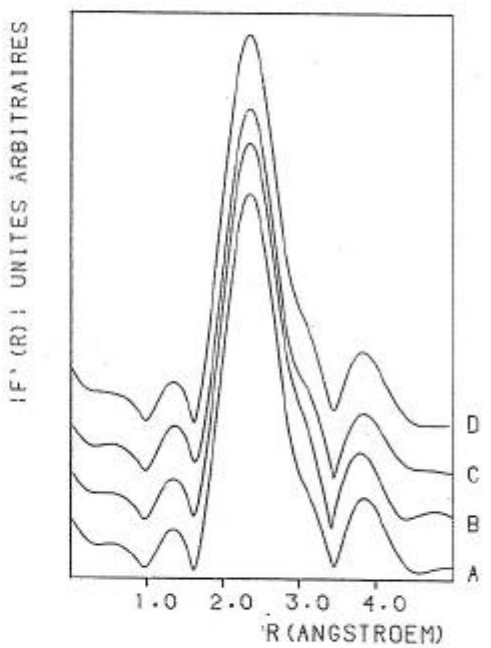


Figure 27 : |F'(R)| correspondants à la figure 26.

à celle de $Pb_5Fe_3F_{19}$ soit 0,4 Å. Il est difficile d'indiquer une précision quelconque pour la distance moyenne de 2,64 Å obtenue, assez similaire aux distances observées dans $Pb_5Fe_3F_{19}$ ou PbF_2, cependant, il est certain que la distribution des distances Pb-F dans nos verres présente un étalement considérable avec une distance minimum très courte de l'ordre de 2,32 Å. Une seconde sphère de coordination semble se situer vers 4 Å, moins marquée cependant que pour $Pb_5Fe_3F_{19}$; son interprétation reste incertaine, il pourrait s'agir des paires Pb-M et Pb-Pb.

4 - Seuil d'absorption L_{III} de Ba (figures 28, 29)

Les deux composés de référence utilisés sont très différents sur le plan de la régularité des distances Ba-F. Dans BaF_2 (structure fluorine) (41), le baryum est au centre d'un cube de fluors et l'EXAFS permet de retrouver la distance Ba-F à 0,02 Å près (Tableau 5). Dans $BaMnFeF_7$ (22), le baryum est donné pour une coordinence 12 mais les distances Ba-F s'étalent de 2,59 à 3,11 Å; le résultat EXAFS est analogue à celui obtenu pour l'environnement du plomb : la distance moyenne R_1 correspond aux distances les plus courtes, σ_1 est très grand et si l'on applique à $BaMnFeF_7$ le facteur d'échelle de BaF_2, on obtient seulement 6 voisins fluors. Nous n'avons pas appliqué ici la correction d'asymétrie de la distribution de distances, son intérêt est somme toute assez réduit puisqu'elle ne peut conduire qu'à une estimation grossière de la distance moyenne réelle.

Pour les deux verres, les résultats sont assez similaires à ceux de $BaMnFeF_7$ pour N et σ; la distance moyenne Ba-F est assez nettement supérieure et rejoint celle de BaF_2. Ce fait permet peut-être de conclure à l'inexistence dans ces verres des distances Ba-F très courtes (2,59 Å) observées dans $BaMnFeF_7$; cependant il est vraisemblable que l'environnement du baryum soit très déformé et corresponde à une coordinence susceptible de varier localement de 8 à 12.

5 - Seuil d'absorption L_{III} de Ho et Gd (figures 30, 31)

Les composés de référence HoF_3 et GdF_3 sont isotypes de YF_3 (42), les distances interatomiques ont été calculées d'après leurs paramètres de maille en utilisant les coordonnées réduites de YF_3. La coordinence de Ho et Gd est de 8+1 ; les distances EXAFS (Tableau 5) s'accordent à 0,01 Å près avec la moyenne calculée pour les 8 premiers voisins (8 entre 2,25 et 2,34 Å, 1 à 2,59 Å pour HoF_3 ; 8 entre 2,27 et 2,39 Å, 1 à 2,61 Å pour GdF_3)

Dans les deux verres étudiés, les distances apparaissent systématiquement plus courtes que celles des références et σ_1 est plus élevé; ces deux faits, indicatifs jusqu'à présent d'un désordre entraînant la non contribution des atomes éloignés au signal EXAFS, étaient confirmées par une coordinence apparente faible. Ce n'est pas le cas ici puisque la coordinence serait de l'ordre de 11 : géométriquement, ce nombre de voisins est impossible compte-tenu de la distance moyenne Gd-F ou Ho-F dans les verres, il conduirait à des distances F-F anormalement courtes. L'étude d'autres références serait nécessaire avant d'avancer une conclusion; il y a en effet deux possibilités : le facteur d'échelle est sous-estimé dans les références pour des raisons de qualité d'échantillon (homogénéité, épaisseur) ou cette sous-estimation n'est qu'apparente et est liée à un désordre plus grand dans HoF_3 et GdF_3 que dans les verres.

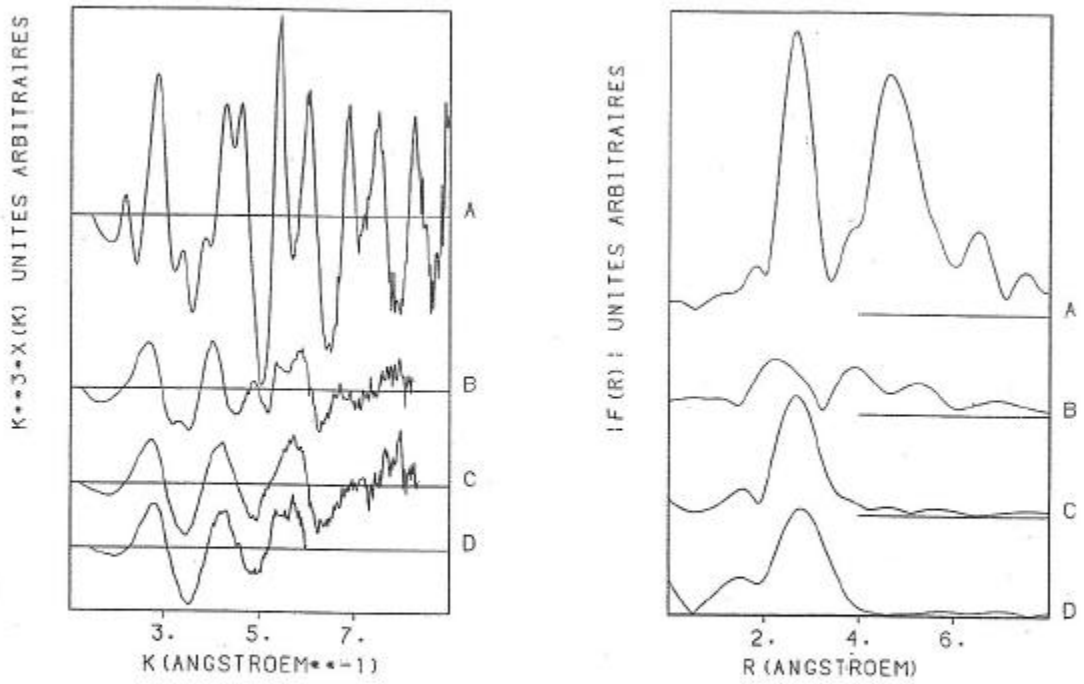


Figure 28 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} de Ba dans BaF_2 (A), $BaMnFeF_7$ (B) et les verres "$BaMnFeF_7$" (C), "$BaMnVF_7$" (D).

Figure 29 : Modules |F'(R)| correspondants à la figure 28.

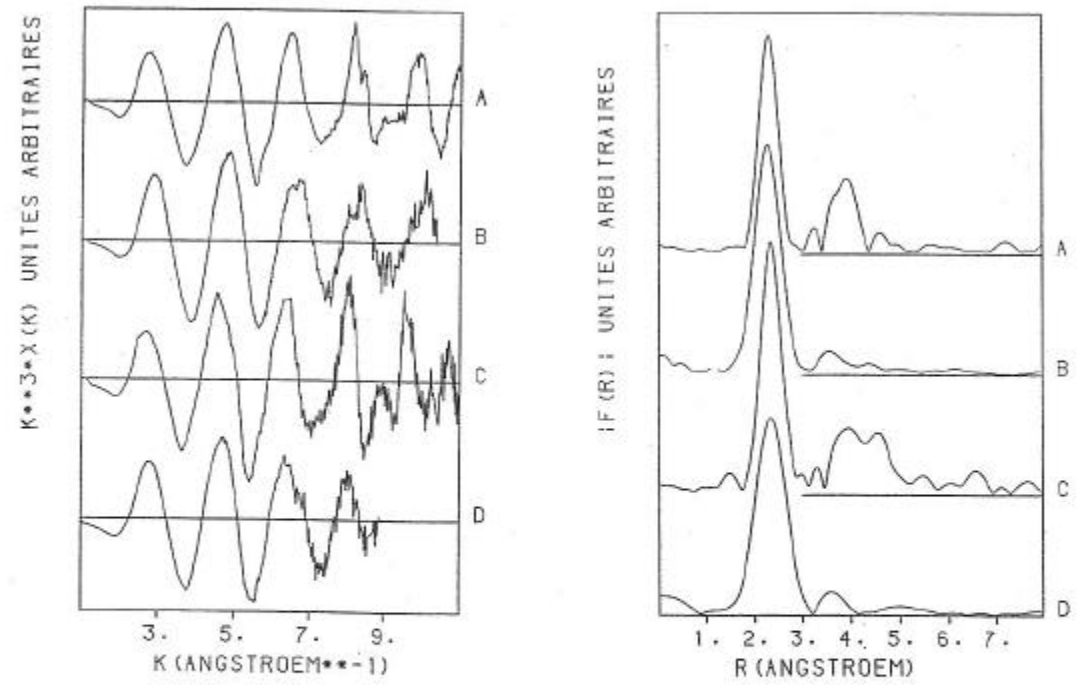


Figure 30 : Modulations EXAFS pondérées $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} de Ho dans HoF_3 (A), le verre "$PbMnGa_{0.8}Ho_{0.2}F_7$" (B) et L_{III} de Gd dans GdF_3 (C), le verre "$PbMnGa_{0.8}Gd_{0.2}F_7$" (D).

Figure 31 : Modules |F'(R)| correspondant à la figure 30.

Tableau 5 - Paramètres des affinements au seuil L_{III} de Ba, Ho et Gd.
* distances calculées d'après les 8 voisins les plus proches; fixées

Seuil	Composé	R(Å) EXAFS	R(Å) R.X	σ(Å)	S_0^2	N
Ba	BaF_2	2,67	2,687	0,096	0,422	8,0
	$BaMnFeF_7$	2,60	2,905	0,168	0,422	6,1
	"$BaMnFeF_7$"	2,69	-	0,116	0,422	4,9
	"$BaMnVF_7$"	2,72	-	0,153	0,422	5,9
Ho	HoF_3	2,29	2,328 2,295*	0,077	0,353	9,0
	"$PbMnGa_{0,8}Ho_{0,2}F_7$"	2,25	-	0,089	0,353	11,1
Gd	GdF_3	2,34	2,365 2,324*	0,066	0,376	9,0
	"$PbMnGa_{0,8}Gd_{0,2}F_7$"	2,31		0,102	0,376	11,4

V - CONCLUSION

Ce chapitre met en évidence l'efficacité de l'analyse EXAFS dans le cas de fluorures cristallisés ou vitreux, ainsi que ses limites.

L'étude des références a conduit à des résultats parfois surprenants ($MnCrF_5$, composés du cuivre). Le désaccord entre le résultat EXAFS et les données structurales obtenues par diffraction des rayons X doit normalement s'expliquer par la plus grande sensibilité de l'EXAFS aux phénomènes de désordre dynamique ou statique (terme $\exp(-2\sigma^2k^2)$). Une anisotropie très marquée de l'agitation thermique d'un rétrodiffuseur peut, probablement, être responsable de sa non-détection en EXAFS; il faut considérer que le terme σ est représentatif des effets cumulés du désordre en général du rétrodiffuseur et de l'atome absorbant. Il est clair que nos mesures devraient être complétées par une étude à basse température.

Pour des éléments comme le plomb et le baryum, qui n'ont qu'exceptionnellement dans les fluorures un environnement régulier, il devient problèmatique d'obtenir des conclusions précises. Paradoxalement, si l'EXAFS est potentiellement précieuse, du fait de sa sélectivité, pour l'étude des amorphes à multicomposants, elle devient relativement inefficace pour l'étude des environnements par trop désordonnés.

Le principal intérêt de l'étude EXAFS des verres fluorés est d'avoir montré que le polyèdre de coordination des métaux de transition 3d (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}) ne présente pas de différence notable avec l'octaèdre MF_6 classiquement rencontré dans la cristallochimie des fluorures des éléments de transition 3d; les distances M-F sont du même ordre. Les gros cations comme Pb^{2+} et Ba^{2+} ont un environnement distordu ce qui est assez fréquent dans les fluorures cristallisés ternaires. Les informations concernant les seconds voisins restent limitées; elles ne font que suggérer la possibilité de liaisons par sommets pour les octaèdres sans exclure certaines liaisons par arêtes. La très faible contribution des seconds voisins est une conséquence du désordre ce qui paraît normal dans un verre; nous avons cependant eu aussi l'évidence d'un comportement identique dans certains composés cristallisés tels que $Pb_5Fe_3F_{19}$ ou $BaMnFeF_7$ et $BaCuFeF_7$, composés se situant curieusement à l'intérieur des domaines vitreux et présentant facilement des possibilités de répartition cationique statistique.

BIBLIOGRAPHIE

1 - R. de L. KRONIG, Z. Phys.,
Z. Phys. 70, 317 (1931) ;
75, 191 (1932) ;
75, 468 (1932).

2 - H. PETERSEN,
Z. Phys. 98, 569 (1936).

3 - A.I. KOSTAREV,
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 9, 267 (1939).

4 - D.E. SAYERS, F.W. LYTLE, E.A. STERN,
Adv. X-Ray Anal. 13, 248 (1970).

5 - D.E. SAYERS, F.W. LYTLE, E.A. STERN,
J. Non Cryst. Sol. 8, 401 (1972).

6 - D.E. SAYERS, F.W. LYTLE, E.A. STERN,
Amorphous and Liquid Semiconductors, 1, 403, (1974)
Edité par Stuke J. et Brenig W.

7 - F.W. LYTLE, D.E. SAYERS, E.A. STERN,
Phys. Rev. B11, 4825 (1975).

8 - E.A. STERN, D.E. SAYERS, F.W. LYTLE,
Phys. Rev. B11, 4836 (1975).

9 - D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, G. CALAS, A. FONTAINE, P. LAGARDE,
P. LEVITZ, G. LOUPIAS et A. SADOC,
Rev. Phys., 15, 1079 (1980).

10 - "International Tables for X-Ray Crystallography"
ed : K. Lonsdale, Kynoch Press, Birmingham, England, Vol. 3, 161 (1973).

11 - E.A. STERN, B.A. BUNKER et S.M HEALD,
Phys. Rev., B21, 5521 (1980).

12 - B.K. TEO et P.A. LEE,
J. Am. Chem. Soc., 101, 2815 (1979).

13 - P.A. LEE et G. BENI,
Phys. Rev., B15, 2862 (1977).

14 - D. MACOVEI, P. PAUSESCU, R. GRIGOROVICI et R. MANAILA,
J. Appl. Cryst., 15, 39 (1982).

15 - S.J. GURMAN et J.B. PENDRY,
Sol. State Comm., 20, 287 (1976).

16 - P. EISENBERGER et G.S. BROWN
Sol. State Comm., 29, 481 (1979).

17 - E.D. CROZIER et J. SEARY,
Can. J. Phys., 58, 1388 (1980).

18 - R. HAENSEL, P. RABE, G. TOLKIEHN et A. WERNER,
Proc. NATO, Adv. Study Institute Liquid and amorphous metals,
Ed. : E. LUSHER (P. REIDEL, Dordrecht 1981) 467.

19 - M. DE CRESCENZI, A. BALZAROTTI, F. COMIN, L. INCOCCIA, S. MOBILIO,
N. MOTTA,
Sol. State Comm., 37, 921 (1981).

20 - J.L. FINNEY,
Proc. Roy. Soc., A319, 479 (1970).

21 - C. JACOBONI, A. LE BAIL, R. DE PAPE et J.P. RENARD,
Proceeding Second European Conference on Solid State Chemistry,
Eindhoven (Netherlands) (1982).

22 - H. HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUEL, A. de KOZAK,
J. of Solid State Chem. 39, 345 (1981).

23 - G. COURBION, C. JACOBONI et R. de PAPE,
J. of Solid State Chem., 45, 127 (1982).

24 - R. HAEGELE,
Dissertation, MARBURG (1974).

25 - F.M. BREWER, G. GARTON et D.M.L. GOODGAME
J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 56 (1959).

26 - G. COURBION,
Communication privée.

27 - J.W. STOUT et S.A. REED,
J. Am. Chem. Soc., 76, 5279 (1954).

28 - H. HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUEL, A. de KOZAK,
Revue de Chimie Minér. 21, 358 (1984).

29 - G. FEREY, R. DE PAPE, M. POULAIN, D. GRANDJEAN et A. HARDY,
Acta Cryst., B33, 1409 (1977).

30 - C. BILLY, H.M. HAENDLER,
J. Amer. Chem. Soc., 79, 1049 (1957).

31 - J. RENAUDIN,
Thèse de 3ème cycle - LE MANS (1984).

32 - H.G. VON SCHNERING, B. KOLLOCH et A. KOLODZIEJCZYK,
Angenv. Chem., 83, 440 (1971).

33 - C.A. ASHLEY et S. DONIACH,
Phys. Rev., B11, 1279 (1975).

34 - P.A. LEE et J.B. PENDRY,
Phys. Rev., B11, 2795 (1975).

35 - K. LU et E.A. STERN,
Nucl. Instrum. and Methods 212, 475 (1983).

36 - J.J. REHR, E.A. STERN, R.L. MARTIN et E.R. DAVIDSON,
Phys. Rev., B17, 560 (1978).

37 - E.A. STERN, S.M. HEALD et B. BUNKER,
Phys. Rev. Letters, 42, 1372 (1979).

38 - E.A. STERN,
Phys. Rev. Letters, 49, 1353 (1982).

39 - M. LENGLET, D. LE CALONNEC, J. DURR, B. HANNOYER, G. CALAS, J. PETIAU, F. JEANNOT,
Mat. Res. Bull. 18, 935 (1983).

40 - I.I. YAMZIN, L.Z. NOZIK et N.V. BELOV,
Dokl, Akad. Nauk SSSR 138, 110 (1961).

41 - H. OTT,
Z. Krist. 63, 222 (1926).

42 - A. ZALKIN et D.H. TEMPLETON,
J. Am. Chem. Soc., 75, 2453 (1953).

ANNEXE

Article sous presse au Journal of Solid State Chemistry

Etude E.X.A.F.S. de la structure pyrochlore type $RbNiCrF_6$

I - INTRODUCTION

La structure pyrochlore déficitaire type $RbNiCrF_6$ (1,2) est adoptée par un grand nombre de composés fluorés du type $AM(ii)M(iii)F_6$ quand A=Rb,Cs,Tl et M(ii),M(iii) sont des éléments de transition 3d ou Mg, Ga. Les cations M(ii),M(iii) sont distribués statistiquement sur le site 16c du groupe spatial Fd3m, l'ion fluorure occupe le site 48f de symétrie 2/m alors que l'ion alcalin se trouve dans une grande lacune de coordinence 12+6 (site 8b)

Les études réalisées par diffraction classique (X ou neutrons) ne peuvent donc conduire qu'à une valeur moyenne de la distance M-F même pour des couples M(ii),M(iii) dont les rayons ioniques peuvent différer de 0,2 Å; ce fait se traduit généralement par une agitation thermique anormalement élevée. Plus récemment, BABEL et BINDER (3) ont cherché à établir une relation empirique permettant d'obtenir les rayons ioniques de M(ii) et M(iii) afin de rendre compte avec une bonne précision des paramètres de maille dans une série de composés $CsM(ii)M(iii)F_6$.

En fait, les distances M(ii)-F et M(iii)-F peuvent être déterminées expérimentalement; l'E.X.A.F.S. permet d'accéder à l'environnement local moyen de l'élément absorbeur et constitue une méthode d'investigation structurale extrêmement sélective puisqu'elle fournit indépendamment les distances M(ii)-F et M(iii)-F. De plus, cette méthode est théoriquement capable de répondre à deux questions importantes :

- les distances M(ii)-M(ii), M(ii)-M(iii), M(iii)-M(iii) sont-elles équivalentes comme le voudrait la répartition statistique ?
- existe-t-il localement une distribution statistique M(ii),M(iii) autour d'un ion donné M(ii) ou bien un environnement systématique (2 M(ii) + 4 M(iii), le désordre statistique ne s'imposant qu'à longue distance) ?

Les réponses à ces questions (surtout la seconde) intéressent directement les physiciens du magnétisme pour la compréhension du comportement "verre de spin" de pyrochlores fluorés comme $CsNiFeF_6$ (4,5).

Nous reportons ici les résultats de l'analyse des structures étendues des spectres d'absorption des rayons X de quelques pyrochlores $AM(ii)M(iii)F_6$ (A = Rb, Cs) au seuil K des éléments M(ii) et M(iii) (M(ii) = Zn, Ni, Mn et M(iii) = V, Cr, Fe, Ga).

II - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron de l'anneau D.C.I. au L.U.R.E. (ORSAY). Tous les échantillons ont été réalisés, autant que possible, dans les mêmes conditions, par dépôt de poudre tamisée à 63 microns sur des bandes de ruban adhésif.

Les conditions de traitement des données obtenues ont déjà été décrites (6), elles correspondent en résumé à la séquence suivante :

- Détermination des modulations E.X.A.F.S. $\chi(k)$ selon une procédure standard (7) et pondération par k^3 (figure 1).
- Evaluation du module $|F(R)|$ de la transformée de Fourier de $f(k) = k^3\chi(k)$, puis détermination des fonctions partielles $f_j(k)$ associées aux sphères de coordination d'ordre j par transformée inverse de F(R) filtrée.

Tableau I : Entourage théorique des cations absorbeurs (en Angstroems)

Structure	Wébérite	ReO_3	Pérovskite	Pyrochlore
Formule	$Na_2M^{II}M^{III}F_7$	$M^{III}F_3$	$AM^{II}F_3$	$AM^{II}M^{III}F_6$
Cation	M^{III}	M^{III}	M^{II}	M^{II}, M^{III}
Composé type	Na_2MgAlF_7	FeF_3	$KNiF_3$	$RbNiCrF_6$
	6 F 1,8-1,9 8 Na 4 Mg 3,5-3,6 2 F 22 F 3,9-4,8 6 Al 5,0-5,1 26 F 5,2-6,1	6 F 1,923 6 Fe 3,733 12 F 3,8-4,0 12 F 4,4-4,5 12 Fe 5,2-5,4	6 F 2,095 8 K 3,629 6 Mn 4,19 24 F 4,685 12 Mn 5,926	6 F 1,93 6 M 3,63 6 F 3,69 6 Rb 4,26 12 F 4,5 6 F 5,49

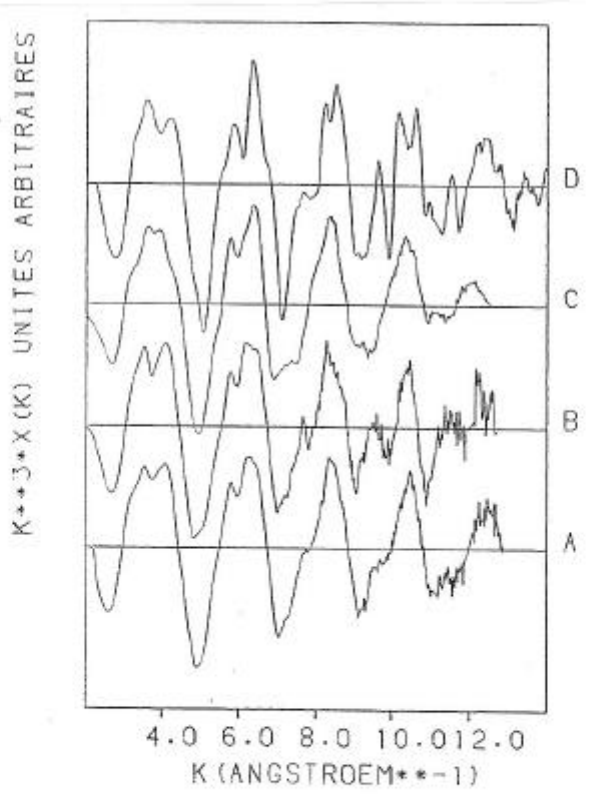


Figure 1: $k^3\chi(k)$ au seuil K de Ga dans $RbMgGaF_6$ **(A)**, $CsMgGaF_6$ **(B)**, Na_2MgGaF_7 **(C)** et GaF_3 **(D)**

- Affinement de la distance moyenne R_j, de l'écart type de la distribution σ_j, d'un facteur d'échelle S_o^2 et du seuil E_o selon l'expression de Stern et al. (8) :

$$f_j(k) = (k/R_j)^2.N_j.S_o^2(k).T_j(k).e^{-2\sigma_j^2k^2}.e^{-2(R_j-\Delta)/\lambda}.\sin(2kR_j+\Phi_j(k))$$

où λ est le libre parcours moyen des électrons et $\Delta = R_1$. Nous avons utilisé les déphasages $\Phi(k)$ et amplitudes $T(k)$ théoriques de Teo et Lee (9).

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Avant d'appliquer les déphasages et amplitudes théoriques aux pyrochlores, il est nécessaire de vérifier leur validité sur des composés dits - de référence - où les distances sont bien connues. De plus, il était souhaitable de se faire une idée générale de ce que l'on peut espérer observer par E.X.A.F.S. en ce qui concerne l'ordre local au-delà des premiers voisins fluors dans des charpentes d'octaèdres liés par leurs sommets. Nous présentons donc en premier lieu, les résultats relatifs aux structures de référence: wéberite, ReO_3 déformée et pérovskite. Le tableau I donne les entourages théoriques du cation absorbeur dans chaque cas structural.

1 / Composés de référence

La structure pyrochlore (10) et la structure wébérite (11) ont déjà été décrites à partir d'arrangements de couches $(MF_4)^n$ de type bronze hexagonal. Les wébérites orthorhombiques $Na_2M(ii)M(iii)F_7$ sont constituées de telles couches liées par des octaèdres $M(iii)F_6$ de telle sorte que chaque M(iii) a 4 voisins M(ii) et chaque M(ii) est entouré par 4 M(iii) et 2 M(ii) (figure 2). Nous avons examiné la série $Na_2MgM(iii)F_7$ avec M(iii) = V, Cr, Fe, Ga au seuil d'absorption K de M(iii). La figure 3 représente |F'(R)| (module corrigé du déphasage pour les paires M-F) pour ces quatre composés, elle met en évidence trois pics principaux vers 1,9 - 3,6 et 5,1 Å qu'on peut structuralement attribuer respectivement à 6 F, (4 Mg + 8 Na) et 6 M(iii). On doit préciser qu'entre 3,6 et 5,1 Å se distribuent 24 F qui restent peu visibles.

Le formalisme de la simple rétrodiffusion du photoélectron émis par l'atome absorbant est inadéquat dès que l'on s'intéresse à des seconds voisins ou au-delà; en effet, des phénomènes de diffusion multiple peuvent intervenir, d'autant plus marqués lorsque les atomes appartenant à des sphères d'ordre supérieur à un sont directement masqués par rapport à l'atome absorbant par d'autres atomes ("shadowing"). Ce phénomène n'est pas évident pour la structure wébérite où les angles M(iii)-F-(Mg,Na) sont de l'ordre de 140°. Il était intéressant d'établir l'importance des diffusions multiples en comparant la structure ReO_3 déformée (MF_3, M = V, Cr, Fe, Ga) où les angles M-F-M sont de l'ordre de 140 à 150° (figure 4) et la structure pérovskite AMF_3 (A = K, Rb ; M = Mn, Ni, Zn) où l'angle est de 180° (figure 5). Les modules |F'(R)| pour ces deux types de structures sont représentés figures 6 et 7.

- Dans la structure pérovskite, outre les 6 premiers voisins fluors, peuvent être décelés 8 A à 3,6 Å, 6 M à 4 Å ("shadowing" par F), 12 M à 6 Å et 8 M à 7 Å environ ("shadowing" par A); cette fois encore les fluors restent peu visibles mis à part les

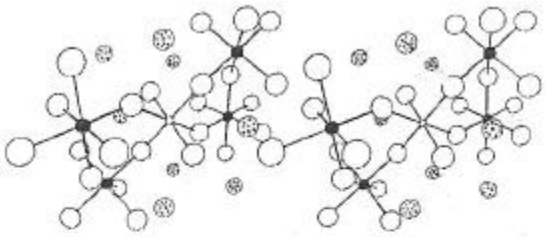
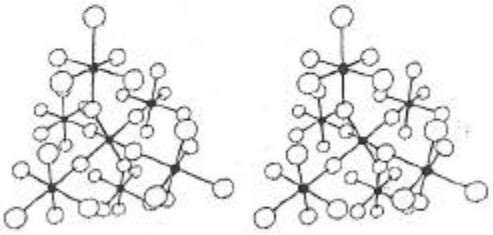


Figure 2 : Vue stéréoscopique de l'entourage de Al^{3+} dans la wébérite Na_2MgAlF_7 (Mg^{2+} : cercles noirs; Na^+ : cercles pointillés)



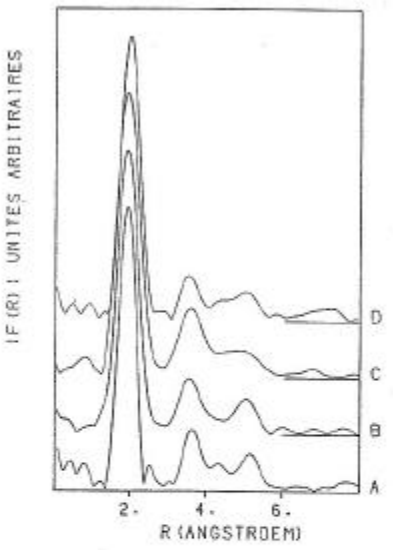


Figure 3 : |F'(R)| au seuil K de Ga (A), Fe (B), V (C) et Cr (D) pour les wébérites $Na_2MgM^{III}F_7$.

Figure 4 : Vue stéréoscopique de l'entourage de l'ion Fe^{3+} dans FeF_3

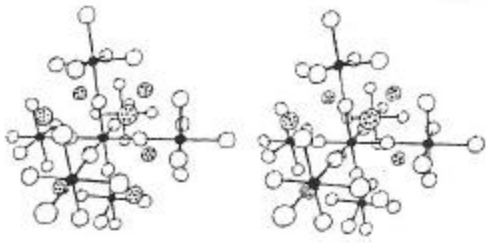


Figure 5 : Vue stéréoscopique de l'entourage de Mn^{2+} dans la pérovskite $KMnF_3$ (Mn^{2+} : cercles noirs; K^+ : cercles pointillés).

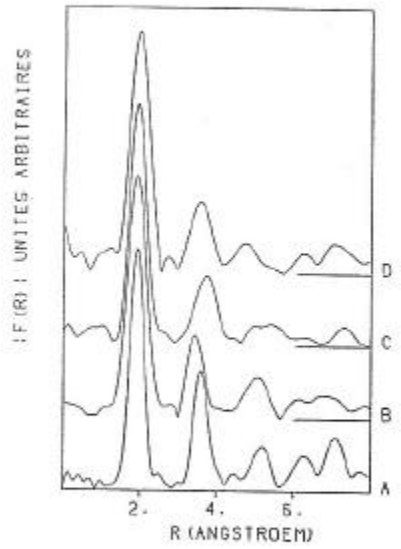


Figure 6 : |F'(R)| au seuil K de Ga (A), Cr (B), Fe (C) et V (D) pour les fluorures $M^{III}F_3$.

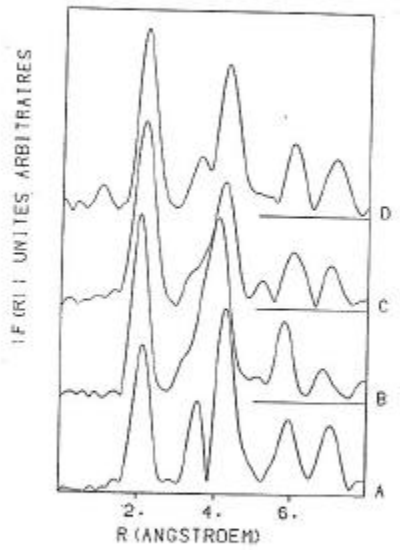


Figure 7 : |F'(R)| au seuil K de M(ii) dans les pérovskites $RbCoF_3$ (A), $KNiF_3$ (B), $KMnF_3$ (C) et $RbMnF_3$ (D)

Tableau IIa : Wéberites fluorées - M = M(iii)
Distances en Angstroems verticalement R (EXAFS), R (R.X) et σ (EXAFS)
* valeur non déterminée

Composé	M - F	M - Mg,Na	M - M
Na_2MgGaF_7	1,88 * 0,06	3,65 3,628 0,08	5,10 5,130 0,11
Na_2MgCrF_7	1,91 * 0,01	3,67 3,626 0,07	5,15 5,128 0,08
Na_2MgFeF_7	1,93 * 0,05	3,69 3,666 0,09	
Na_2MgVF_7	1,96 * 0,05	3,70 3,662 0,09	

Tableau IIb : Pérovskites fluorées AMF_3
Distances en Angstroems verticalement : R (EXAFS),R (R.X)
et écart-type de la distribution σ (EXAFS) en Å

Composé a	M - F (a/2)	M - A ($a\sqrt{3}/2$)	M - M (a)	M - M ($a\sqrt{2}$)	M - M ($a\sqrt{3}$)
$KNiF_3$ 4,010	2,00 2,005 0,06	3,39 3,473 0,13	4,06 4,010 0,08	5,73 5,671 0,06	6,80 6,946 0,06
$RbCoF_3$ 4,128	2,04 2,064 0,08	3,52 3,575 0,09	4,19 4,128 0,07	5,84 5,838 0,08	7,17 7,150 0,10
$KMnF_3$ 4,178	2,10 2,089 0,05	3,43 3,618 0,11	4,23 4,178 0,07	5,99 5,909 0,10	7,23 7,236 0,07
$RbMnF_3$ 4,240	2,12 2,120 0,06	3,63 3,672 0,11	4,30 4,240 0,08	6,01 5,996 0,08	7,39 7,344 0,11

Tableau IIc : Composés MF_3
Distances en Angstroems verticalement : R (EXAFS),R (R.X)
et écart-type de la distribution σ (EXAFS) en Å

Composé	M - F	M - M	M - M	M - M	M - M
GaF_3	1,88 1,89 0,06	3,59 3,594 0,10	5,21 4,986-5,217 0,06	6,21 6,155-6,526 0,09	7,10 7,216 0,08
CrF_3	1,91 1,910 0,05	3,64 3,593 0,13	4,973-5,187	6,135-6,480	7,186
FeF_3	1,93 1,922 0,05	3,79 3,734 0,10	5,198-5,362	6,400-6,665	7,468
VF_3	1,97 1,94 0,03	3,79 3,728 0,11	5,170-5,373	6,374-6,701	7,456

Tableau III : Pyrochlores fluorés AM(ii)M(iii)F_6 (A = Cs, Rb)
Distances M(ii)-F, M(iii)-F en Angstroems obtenues par EXAFS
entre parenthèses les distances (M(ii),M(iii))-F obtenues par diffraction X

M(ii)	A	Ga	Cr	Fe	V
Mg	Cs	(1,91) 1,88		(1,93) 1,93	
	Rb	(1,91) 1,88	(1,91) 1,90	(1,93) 1,91	(1,93) 1,97
Ni	Cs			(1,94) 1,98 1,91	
Zn	Cs	(1,92) 2,01 1,89	(1,93) 2,01	(1,95) 1,94	(1,95) 2,00
	Rb		(1,93) 2,01 1,92		(1,95) 2,01
Mn	Cs			(1,97) 2,04 1,91	(1,97) 2,10
	Rb			(1,97) 2,09 1,92	

premiers voisins : par exemple, 24 fluors devraient se trouver à la même distance vers 4,6 Å, on ne remarque qu'un épaulement sur |F'(R)|.

- Dans le cas des composés MF_3, les pics situés au-delà des premiers voisins M-F (1,9 Å) s'interprètent bien comme uniquement dûs aux paires M-M. Deux raisons majeures peuvent expliquer l'absence des paires M-F : l'amortissement rapide du facteur de rétrodiffusion du fluor pour des énergies croissantes du photoélectron et surtout l'agitation thermique du fluor toujours largement supérieure à celle des métaux de transition et possèdant souvent un caractère anisotrope; l'axe principal de l'éllipsoïde étant perpendiculaire à la liaison M-F. La distribution des distances des seconds voisins M-F est alors très étalée et la contribution de ces paires aux modulations E.X.A.F.S. devient négligeable.

Si on compare les pérovskites AMF_3 aux composés MF_3, on peut constater que les 6 voisins à 4 Å masqués par des fluors dans les pérovkites (angle M-F-M = 180°) sont beaucoup plus visibles que dans le cas de la structure MF_3 où les 6 voisins M à 3,6 Å sont connectés par des fluors avec des angles de l'ordre de 143° (le même intervalle kmin-kmax a été utilisé pour la transformée de Fourier et les agitations thermiques de M sont voisines dans les deux types de structure) : le phénomène de diffusion multiple apparaît donc comme très important dans les pérovskites. Pourtant, des essais de prise en compte de cet effet selon le formalisme de BOLAND (14) dans lequel nous introduisons comme seuls paramètres à affiner E_o et les termes d'amortissement σ_F et σ_M associés à une distribution considérée comme gaussienne conduisent invariablement à un fit de médiocre qualité et σ_F très élevé. Le meilleur fit a été obtenu systèmatiquement en négligeant les diffusions multiples pour $k>7$ Å^{-1} en affinant E_o, R et σ dans le cas des paires M-M: ce résultat n'est pas inattendu compte tenu de l'agitation thermique importante du fluor qui peut amortir rapidement les effets des diffusions multiples.

Le tableau II rassemble les distances obtenues, pour tous les composés de référence, selon cette procédure. La précision observée pour les premiers voisins M-F est de l'ordre de 0,01 Å mais plutôt de 0,06 Å pour les voisins suivants. Le critère de reliabilité R retenu est le rapport de la somme des carrés des écarts entre $k^3\chi(k)$ observé et calculé et la somme des carrés de $k^3\chi(k)$ observé; tous les résultats correspondent à R<10%.

La conclusion est que dans le cas de la structure pyrochlore, les distances M-F doivent pouvoir être obtenues avec une bonne précision; par contre, nous ne pouvons guère esperer que des résultats d'ordre qualitatif pour les seconds voisins.

2 - Pyrochlores $AM(ii)M(iii)F_6$

Les figures 8 à 10 montrent |F'(R)| pour une bonne partie des composés examinés dans cette étude. Leur point commun est l'existence de deux pics très marqués à environ 2 Å et 3,6 Å correspondants aux premiers voisins M-F et aux paires M-M (Tableau I, figure 11). Des paires M-M devraient être visibles à environ 6,3 et 7,3 Å; pour cette dernière distance un phénomène de "shadowing" par M est attendu pour 6 voisins M: un pic semble éventuellement se détacher à cette distance pour $CsZnGaF_6$ (figure 10) dans l'entourage du zinc et du gallium. En ce qui concerne les ions alcalins, 6 (Rb,Cs) devraient être vus à 4,3 Å et 8 à 6,7 Å, de même pour 12 fluors à 4,5 Å. Ces absences sont significatives probablement d'une agitation

thermique importante et peut-être aussi d'un désordre statique de position. Les affinements structuraux sur monocristal dans le groupe spatial Fd3m avec une répartition statistique des cations M(ii),M(iii) conduisent à des facteurs d'agitation thermique élevés pour A et F : B(Rb)=5,89 Å² et B(F) = 3,02 Å² dans $RbNiCrF_6$ (1); B(Rb) = 4,98 Å² et B(F) = 2,39 Å² dans $RbCoCrF_6$ (2) tandis que M montre des valeurs raisonnables : 0,77 Å² pour Ni,Cr et 0,49 Å² pour Co,Cr.

Le tableau III rassemble les distances M-F et M-M obtenues par E.X.A.F.S. comparées aux distances moyennes des données structurales connues:

- les distances M(ii)-F et M(iii)-F sont significativement différentes elles restent généralement en accord avec la somme des rayons ioniques. Le fait que le pic des voisins M-M soit aussi marqué que dans les références MF_3 permet de conclure à priori au très faible étalement des distances M-M compte-tenu de l'extrême sensibilité de l'EXAFS au désordre. Les distances M^{II}-M^{II} , M^{III}-M^{III} et M^{II}-M^{III} resteraient très voisines, ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction conduisant à une agitation thermique assez normale pour M. Un faible étalement des distances M-M est également vérifié pour le pyrochlore ordonné $NH_4Fe^{II}Fe^{III}F_6$ (16) de symétrie orthorhombique où les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont que faiblement déplacés par rapport aux positions idéales tandis que la position des fluors est fortement affectée par l'ordre cationique.

Ces résultats impliquent une très importante variation locale pour l'angle M-F-M qui sera le plus ouvert pour M(iii)-F-M(iii): par exemple pour $CsZnGaF_6$ Zn-F-Zn=129,5° , Zn-F-Ga=137,8° et Ga-F-Ga=149,1°. La figure 12 montre les positions alors adoptées par l'ion fluorure autour de la position théorique 48f selon la nature des cations M1 et M2. Dans ces conditions, l'agitation thermique importante des ions fluorures obtenue par les méthodes de diffraction traduit surtout un désordre de position.

Une conséquence prévisible de la différence des angles M-F-M entre les cations M(ii) et M(iii) est que le phénomène de diffusion multiple est plus marqué pour les couples M(iii)-M(iii). La faible précision obtenue pour les distances M-M dans les références liée semble-t-il à la difficulté de prise en compte des diffusions multiples ne permettra donc pas de discriminer les ions M(ii) des ions M(iii). Le cas des couples Mg-M(iii) qui semblait le plus favorable du fait de la grande différence de numéro atomique se révèle en fait inadapté puisque l'amplitude de rétrodiffusion de Mg est très voisine de celle du fluor : sa contribution la plus importante est donc limitée aux faibles valeurs de k, là où l'effet des diffusions multiples serait le plus important. De plus, une distribution strictement statistique des ions M correspond à un environnement moyen 3 M(ii) + 3 M(iii) autour de M(ii) ou M(iii), une solution difficile à différencier d'un environnement systèmatique 4 M(ii) + 2 M(iii) autour de M(iii) (et vice versa) lorsque la précision est faible. Des essais d'affinement selon le formalisme de la simple rétrodiffusion pour k>7 $Å^{-1}$ où les paramètres sont les nombres de voisins N_1, $(6-N_1)$, les distances R_1,R_2 et l'écart-type de la distribution de distances (où les indices 1 et 2 se réfèrent aux paires M(iii)-M(iii) et M(iii)-M(ii) pour un atome central M(iii)) ne permettent pas d'obtenir un résultat satisfaisant pour l'ensemble des cas étudiés; dans ces conditions, les quelques résultats corrects obtenus peuvent apparaître comme fortuits. Seule, l'interprétation du pic à environ 3,6 Å pour les couples Mg-M(iii) comme étant dû uniquement aux paires M(iii)-M(iii) permet d'obtenir des reliabilités R<10% dans l'ensemble des cas. Finalement, le cas des couples

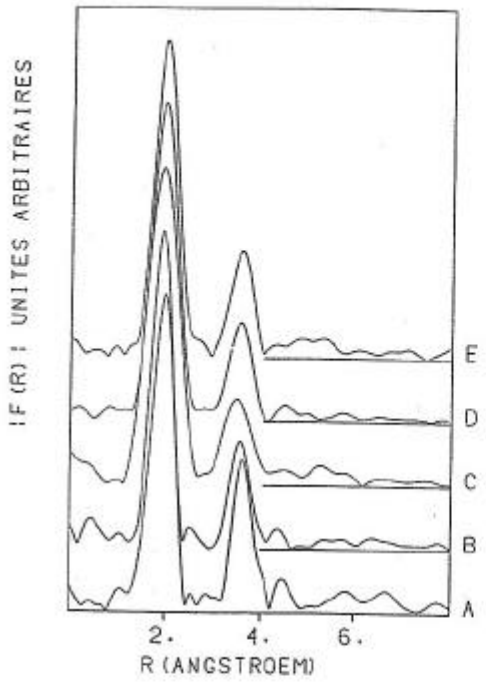


Figure 8 : |F'(R)| au seuil K de M(iii) dans les pyrochlores $CsMgGaF_6$ (A), $RbMgGaF_6$ (B), $RbMgCrF_6$ (C), $CsMgFeF_6$ (D) et $RbMgFeF_6$ (E).

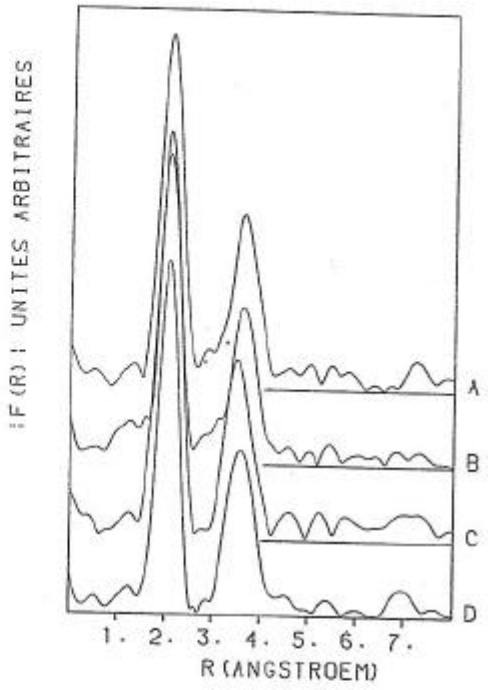


Figure 9 : |F'(R)| au seuil K de Zn dans les pyrochlores $RbZnCrF_6$ (A), $CsZnCrF_6$ (B), $RbZnVF_6$ (C) et $CsZnVF_6$ (D).

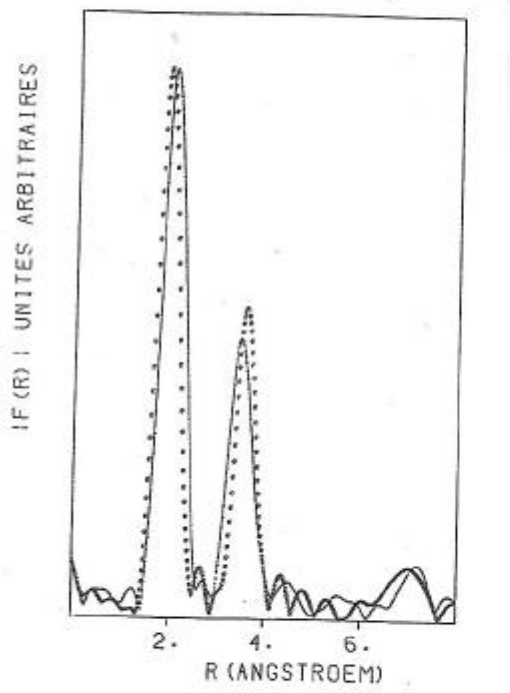


Figure 10 : |F'(R)| au seuil K de Zn (-*-*-*-) et Ga (°°°°°°) dans $CsZnGaF_6$.

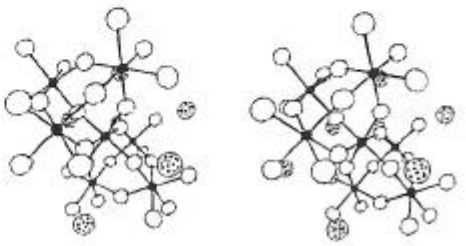


Figure 11 : Vue stéréoscopique de l'entourage d'un cation Ni^{2+} ou Cr^{3+} dans le pyrochlore $RbNiCrF_6$ (Ni, Cr : cercles noirs; Rb^+ : cercles pointillés).

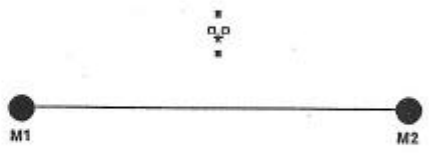


Figure 12 : Positions occupées par l'ion F^- entre deux cations M1 et M2 selon leur nature (■ M1 = M2; ◪ M1 ≠ M2; ★ position 48 f)

M(iii)-M(iii) où les ions M sont isoélectroniques (Zn/Ga, Mn/Fe) permet d'admettre, en première approximation, l'identité des amplitudes et déphasages de rétrodiffusion de M(ii) et M(iii) : nous obtenons aussi un affinement satisfaisant pour k>7 $Å^{-1}$; pour $CsZnGaF_6$ les distances M-M obtenues (Ga-M=3,61 Å; Zn-M=3,58 Å contre M-M=3,643 Å par diffraction X) sont alors moins différentes que ne le laissent apparaître les modules |F'(R)| de la figure 10, l'effet des diffusions multiples pour les couples GaGa et ZnZn, en théorie plus important pour GaGa, peut-être principalement responsable de la différence observée figure 10.

III - CONCLUSION

L'étude E.X.A.F.S. réalisée sur les pyrochlores fluorés type $RbNiCrF_6$ montre sans équivoque la différence des distances M(ii)-F et M(iii)-F. Ce résultat, ajouté à des distances M-M identiques, implique des variations locales de l'angle M-F-M et par conséquent l'ion fluorure n'occupe qu'en moyenne le site 48f du groupe spatial Fd3m. Cette structure peut donc être considérée comme résultant d'assemblages éventuellement ordonnés d'octaèdres $M(ii)F_6$ et $M(iii)F_6$, ces "clusters" ne possèdant pas de propriétés de périodicité à longue distance. Cette étude apporte la première preuve expérimentale de la symétrie locale réelle qui amène à décrire cette structure plutôt comme une macrostructure de symétrie moyenne Fd3m. Cette vue interprète bien l'agitation thermique importante des ions fluorures observée lors des déterminations structurales et éclaire le comportement magnétique qui prend en compte le désordre apparemment statistique des ions magnétogènes mais aussi la distribution des angles d'intéraction de superéchange.

REFERENCES

1 - D. BABEL , Z. Anorg. Allg. Chem., Bd 387 (1972)

2 - C. JACOBONI, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1975)

3 - D. BABEL, F. BINDER, Z. Anorg. Chem., 505, 153 (1983)

4 - M. ALBA, J. HAMMAN, C. JACOBONI et C. PAPPA
Physics Letters, 89 A, 8, 423-426 (1982)

5 - C. PAPPA, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris Sud (1984)

6 - A. LE BAIL, C. JACOBONI et R. DE PAPE
J. of Solid State Chem., 52, 32-44 (1984)

7 - D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, G. CALAS, A. FONTAINE, P. LAGARDE, P. LEVITZ, G. LOUPIAS et A. SADOC
Rev. Phys., 15, 1079 (1980)

8 - E. A. STERN, B. A. BUNKER et S. M. HEALD
Phys. Rev., B21, 5521 (1980)

9 - B. K. TEO et P. A. LEE
J. Am. Chem. Soc., 101, 2815 (1979)

10 - B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull.,6, 1305 (1971)

11 - W. VERSCHAREN et D. BABEL
J. of Solid State Chem., 24, 405-421 (1978)

12 - C. A. ASHLEY et S. DONIACH
Phys. Rev., B11, 1279 (1975)

13 - P. A. LEE et J. B. PENDRY
Phys. Rev., B11, 2795 (1975)

14 - J. J. BOLAND, S. E. CRANE et J. D. BALDESCHWEILER
J. Chem. Phys., 77, 142-153 (1982)

15 - N. ALBERDING et E. D. CROZIER
Phys. Rev., B27, 3374 (1983)

16 - G. FEREY, M. LEBLANC et R. DE PAPE
J. of Solid State Chem., 40, 1 (1981)

CHAPITRE II

ORDRE MAGNETIQUE

I - INTRODUCTION

Les phénomènes magnétiques caractérisant les verres fluorés au plomb du type "$Pb_2M_2F_9$" et "PbM_2F_7", où les ions Mn^{2+} et Fe^{3+} sont associés entre eux ou avec des ions diamagnétiques (Zn^{2+}, Ga^{3+}), ont fait l'objet d'études extensives. Les mesures de susceptibilité magnétique ont clairement montré l'existence d'interactions antiferromagnétiques et établi un caractère verre de spin, manifesté par un "cusp" aigu en susceptibilité alternative (1, 4). Les températures de Curie-Weiss et de gel des spins (T_m) de quelques verres sont rassemblées tableau I. Ce comportement offre l'opportunité d'accéder à des renseignements d'ordre structural spécifiques aux paires d'ions magnétiques par diffraction des neutrons; les distances moyennes M - M (M= Mn^{2+}, Fe^{3+} ; même état fondamental ^6S) et le type de corrélation magnétique associé à ces distances doivent pouvoir être précisés.

Relativement peu de travaux consacrés à la structure des solides amorphes en général ont utilisé ce moyen d'analyse. Les premières études furent dévolues à (Fe_2O_3)$_{0.77}$ P_2O_5 (5-7) et $TbFe_2$ (8-10), établissant respectivement un ordre antiferromagnétique et ferrimagnétique.

Un travail plus récent sur un verre de spin aluminosilicaté $Al_2Mn_3Si_3O_{12}$ (11) conclut à une corrélation antiferromagnétique de paires Mn-Mn à une distance de 2,80 Å. Cette valeur est assez surprenante compte-tenu de celle observée pour l'homologue cristallisé de type grenat (3,56 Å); l'ordre magnétique commence à s'établir à une température - de d'ordre de 150K - très supérieure à T_m (5K).

Nous présentons dans ce chapitre une caractérisation de l'ordre magnétique dans les verres "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_9" en fonction de la température. Nous avons ensuite cherché à obtenir séparément des informations sur les paires Mn-Mn et Fe-Fe par des substitutions Mn/Zn et Fe/Ga dans le verre "Pb_2MnFeF_9".

Tableau I

Verres	$\lvert\Theta_p\rvert$(K)	T_m(K)
"$PbMnFeF_7$"	190	11,77
"Pb_2MnFeF_9"	135	5,26
"$Pb_2MnFe_{0,8}Ga_{0,2}F_7$"	123	3,96
"$Pb_2MnFe_{0,6}Ga_{0,4}F_7$"	100	2,82
"$Pb_2MnFe_{0,4}Ga_{0,6}F_7$"	76	1,65
"$Pb_2MnFe_{0,2}Ga_{0,8}F_7$"	67	0,95
"Pb_2MnGaF_7"	36	0,35
"$Pb_2Mn_{0,6}Zn_{0,4}FeF_9$"	128	3,20
"$Pb_2Mn_{0,2}Zn_{0,8}FeF_9$"	110	1,55

II - DIFFRACTION MAGNETIQUE DES NEUTRONS

Dans l'approximation quasi-statique de la diffraction magnétique des neutrons non polarisés, la section efficace différentielle de diffraction s'écrit (12):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_m} = \left[\frac{e^2\gamma}{mc^2}\right]^2 \Sigma_i \Sigma_j f_i(Q).f_j(Q).\langle S_{i\perp} . S_{j\perp}\rangle.e^{iQ(r_i-r_j)} \qquad [1]$$

où e et m représentent la charge et la masse de l'électron, γ le moment magnétique des neutrons, et c la célérité de la lumière. Le facteur de diffusion magnétique f(Q) ne concerne que les électrons célibataires des orbitales externes. $S_\perp$ est la composante du vecteur de spin normale au vecteur de diffraction **Q** , r_i et r_j représentent les vecteurs reliant les sites i et j à une origine arbitraire.

De l'équation [1], Blech et Averbach (13) ont dérivé une expression pour la diffraction par une poudre de cristaux désorientés qui peut être réécrite pour les solides amorphes (14, 15):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_m} = \frac{d\sigma_p}{d\Omega_m}.\left[1 + \int_0^\infty t(r).\left[a(r).\frac{\sin Q\,r}{Q} + b(r)\left[\frac{\sin Q\,r}{Q^3\,r^2} - \frac{\cos Q\,r}{Q^2\,r}\right]\right] dr\right] \qquad [2]$$

où $d\sigma_p/d\Omega_m$ est la section efficace de diffusion paramagnétique :

$$\frac{d\sigma_p}{d\Omega_m} = \left[\frac{e^2\gamma}{2mc^2}\right]^2 . \frac{2}{3} S(S+1).f^2(Q) \qquad [3]$$

S étant le nombre quantique de spin, $Q = 4\pi \sin\Theta/\lambda$ et t(r) la fonction de corrélation spatiale de l'espèce magnétique :

$$t(r) = 4\pi\, r\, \rho(r) \qquad [4]$$

où $\rho(r)$ représente la densité des ions magnétiques à une distance r d'un ion magnétique pris comme origine arbitraire. a(r) et b(r) sont les coefficients de corrélation magnétique :

$$a(r) = \frac{\langle S_{y,o} . S_{y,r}\rangle}{2/3.S.(S+1)} \qquad [5]; \quad b(r) = \frac{(2\langle S_{x,o} - S_{x,r}\rangle - \langle S_{y,o} . S_{y,r}\rangle)}{2/3.\ S.(S+1)} \qquad [6]$$

où x et y s'appliquent aux composantes du vecteur de spin S respectivement parallèles et perpendiculaires à **r**.

L'équation [2] ne permet pas d'obtenir les fonctions de corrélation spatiale et de spin par une transformation de Fourier unidimensionnelle, elle possède une infinité de solutions du fait de son analogie avec une combinaison linéaire de deux intégrales de Fourier. Son utilisation se réduit à la simulation de la fonction d'interférence magnétique dans le cadre d'une modèlisation simultanée des deux fonctions de corrélation. Dans

cette éventualité, le choix du modèle doit se fonder sur une connaissance au moins partielle de la structure : c'était le cas pour l'étude de diffusion magnétique réalisée par Blech et Averbach (13) pour caractériser MnO à des températures très supérieures à la température de Néel. Dans l'étude des verres aluminosilicatés (11), Nagele et al. ont utilisé une méthode de moindres carrés pour évaluer la fonction d'interférence magnétique d'après l'équation [2] réduite à une sommation sur 3 "coquilles" (c'est à dire pour 3 distances Mn-Mn : r_1, r_2 et r_3), l'affinement portant sur les paramètres $t(r_i)a(r_i)$, $t(r_i)b(r_i)$ et r_i , i=1,3. Ce procédé est discutable en raison d'un choix arbitraire du nombre de coquilles et surtout du fait de l'indétermination du système d'équation [2]. Une des solutions du système est évidente s'il n'existe aucune corrélation entre les directions du moment magnétique et celle du vecteur r, les coefficients de Fourier b(r) s'annulent et l'inversion de Fourier peut s'appliquer :

$$d_m(r)=t(r).a(r) = \frac{2}{3}\int_0^\infty Q.i_m(Q).\sin Qr\ dQ \qquad [7]$$

avec

$$i_m(Q) = \left[\frac{d\sigma}{d\Omega_m} - \frac{d\sigma_p}{d\Omega_m} \right] / \frac{d\sigma_p}{d\Omega_m} \qquad [8]$$

L'utilisation de l'expression [7] se justifie sur le plan général des amorphes par la multiplicité probable des configurations structurales entre un ion magnétique et ses proches voisins et plus particulièrement dans le cas de Mn^{2+} et Fe^{3+} compte tenu de l'absence de moment orbital.

Lorsqu'un composé présente une température d'ordre magnétique T_m, la différence ($d\sigma/d\Omega_m - d\sigma_p/d\Omega_m$) est obtenue, à une échelle arbitraire, par simple soustraction entre les intensités enregistrées pour $T<T_m$ et $T>T_m$, si l'on admet que les contributions de la diffraction nucléaire et du fond continu sont pratiquement indépendantes de la température. Nous avons appliqué ce procédé.

III - LES VERRES FLUORES "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_9"

A - Partie expérimentale - Traitement des données

Les verres de composition "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_9" peuvent être préparés de deux façons :

(a) à partir des mélanges de fluorures, dégazés sous vide secondaire à 150°C puis scellés sous argon en tube d'or. Les tubes sont maintenus 2 heures à 750°C puis trempés à l'eau.

(b) par fusion des mélanges en creuset de platine couvert, dans un four à moufle à 750°C, suivie d'une coulée sur une sole de bronze chauffée à 220°C ; l'utilisation d'un rouleau de bronze permet d'obtenir des lames d'épaisseur variable. Le mélange , le chauffage et la coulée s'effectuent intégralement à l'intérieur d'une boite à gants sèche.

Les enregistrements ont été réalisés à l'aide du diffractomètre multicompteur D1B de l'Institut Laüe Langevin avec des échantillons obtenus selon la préparation (a), triés, contrôlés optiquement et caractérisés thermiquement (Tableau II)

Tableau II

Masses volumiques, températures (°C) de transition vitreuse (Tg^*) de cristallisation (T_c^*) et de fusion (T_φ^*) (* grandeurs déterminées sur ATD NETSCH 404S, montée en température 300°C/h) et température de gel des spins T_m (K)

	ρ($g.cm^{-3}$)	Tg	T_c	T_φ	T_m
"$PbMnFeF_7$"	5,05	263	311	525	11,77
"Pb_2MnFeF_9"	5,9	238	283	517	5,26

Une série de spectres a été réalisée, pour chacun des deux verres à l'état pulvérulent , entre 250K et une température inférieure à la température de gel des spins (longueur d'onde λ = 2,522 A dans l'intervalle $6° < 2\Theta < 85,8°$ selon un pas de 0,2° 2Θ). La figure 1 montre les spectres obtenus pour "$PbMnFeF_7$" après correction, par interpolation, de deux réflections parasites de faible intensité attribuées au vanadium et à l'aluminium du porte échantillon.

Les spectres-différence, correspondant à ($d\sigma/d\Omega_m - d\sigma_p/d\Omega_m$) α I(2Θ), ont été calculés par simple soustraction entre les intensités aux diverses températures de mesure et les intensités à 250K, température à laquelle la contribution magnétique est considéré comme purement paramagnétique. Les spectres-différence I(2Θ) pour "$PbMnFeF_7$" sont rassemblés figure 2 (l'échelle des intensités correspond au spectre 10-250K, les autres spectres ayant été décalés successivement d'une valeur constante; il en est de même pour la figure 1 où l'échelle correspond au spectre à 10K). Le fait que Mn^{2+} et Fe^{3+} soient dans le même état ^6S permet d'utiliser un facteur de diffusion magnétique moyen <f> que nous avons calculé d'après les coefficients polynomiaux établis par Lisher et Forsyth (16). Après interpolation des intensités I(2Θ) selon un pas constant en Q (0,01 A^{-1}) et extrapolation à l'origine, les fonctions de corrélation magnétiques $d_m(r)$ ont été évaluées à une échelle arbitraire d'après l'équation :

$$d_m(r) \alpha \int_0^{Qmax} \frac{Q.\ I(Q)}{<f>^2} M(Q).\sin Qr\ .\ dQ \qquad [9]$$

où M(Q) est la fonction d'amortissement due à Lorch (17), permettant de réduire les effets de la troncature de l'intégrale de Fourier :

$$M(Q) = \frac{\sin \Delta rQ}{\Delta rQ}\ , \qquad \Delta r = \pi/Qmax \qquad [10]$$

Les transformées de Fourier obtenues montraient toutes une forte oscillation négative aux faibles valeurs de r, caractéristique principalement d'une erreur de normalisation. L'oscillation parasite a été corrigée en considérant que la correction de Placzek pour la diffusion nucléaire diffère, aux deux températures , d'un terme X cos 2Θ lié aux variations de l'énergie cinétique moyenne des atomes (18). La valeur numérique de la constante X a été obtenue selon la méthode d'extrapolation à une amplitude nulle pour l'oscillation ("zero ripple technique") (17).

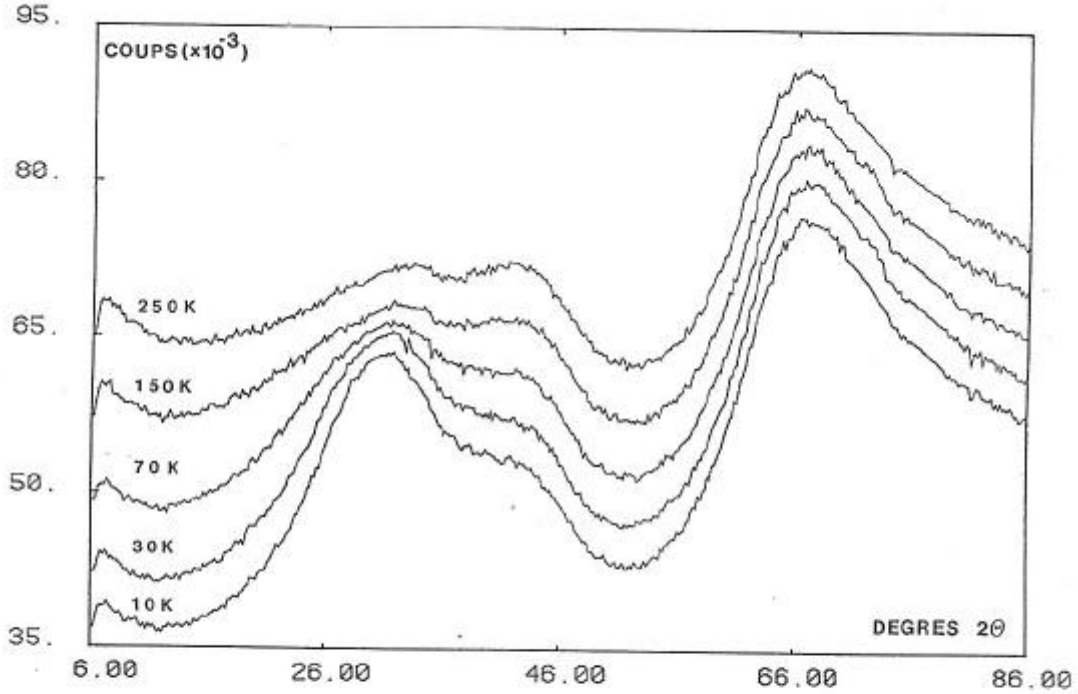


Figure 1 : Spectres de diffraction de neutrons de "$PbMnFeF_7$"

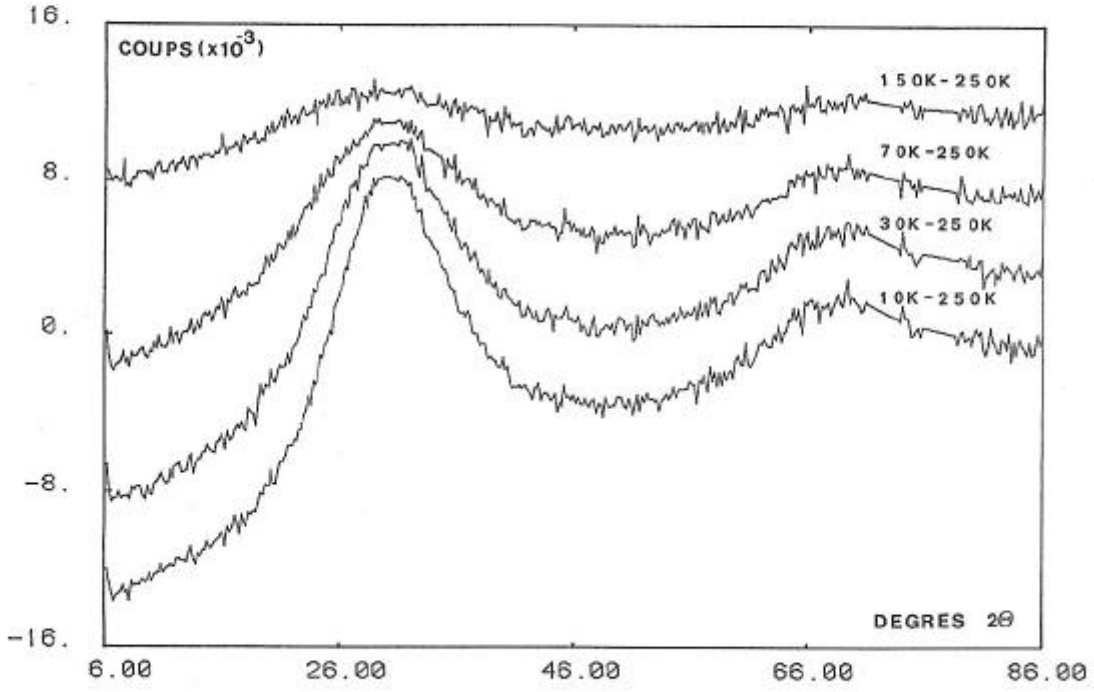


Figure 2 : Spectres différence pour "$PbMnFeF_7$"

Les fonctions de corrélation magnétiques $d_m(r)$ avec correction de Placzek pour "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_6" sont représentées respectivement figures 3 et 4. Afin de mettre en évidence l'effet de correction de la fonction d'amortissement M(Q), nous représentons figure 5 les fonctions de corrélation magnétiques pour "$PbMnFeF_7$", déterminées selon l'expression [9] avec M(Q) = 1 et correction de Placzek .

B - Résultats et discussions

Pour un composé antiferromagnétique les maxima et minima de $d_m(r)$ correspondent respectivement aux paires d'ions magnétiques dont les spins sont couplés en moyenne de façon parallèle et antiparallèle. Les quatre premières distances moyennes ainsi que le type d'interaction magnétique observées pour "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_6" sont rassemblées tableau III.

Tableau III
Distances moyennes (Å) et types d'interactions en fonction de la température
Les valeurs entre parenthèses correspondent à M(Q) = 1
afm = antiferromagnétique; fm = ferromagnétique

	T(K)	r_1 (afm)	r_2 (fm)	r_3 (afm)	r_4 (fm)
"Pb_2MnFeF_6"	4,2	3,62 (3,68)	5,40 (5,02)	6,68 (7,00)	8,44 (8,20)
	10,0	3,64 (3,68)	5,30 (4,94)	6,86 (6,97)	8,38 (8,18)
	30,0	3,66 (3,68)	5,26 (4,92)	6,96 (7,00)	8,38 (8,18)
	100,0	3,66 (3,67)	5,10 (4,85)	7,06 (6,98)	8,32 (8,12)
"$PbMnFeF_7$"	10,0	3,62 (3,74)	5,38 (5,10)	- (7,06)	8,38 (8,24)
	30,0	3,62 (3,76)	5,36 (5,09)	- (7,10)	8,40 (8,24)
	70,0	3,62 (3,80)	5,36 (5,14)	6,88 (7,17)	8,42 (8,26)
	150,0	3,66 (3,97)	5,32 (5,18)	7,16 (7,20)	8,44 (8,24)

En accord avec les structures magnétiques connues pour les fluorures des éléments de transition 3d, l'interaction entre premiers voisins M-M (M = Mn^{2+}, Fe^{3+}) est antiferromagnétique de façon prédominante pour les deux verres.

L'évolution des spectres différence avec la température met en évidence un gel progressif des moments magnétiques lorsque la température s'abaisse, le processus s'amorçant à une température très supérieure à la température de gel définie par le maximum de susceptibilité alternative. Ce phénomène est communément observé dans les systèmes désordonnés (19, 20). Dans la mesure où la valeur de Qmax utilisée dans cette étude est faible (3,4 A^{-1}) on doit s'attendre à un important effet de troncature qui se manifeste figure 5 (M(Q) = 1) par l'apparition de satellites "fantômes", situés à des distances $\pm 7,8/Qmax$ des pics réels (21) et susceptibles de perturber fortement leurs positions (Tableau III). Une comparaison des figures 5 et 3 permet d'apprécier l'efficacité de la fonction d'amortissement des oscillations parasites; cependant, son effet secondaire est d'introduire une perte de résolution importante. Ainsi, la précision sur la distance moyenne entre premiers voisins n'est probablement pas inférieure à 0,1 A; les corrélations ferromagnétiques entre seconds et troisième voisins sont certainement encore moins précises du fait du chevauchement important des deux pics. L'évolution de $d_m(r)$ en fonction de la température montre principalement une séparation progressive des deux pics à environ 5,4 et

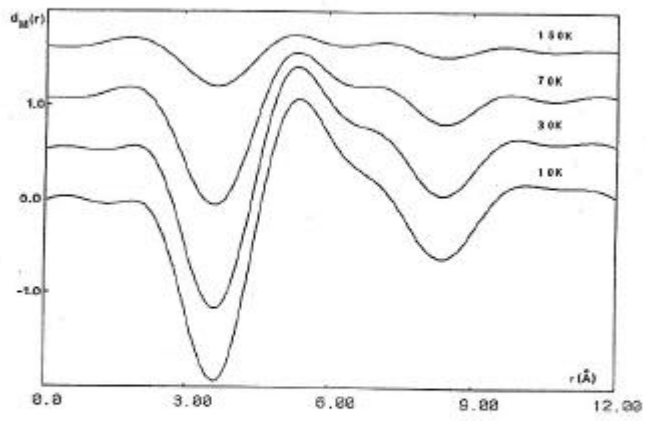


Figure 3 :
Fonctions de corrélations magnétiques de "$PbMnFeF_7$"

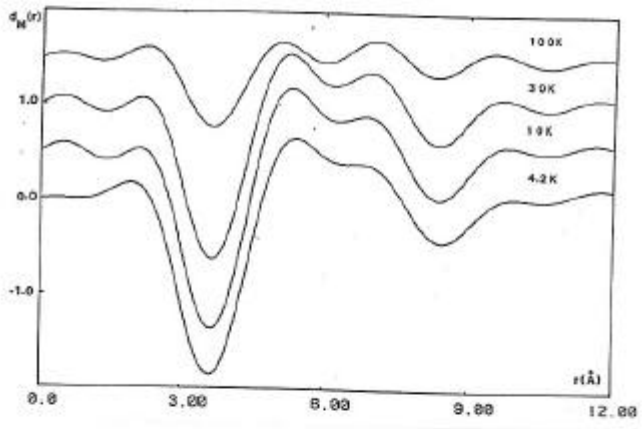


Figure 4 :
Fonctions de corrélations magnétiques de "Pb_2MnFeF_7"

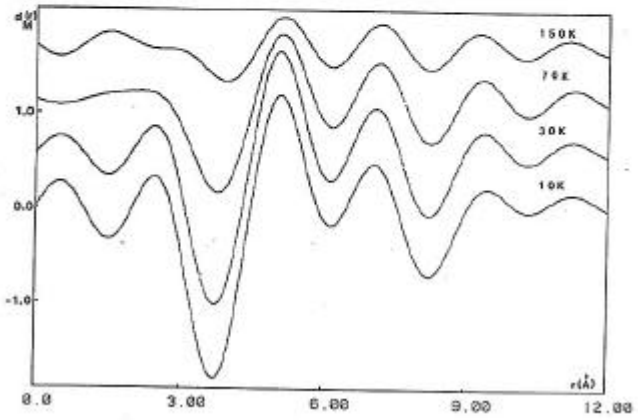


Figure 5 :
Analogue à figure 3 sans correction de l'erreur de troncature (M(Q) = 1).

6,7 Å (le deuxième pic se présente comme un épaulement du premier pour "$PbMnFeF_7$" à 10 et 30K) et une variation faible des distances moyennes pour les premiers et quatrièmes voisins (environ 3,6 et 8,4 Å) mais plus importante pour les seconds et troisièmes voisins.

Il est hasardeux de chercher à relier les évolutions observées à de réelles variations des corrélations de spin (les corrélations spatiales pouvant être considérées comme indépendantes de la température); il est plus vraisemblable que ces évolutions reflètent l'imprécision croissante des spectres différence. Ces considérations nous amènent à retenir les distances moyennes observées aux plus basses températures avec correction de troncature de l'intégrale de Fourier. Un examen de ces valeurs permet de dégager deux points essentiels concernant l'ordre local dans "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_7" :

a/ Les octaèdres MtF_6 ($M = Mn^{2+}$, Fe^{3+}) sont connectés par leurs sommets. L'existence de bioctaèdres M_2F_{10} (liaisons par arêtes) conduirait à des distances M-M de l'ordre de 3,2 à 3,3 Å incompatibles avec la première distance moyenne d'interaction observée pour nos verres : 3,6±0,1 Å.

b/ La similitude évidente observée entre les fonctions de corrélation magnétiques de "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_7" aussi bien pour les distances moyennes que pour le type d'interaction indique que l'action modificatrice que l'on pourrait attribuer au plomb, au sens habituel des verriers, s'effectue sans grande perturbation de l'arrangement des polyèdres formateurs MF_6 jusqu'à une distance de 9 Å. L'arrangement des octaèdres reste donc fondamentalement le même pour des concentrations en plomb variant du simple au double.

Nos résultats restent compatibles avec le modèle de chaînes interconnectées d'octaèdres MF_6 liés par des sommets avec Pb^{2+} en position interstitielle, proposé précédemment (22) par analogie avec des fluorures mixtes cristallisés de composition similaire. L'unité structurale des verres du système PbF_2-MnF_2-FeF_3 pourrait être réalisée au moyen de chaînes $[(Mn,Fe)F_5]_n$ distordues plus ou moins connectées entre elles, la distance de 6,7 Å pouvant correspondre aux seconds voisins M-M appartenant à une même chaîne et la distance de 5,4 Å aux seconds voisins appartenant à deux chaînes différentes ; La fréquence des connections entre chaînes serait plus grande pour "$PbMnFeF_7$" que pour "Pb_2MnFeF_7" ainsi que le suggère le rapport des intensités des pics à 5,4 et 6,7 Å nettement plus élevé pour "$PbMnFeF_7$" que pour l'autre verre.

Une étude par RMN de ^{19}F de l'effet de la dilution par des atomes diamagnétiques de Ga et Zn dans "Pb_2MnFeF_7" (4) a permis de préciser le nombre moyen d'ions F^- non liés à un ion paramagnétique conduisant à la formule structurale moyenne suivante :

$$"Pb_2(M^{II}F_{4.15/2}\ F_{1.85})(M^{III}F_{3.61/2}\ F_{2.39})F_{0.00}"$$

Ce résultat, dans l'hypothèse du modèle précédent, tend à montrer que les chaînes sont connectées préférentiellement par les octaèdres $M^{II}F_6$. L'étude des verres dilués en diffraction magnétique des neutrons devait permettre de le confirmer.

IV - DILUTION DE "Pb_2MnFeF_7" PAR DES IONS DIAMAGNETIQUES

A - Partie expérimentale et traitement des données.

La longueur d'onde (λ = 2,522 Å) retenue dans la première étude est de l'ordre de grandeur de celles couramment utilisées pour l'analyse des phénomènes magnétiques dans les composés cristallisés. Il est inutile d'aller très loin en sin Θ/λ du fait de l'amortissement rapide du facteur de diffusion magnétique. Cependant, les spectres différence magnétiques étant réalisés pour des écarts de température très importants, il est souhaitable de vérifier que les éventuelles variations des fonctions d'interférence associées à l'agitation thermique sont effectivement négligeables pour $Q = (4\pi\sin\Theta/\lambda) < 6$ Å^{-1} où les effets du magnétisme se manifestent. Les enregistrements ont été réalisés avec le diffractomètre D2 de l'ILL (GRENOBLE) pour une longueur d'onde λ = 1,22 Å dans l'intervalle $0,4 < Q < 9,1$ Å^{-1}. Deux mesures ont été effectuées pour chaque verre: à 290K où l'on suppose se situer dans le domaine paramagnétique -, puis à 4K. Cette dernière température est inférieure à la température de gel des spins T_m de "Pb_2MnFeF_7" et légèrement supérieure à T_m pour les autres verres (Tableau I). Pour "$PbMnFeF_7$" et "Pb_2MnFeF_7" l'intensité des fonctions d'interférence magnétiques ne montre que peu de variations jusqu'à des températures supérieures de 10K à T_m; le même comportement est probable pour les verres dilués. Afin d'obtenir la contribution magnétique normalisée, les spectres différence 4K-290K ont été réalisés d'après les données corrigées du fond continu et de l'absorption, normalisées au moyen d'un facteur d'échelle évalué par un rapport entre la somme des diverses contributions théoriques (diffusion cohérente, incohérente, paramagnétique, multiple et inélastique) et une courbe obtenue par lissage des intensités observées pour $Q>6$Å^{-1}. Les corrections de diffusion multiple et inélastique ont été estimées respectivement d'après les expressions dues à Blech et Averbach (23) et Yarnell (24). Enfin, les intensités ont été extrapolées de 0,4 Å^{-1} à l'origine.

Un exemple de spectres normalisés I(Q) à 4 et 290K est donné figure 6 avec des spectres différence calculés de diverses manières. La principale modification entre 6C (différence entre données brutes 4K-290K) et 6D (différence entre intensités normalisées) est due à la correction de Placzek (effets inélastiques); une comparaison de 6C et 6D avec les spectres normalisés (nucléaire + magnétique) 6A et 6B révèle une très forte corrélation entre les trois derniers pics à environ 3, 5, et 7,5 A^{-1}. Pour donner un exemple, à 6 Å^{-1} la valeur du carré du facteur de diffusion magnétique de Fe^{3+} ne représente plus que 3% de sa valeur à l'origine : la conclusion est que les deux derniers pics du spectre différence magnétique sont principalement dus aux variations d'agitation thermique modifiant les intensités purement nucléaires entre 4K et 290K.

Dans l'approximation quasi-statique de la diffraction des neutrons, la section différentielle de diffusion cohérente de la partie nucléaire peut s'écrire :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_j \left[c_j . b_j^2 \, [1+P_j(Q,T)] \right] + \langle b \rangle^2 \, [I(Q)-1] \, e^{-2W(T)}$$

où P(Q,T) représente le terme de la correction de Placzek (inélastique) à la température T et le terme exponentiel est le facteur Debye-Waller (33); en fait, chaque type d'atome possède son propre facteur d'agitation thermique, cependant, il n'y a pas d'autre moyen ici que de considérer un

facteur global et seule la différence $B(T_1)-B(T_2)$ ($W(T) = B(T)\sin^2\theta/\lambda^2$) peut être déterminée d'après le rapport des fonctions d'interférences réduites [I(Q)-1] aux deux températures. Une correction empirique a été effectuée en admettant B(4K) = 0 $Å^2$ et recherchant la valeur de B(290K) qui minimise la somme des carrés des intensités magnétiques entre 5 et 9 $Å^{-1}$; le fait de prendre une autre valeur arbitraire pour B(4K), par exemple 0,3 $Å^2$ ne change pratiquement pas le résultat. L'effet de cette correction est montré en 6E, l'intensité du pic proche de 3 $Å^{-1}$ est fortement réduite. La figure 7 rassemble tous les spectres différence magnétiques obtenus par cette méthode, les valeurs de B(290K) (en fait B(290K)-B(4K)) sont comprises entre 0,62 et 0,71 $Å^2$. La correction est très approximative mais elle permet d'affirmer la réalité magnétique du pic à 3 $Å^{-1}$ si l'on considère qu'il est le plus intense pour "Pb_2MnFeF_7" alors que c'est pour "Pb_2MnGaF_7" que le spectre de diffusion nucléaire montre le pic le plus intense à cette position.

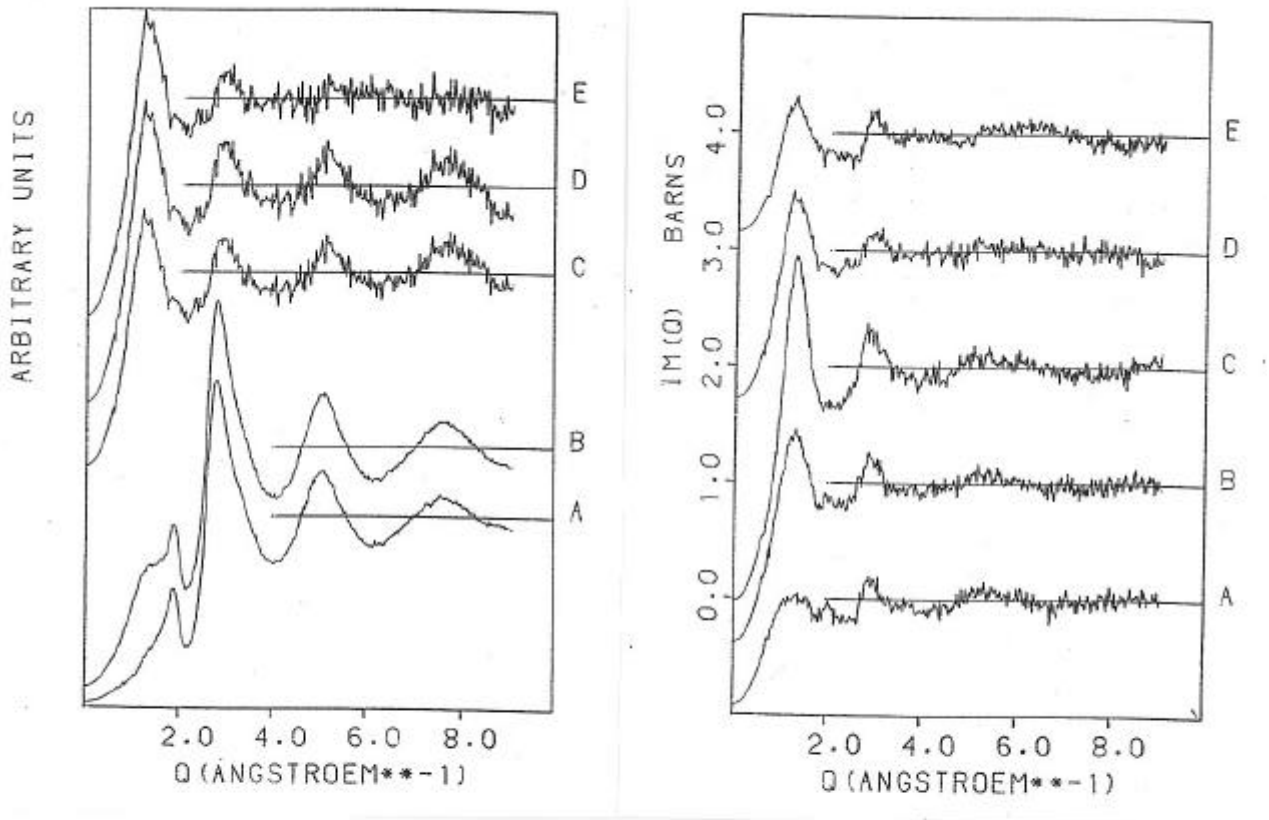


Figure 6 : Cas de "$Pb_2MnGa_{0,6}Fe_{0,4}F_7$".
Spectres de diffraction totaux (290K (**A**); 4K (**B**))
Spectres différence (4K-290K) entre : spectres bruts (**C**)
spectres normalisés (**D**) ; spectres corrigés de l'agitation thermique (**E**)

Figure 7 : Spectres différence magnétiques des verres "$Pb_2M^{II}M^{III}F_7$"
$M^{II}M^{III}$ = ZnFe (**A**); $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe$ (**B**); MnFe (**C**); $MnFe_{0,4}Ga_{0,6}$ (**D**); MnGa (**E**)

Les fonctions de corrélation magnétique ont été déterminées par inversion de Fourier selon le procédé décrit au précédent paragraphe pour Qmax = 4,5 $Å^{-1}$ avec correction de l'erreur de troncature.

B - Résultats et discussion.

La forme générale des spectres différence magnétiques de la figure 7 varie peu, c'est également vrai pour les distributions magnétiques radiales $4\pi r^2\rho(r) \langle S_o.S_r \rangle$ de la figure 8.

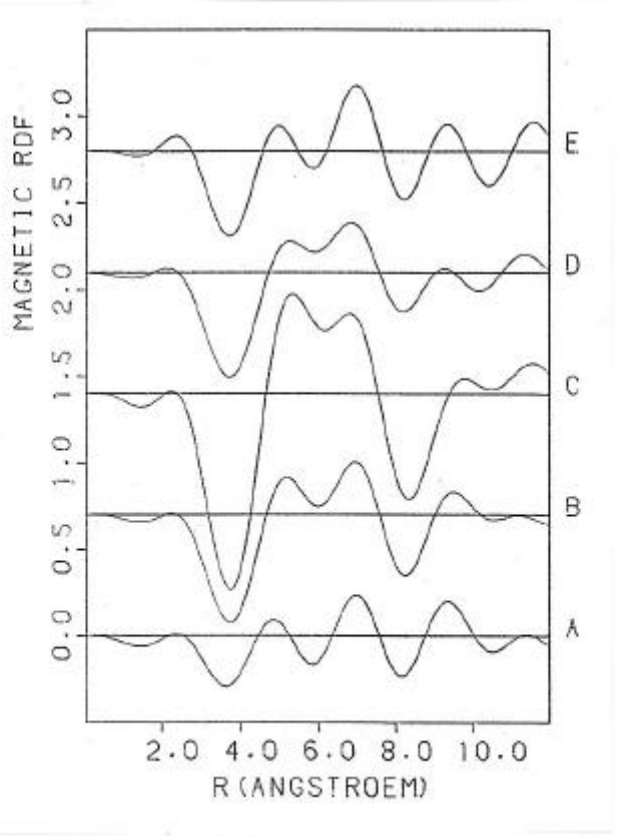


Figure 8 : Fonctions de distribution magnétiques radiales de "$Pb_2M^{II}M^{III}F_7$" $M^{II}M^{III}$ = ZnFe (**A**); $Mn_{0,4}Zn_{0,6}Fe$ (**B**); MnFe (**C**); $MnFe_{0,4}Ga_{0,6}$ (**D**); MnGa (**E**)

Il est réconfortant de constater en comparant les figures 8c et 4 que deux échantillons du même verre "Pb_2MnFeF_7" préparés à deux années d'intervalle présentent les mêmes caractéristiques magnétiques; ce n'est pas une boutade dans la mesure où l'effet de légères variations dans les conditions de préparation sur la structure des verres est pour le moins mal connu. Les distances et le type d'interaction sont résumées Tableau IV; "Pb_2MnFeF_7" montre des distances légèrement différentes par rapport à celles du Tableau II qui s'expliquent par les différences de Qmax entre les deux mesures et par l'absence de correction de l'effet d'agitation thermique dans la première étude. Tous les verres montrent une corrélation antiferromagnétique à environ 3,6 Å suivie de deux corrélations ferromagnétiques proches de 5 et 7 Å; la principale modification observée figure 8 en fonction de la dilution par des ions diamagnétiques est une variation d'amplitude.

Dans le cas de "Pb_2ZnFeF_7" et "Pb_2MnGaF_7" où seules les paires Fe-Fe et Mn-Mn respectivement participent au phénomène, il est évident que des

premiers voisins de même type existent à 3,6 Å. La discussion qui suit suppose que les substitutions Fe^{3+}/Ga^{3+} et Mn^{2+}/Zn^{2+} sont isotypes d'un point de vue structural. Il est clair qu'un strict isomorphisme est exclu du fait des différences entre les distances M-F pour ces couples d'ions (cf. Chapitre I). Cependant le comportement cristallochimique de ces ions est en faveur de notre hypothèse.

Tableau IV : Distances Mt-Mt en Angstroems et type d'interaction

	r_1	r_2	r_3	r_4	r_5
"Pb_2MnGaF_7"	3,60	4,95	5,87	6,98	8,23
"$Pb_2MnGa_{0,6}Fe_{0,4}F_7$"	3,63	5,18	(5,88)	6,77	8,16
"Pb_2MnFeF_7"	3,65	5,28	(6,20)	6,75	8,30
"$Pb_2Mn_{0,4}Zn_{0,6}FeF_7$"	3,65	5,14	(5,98)	6,91	8,21
"Pb_2ZnFeF_7"	3,57	4,84	5,82	6,95	8,13
Interaction	afm	fm	afm	fm	afm
Réseau cubique associé	a 3,62	$a\sqrt{2}$ 5,12	$a\sqrt{3}$ 6,27	2a 7,24	$a\sqrt{5}$ 8,09

Sur ces bases, du fait de l'existence de premiers voisins Fe^{3+}-Fe^{3+} et Mn^{2+}-Mn^{2+}, une stricte alternance des ions Mt^{3+} et Mt^{2+} le long de chaînes d'octaèdres MtF_6 associés par sommets serait exclue. Cette alternance avait été suggérée par l'étude RMN déjà citée (3) pour expliquer la forte décroissance de la température de Curie $|\theta_p|$ avec l'augmentation de la concentration en Gallium (Tableau I); une valeur plus élevée de l'intégrale d'échange entre paires Fe^{3+}-Fe^{3+} comparée à celle des paires Mn^{2+}-Mn^{2+} en raison de la plus grande covalence de la liaison Fe-F pouvait être à l'origine de la décroissance moins rapide de $|\theta_p|$ pour la substitution de Mn par Zn. Du point de vue du mécanisme de superéchange, les différences importantes observées sur $|\theta_p|$ pour des taux équivalents de substitution Mn^{2+}/Zn^{2+} et Fe^{3+}/Ga^{3+} pourraient s'expliquer par des considérations sur les angles M-F-M. Une combinaison des distances moyennes M-M avec les distances M-F déterminées par EXAFS conduit aux valeurs angulaires Fe-F-Fe $\simeq$ 135° et Mn-F-Mn $\simeq$ 120° : l'interaction Fe^{3+}-Fe^{3+} plus proche de 180° serait en conséquence supérieure à celle de Mn^{2+}-Mn^{2+}.

Si l'on prend "Pb_2MnFeF_7" comme référence, l'évolution de la surface du pic négatif des corrélations antiferromagnétiques à 3,6 Å (figure 8) montre une forte décroissance lorsque les ions paramagnétiques sont substitués par les ions diamagnétiques. Cette surface reste assez similaire pour les concentrations en ions paramagnétiques $Mn_{0,4}Fe$(8B) ou $MnFe_{0,4}$(8D) mais est beaucoup plus faible pour Fe (8A) que pour Mn (8E) lorsqu'ils sont seuls à contribuer. Ceci semble incompatible avec une plus grande interaction Fe-Fe si une plus grande intégrale d'échange implique un degré d'ordre plus important; mais ces surfaces dépendent aussi du nombre des voisins et l'on est alors tenté de conclure à un nombre de premiers voisins Fe-Fe dans "Pb_2ZnFeF_7" inférieur à celui des Mn-Mn dans "Pb_2MnGaF_7". Cette conclusion rejoint celle de l'étude RMN de ^{19}F : à savoir que les chaînes sont connectées préférentiellement par les octaèdre $M^{II}F_6$.

Une autre évolution des distributions magnétiques radiales en fonction des substitutions est l'inversion d'intensité des deux pics ferromagnétiques à 5 et 7 Å: le dernier devenant le plus important avec l'accroissement en ions diamagnétiques; une corrélation antiferromagnétique est suggérée à 5,9 Å figure 1A et 1E. Une prédominance des contributions Mn-Fe à 5 Å pourrait expliquer cette inversion d'intensité : aussi la distribution magnétique radiale partielle des paires Mn-Fe a-t-elle été isolée par simple soustraction entre les RDF normalisées :

"Pb_2MnFeF_7"- "Pb_2ZnFeF_7" - "Pb_2MnGaF_7"

le résultat est représenté figure 9.

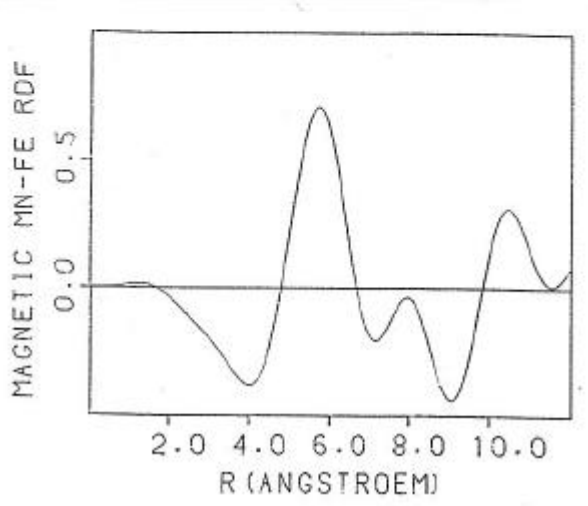


Figure 9 :
Fonction de distribution magnétique radiale partielle relative aux paires Mn-Fe

Il faut préciser qu'une telle séparation suppose un isomorphisme parfait (ce n'est pas le cas ici) mais aussi que l'ordre magnétique n'est pas modifié non seulement en type d'interaction (c'est le cas) mais aussi en intensité (ce qui est loin d'être évident).

Un modèle structural tridimensionnel simple peut être proposé, fondé sur la remarque suivante : les 5 premières distances du tableau IV sont en bon accord avec la succession des distances dans un réseau cubique de paramètre $a_o \simeq 3{,}6$ Å. Une vue idéalisée de la structure α-FeF_3 de type ReO_3 (26-27) (Chapitre I- Annexe I) est compatible avec ces distances et avec les types d'interactions magnétiques observés. La coincidence est plus que troublante si l'on observe la structure de $BaFeF_5$ (28) dont dérive $Pb_5Fe_3F_{19}$ (situé au bord du domaine vitreux (29)); l'empilement des gros cations et des fluors reste très voisin de celui des fluors dans α-FeF_3 comme le montre la figure 10 ; les 3/4 des Fe^{3+} s'inscrivent dans ce réseau type FeF_3 formant des chaînes ramifiées notées γ ; le 1/4 restant forme les chaînes simples α mais le fer se déplace au centre des faces de l'unité de type FeF_3. En interconnectant des chaînes γ, et en introduisant une certaine distorsion, nous avons construit le modèle de la figure 11.

Un arrangement linéaire prédominant de Mn^{3+} respecte les principaux aspects des RDF magnétiques lorsqu'on substitue Mn et Fe par Zn et Ga : les premiers voisins Fe-Fe sont moins nombreux que les Mn-Mn, les seconds voisins à $a_o\sqrt{2}$ sont préférentiellement les paires Mn-Fe, la distance $2a_o$ est commune aux paires Mn-Mn et Fe-Fe. Le verre "$PbMnFeF_7$" montrait au paragraphe précedent essentiellement les mêmes résultats que "Pb_2MnFeF_7" avec toutefois le pic à $a_o\sqrt{2}$ deux fois plus intense que celui à $2a_o$: cet accroissement est attendu si plus de sommets du réseau cubique sont occupés.

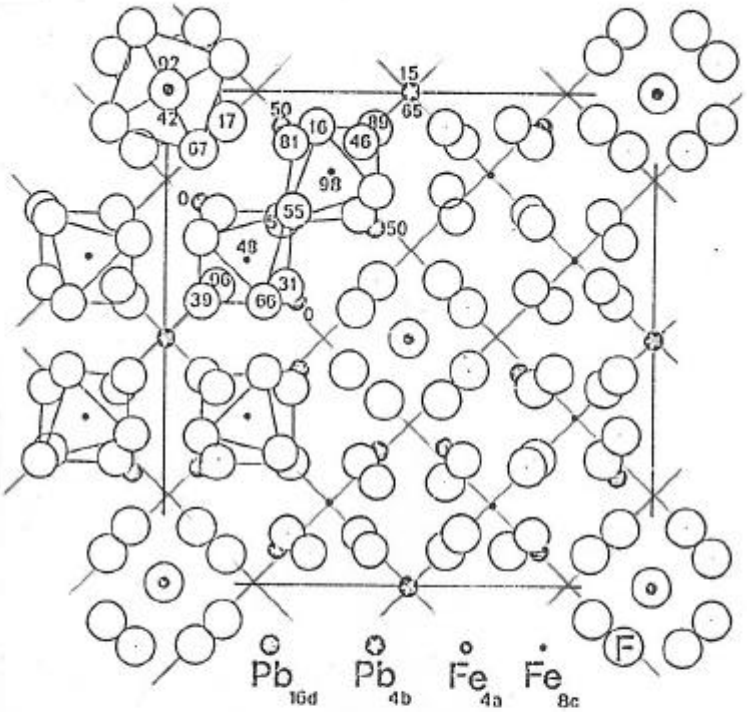
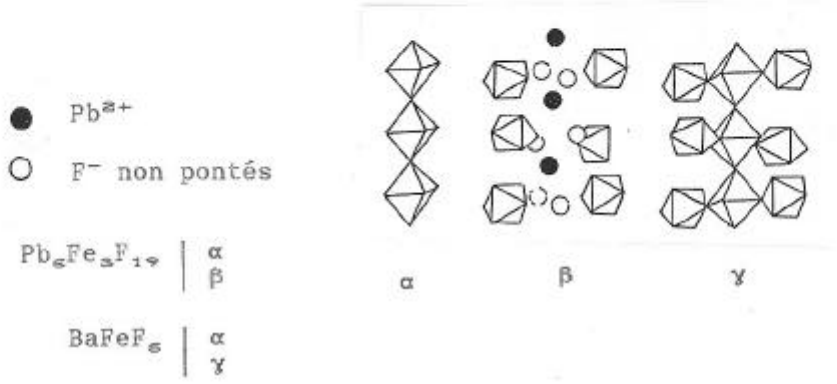


Figure 10 :
Structure de $Pb_5Fe_3F_{19}$



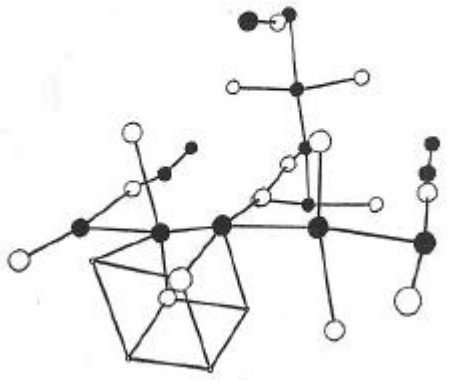


Figure 11 : Un modèle structural possible de l'arrangement des éléments 3d dans les verres "$Pb_5M^{II}M^{III}F_7$"
● : M^{II} ; o : M^{III}

V - CONCLUSION

Les verres de spin sont des phases magnétiques où les interactions entre moments magnétiques sont en compétition (conflit) en raison d'un quelconque désordre du système. Les verres de spins "classiques" (30, 31) sont des matériaux cristallins constitués d'une matrice métallique non magnétique où sont dilués des ions magnétiques en faible proportion (par exemple $Au_{0.99}Fe_{0.01}$); le désordre dans ce cas est la conséquence de la dilution introduisant une certaine distribution au hasard des distances; les interactions sont du type Ruderman-Kittel (RKKY) à longue distance. Les propriétés des verres de spin ont été rencontrées dans d'autres classes de matériaux, en particulier dans des phases amorphes concentrées ($Gd_{0.37}Al_{0.63}$ (32)) ou des verres magnétiques (dans le système $MnO/Al_2O_3/SiO_2$ (33)).

Nos verres appartiennent à cette dernière catégorie où le mécanisme des interactions est le superéchange et la distribution des distances est due au désordre structural. La théorie a été largement débattue sur le plan de l'existence ou non d'une transition de phase magnétique à T_m . Dans ce chapitre, nous nous sommes limités à des considérations structurales, en effet, il semble difficile d'établir des corrélations entre les distributions magnétiques radiales (en particulier au niveau de leur variation d'intensité en fonction de la dilution) et l'évolution de paramètres tels que T_m (l'ordre magnétique étant décelé bien au-dessus de la température de gel des spins), $|\Theta_p|$ ou un éventuel degré de frustration des interactions magnétiques.

Il faut rappeler que les RDF magnétiques représentent une solution possible du système obtenue dans le cadre d'une hypothèse bien définie (cf. paragraphe II). Cette solution ne parait en rien aberrante sur le plan des distances entre ions magnétiques ou du type d'interaction. L'étude EXAFS du Chapitre I suggérait la possibilité de liaisons par arêtes pour les octaèdres MF_6 dans certains verres ; les résultats de ce chapitre ne concernent que les verres du type "$Pb_2M^{II}M^{III}F_7$" et "$PbMnFeF_7$", ils montrent que les connexions Mn-(Mn,Fe) ou Fe-(Mn,Fe) se font entre octaèdres par sommets de façon largement prépondérante.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.P. RENARD, J.P. MIRANDAY et F. VARRET
Solid State Comm., 35, 41 (1980)

2 - E. VELU, J.P. RENARD, J.P. MIRANDAY
J. Physique, 42, L-237 (1981)

3 - C. DUPAS, K. LE DANG, J.P. RENARD, P. VEILLET, J.P. MIRANDAY et C. JACOBONI
J. Physique, 42, 1345 (1981)

4 - J.P RENARD, C. DUPAS, E. VELU, C. JACOBONI, G. FONTENEAU et J. LUCAS
Physica, 108B, 1291 (1981)

5 - T.EGAMI, O.A. SACLI, A.W. SIMPSON, A.L. TERRY et F.A. WEDGWOOD
J. Physics C., 5, L261 (1972)

6 - T.EGAMI, O.A. SACLI, A.W. SIMPSON, A.L. TERRY et F.A. WEDGWOOD
"Amorphous magnetism" Ed. H.O. HOOPER et A.M. DE GRAAF
Plenum Press, N Y, 27, (1973)

7 - F.A. WEDGWOOD et A.C. WRIGHT
J. of Non Cryst. Sol., 21, 95 (1976)

8 - J.J. RHYNE, S.J. PICKART et H.A. ALPERIN
Phys. Rev. Lett., 29, 1562 (1972)

9 - J.J. RHYNE, S.J. PICKART et H.A. ALPERIN
"Amorphous magnetism" Ed. H.O. HOOPER et A.M. DE GRAAF
(Plenum Press, N Y) 373 (1973)

10 - J.J. RHYNE, S.J. PICKART et H.A. ALPERIN
A.I.P. Conf. Proc., 18, 563 (1974)

11 - W. NAGELE, K. KNORR, W. PRANDL, P. CONVERT et J.L. BUEVOZ
J. Phys. C, 11, 3295 (1978)

12 - P. DE GENNES
"Magnetism", Vol III, 115 (Academic Press, N.Y) (1963)

13 - I.A. BLECH et B.L. AVERBACH
Physics, 1, 31, (1964)

14 - A.C. WRIGHT
J. of Non Cryst. Solids, 40, 325 (1980)

15 - E.F. BERTAUT et P. BURLET
Solid State Comm., 5, 279 (1967)

16 - E.J. LISHER et J.B. FORSYTH
Acta Cryst. A, 27, 545 (1971)

17 - E.A. LORCH
J. Phys. C, 2, 229 (1969)

18 - F.A. WEDGWOOD et A.C. WRIGHT
J. of Non Cryst. Solids, 21, 95 (1976)

19 - A.P. MURANI
J.M.M.M., 5, 95 (1977)

20 - M. HENRY, F. VARRET, J.TEILLET, G. FEREY, O. MASSENET et J.M.D. COEY
J. Physique, 41, C1-279 (1980)

21 - B.E. WARREN
"X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, Mass. (1969)

22 - J.P. MIRANDAY, C. JACOBONI et R. DE PAPE
J. of Non Cryst. Solids, 43, 393 (1981)

23 - I.A. BLECH et B.L. AVERBACH
Physical Review, 137A, 1113 (1965)

24 - J.L. YARNELL, M.J. KATZ, R.G. WENZEL et S.J. KOENIG
Physical Review, 7A, 2130 (1973)

25 - A.C. WRIGHT
Adv. Struct. Res. Diffr. Meth., 5, 1 (1974)

26 - M.A. HEPWORTH, K.H. JACK, R.D. PEACOCK et G.J. WESTLAND
Acta Cryst., 10, 63 (1957)

27 - E.O. WOLLAN, H.R. CHILD, W.C. KOELHER et M.K. WILKINSON
Physical Review, 112, 1132 (1958)

28 - R. VON DER MUHLL, J. GALY et S. ANDERSON
C.R. Acad. Sc. C, 267, 569 (1968)

29 - C. JACOBONI, A. LE BAIL R. DE PAPE et J.P. RENARD
Solid State Chem., Proc. of the Second European Conference
Veldhoven, "Studies in Inorganic Chemistry", 3 , 687 (1983)

30 - V. CANELLA et J. A. MYDOSH
A. I. P. Conf. Proc., 18, 651, (1974)

31 - J. A. MYDOSH, Proc. 2nd Int. Symp. on Amorphous Magnetism, TROY (1976)
R. A. LEVY et R. HASEGAWA Editeurs, Plenum Press, N. Y. 1977

32 - T. MIZOGUCHI, T. R. Mc GUIRE, S. KIRKPATRICK et R. J. CAMBINO
Phys. Rev. Letters, 38, 89 (1977)

33 - R. W. KLINE, A.M. DE GRAAF, L. E. WENGER et P. H. KEESOM
A. I. P. Conf. Proc., 29, 169 (1976)

CHAPITRE III

DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES RAYONS X

I - INTRODUCTION

Les méthodes de diffraction (Rayons X, neutrons, électrons) ont été largement employées pour obtenir des informations structurales sur les amorphes en général. La nature de l'information est limitée à une représentation unidimensionnelle et moyenne d'un arrangement tridimensionnel ce qui rend l'interprétation d'autant plus difficile que le nombre de type d'atomes entrant dans la composition du verre est élevé. Au minimum, nos verres comportent 4 éléments différents, leur étude par les méthodes classiques de diffraction est difficilement envisageable. Toutefois, les informations partielles recueillies par EXAFS et diffraction magnétique des neutrons sont susceptibles d'abaisser le degré de complexité d'une représentation globale de la structure.

Le fait que des éléments tels que V et Mn, dont les longueurs de diffusion sont respectivement proche de zéro et négative, peuvent être incorporés dans nos verres, constitue un facteur favorable en diffraction des neutrons.

En diffraction des rayons X, les éléments lourds tels que Pb et Ba doivent jouer un rôle prépondérant pour les verres du type "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" et "(Pb, Ba)$Mt^{II}Mt^{III}F_7$". Les diverses substitutions possibles entre métaux de transition, de numéro atomique voisins, ne peuvent pas conduire à de grandes variations des fonctions d'interférence si l'arrangement structural n'est pas modifié ; les verres de la série "$Na_6M_5^{II}Mt_7^{III}F_{43}$" ($M^{II} = Ca^{2+}$, Sr^{2+}, Pb^{2+} ; $Mt^{III} = V^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}) par contre présentent d'intéressantes perspectives en diffraction des rayons X du fait d'importantes possibilités de variation des facteurs de diffusion pour M^{II}.

II - QUELQUES DEFINITIONS THEORIQUES TRAITEMENT DES DONNEES

Notre propos n'est pas de restituer l'intégralité du support théorique et des méthodes d'analyse qui ont été largement détaillés dans d'excellents livres ou articles généraux (1-11).

1 - Fonction d'interférence

Dans la théorie cinématique de la diffraction (chaque atome reçoit la même onde électromagnétique), le pouvoir diffusant d'un objet constitué de N atomes est donné par :

$$I_N = I_e \sum_i \sum_j f_i f_j \exp\left[i\mathbf{Q}.(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right] \qquad [1]$$

où f_i est le facteur de diffusion de l'atome i (f représentant indifféremment la longueur de Fermi b pour les neutrons ou le facteur de diffusion des rayons X), $\mathbf{Q}$ le vecteur de diffusion et $\mathbf{r}_i$ le vecteur définissant la position de l'atome i par rapport à une origine arbitraire.

Avec l'hypothèse que, dans les matériaux désordonnés, les vecteurs interatomiques $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ sont distribués de façon isotrope, l'expression [1] peut être moyennée dans l'espace et on obtient la formule de Debye :

$$I_N(Q) = I_e.\left[N.\langle f^2\rangle + \sum_{i\neq j} \sum_j f_i.f_j.\sin(Qr_{ij}) / (Qr_{ij})\right] \qquad [2]$$

où $Q = 4\pi \sin\Theta/\lambda$ et $\langle f^2\rangle = \sum_i c_i f_i^2$, c_i étant la concentration en atomes i.

La fonction d'interférence totale est définie de telle sorte qu'elle tend vers l'unité lorsque Q tend vers l'infini. Deux expressions sont rencontrées dans la littérature :

$$I(Q) = (Ia(Q) - [\ \langle f^2\rangle - \langle f\rangle^2\ ]) \ / \ \langle f\rangle^2 \qquad [3]$$

$$S(Q) = Ia(Q) \ / \ \langle f^2\rangle \qquad [4] \ ; \text{ avec } \ \langle f\rangle^2 = (\sum_i c_i.f_i)^2$$

où Ia(Q) est l'intensité diffractée par atome. L'équation [3] autorise une représentation simple en termes de fonctions d'interférence partielles $I_{ij}(Q)$ relatives aux paires d'atomes ij. Pour n types d'atomes on obtient :

$$I(Q)-1 = \sum_i^n \sum_j^n (c_i c_j f_i f_j \ / \ \langle f\rangle^2)\ [I_{ij}(Q) - 1] \qquad [5]$$

2 - Fonction de distribution radiale

Soit $\rho(r)$ le nombre d'atomes dans un volume unitaire à la distance r de l'origine, la fonction de distribution radiale (RDF) représente le nombre d'atomes situés à une distance comprise entre r et r+dr soit $4\pi r^2\rho(r)$. La fonction de probabilité de paire g(r) est définie par le rapport $\rho(r)/\rho_o$ où ρ_o est la densité atomique moyenne. Avec cette fonction de probabilité, la double somme de l'équation [2] peut être remplacée par une intégrale sur le volume de l'échantillon et la fonction d'interférence peut s'exprimer sous la forme réduite :

$$Q\ [I(Q)-1] = 4\pi\rho_o \int_0^\infty r\ [g(r)-1].\sin Qr.dr \qquad [6]$$

g(r) s'obtient alors par la transformée de Fourier inverse de [6] :

$$4\pi r\rho_o\ [g(r)-1] = (2/\pi) \int_o^\infty Q\ [I(Q)-1].\sin Qr.dQ = G(r) \qquad [7]$$

G(r) est appelée la fonction de distribution atomique réduite. En combinant les équations [5] et [7], les distributions partielles $G_{ij}(r)$ peuvent être introduites :

$$G_{ij}(r) = 4\pi r\rho_o\ [g_{ij}(r) - 1] = (2/\pi) \int_o^\infty Q\ [I_{ij}(Q) - 1].\sin Qr.dQ \qquad [8]$$

Les nombres de coordination partiels N_{ij} représentant le nombre de plus proches voisins j d'un atome i peuvent être évalués par l'intégrale de $4\pi r^2\rho_{ij}(r)$ entre r = 0 et r_{min} où r_{min} est la position du premier minimum de la RDF partielle :

$$N_{ij} = \int_o^{r_{min}} 4\pi r^2\rho_{ij}(r)dr \ , \quad [9] \quad \text{où } \rho_{ij}(r) = g_{ij}(r).c_j.\rho_o$$

Dans la mesure où $g_{ij}(r) = g_{ji}(r)$ (ou $c_i.\rho_{ij}(r) = c_j.\rho_{ji}(r)$), le nombre de partielles (n^2) se réduit à $n(n+1)/2$. Donc pour 4 éléments constituants, dix mesures indépendantes seraient nécessaires pour la résolution du système. Il n'est pas possible d'y arriver en combinant la diffraction X et la diffraction des neutrons avec substitutions isotopiques. La méthode des substitutions isomorphes nécessite des couples d'éléments présentant des

comportements chimiques et dimensions très voisins : dans le cas des verres métalliques, les couples Zr/Hf, Nb/Ta (R.X.) et Ni/Co (neutrons) ont été employés. En ce qui nous concerne, le couple V^{3+}/Fe^{3+} pour une coordinence octaédrique est un candidat intéressant aux neutrons et il peut être envisagé de séparer la somme des partielles mettant en jeu Fe^{3+} du reste des composantes. Il paraît difficile d'aller plus loin à moins d'utiliser des approximations permettant une dégénérescence du système : répartition statistique de certains ions sur des "sites" structuralement équivalents ; proche isomorphisme pour des substitutions entre ions de comportement chimique voisin en admettant une certaine tolérance pour l'écart entre les rayons ioniques (Mn^{2+}/Zn^{2+} ; Pb^{2+}/Sr^{2+}...).

3 - Techniques expérimentales - Traitement des données

Toutes nos mesures ont été réalisées au moyen de spectromètres à dispersion angulaire de longueur d'onde : le montage consiste en une source de radiations (R.X., neutrons), un diffractomètre avec porte échantillon, un monochromateur dans le faisceau incident ou diffracté et un détecteur.

a) Diffraction des rayons X

Les diverses corrections (7-9) permettant de déterminer l'intensité cohérente diffractée par atome Ia(Q) sont résumées par :

$$I_S(2\Theta, E) = I_o(2\Theta, E)\left[A(2\Theta, E).P(2\Theta, E).[\,Ia(Q) + I_{ms}^{Coh}(Q)]\right] + I_o(2\Theta, E')\left[(A(2\Theta, E, E').P(2\Theta, E').I_{inc}(Q'))\right]$$

$I_S(2\Theta, E)$ = Intensité diffusée par l'échantillon (suppose correction de la diffusion liée à l'environnement).

$A(2\Theta,E,E')$ = Absorption de la diffusion cohérente et incohérente

$P(2\Theta, E)$ = facteur de polarisation

$I_{ms}^{Coh}(Q)$ = diffusion multiple de la radiation cohérente

$I_{inc}(Q')$ = diffusion incohérente (Compton)

Q' = $(4\pi e/hc)(\sin\Theta)E'$, où E' est l'énergie initiale du photon X, réduite à E après diffusion incohérente :

$$E' = E + \Delta E = E/(1-0{,}00392\ E \sin^2\Theta).$$

Nous avons employé un diffractomètre D501 en réflexion monté sur un générateur Kristalloflex 805 (SIEMENS) équipé d'une anticathode Cu, d'un monochromateur arrière (graphite) et d'un compteur à scintillation, opérant à 28 mA - 37 KV. La longueur d'onde CuKα permet d'atteindre la valeur $Q_{max} = 8\ \text{Å}^{-1}$ insuffisante pour ce type de mesure. Le projet de compléter ces données au moyen d'une anticathode au molybdène n'a pu être mené à bien sur le plan local en raison du temps de comptage incompatible avec les autres impératifs de fonctionnement du laboratoire. Toutefois, il faut noter que ce sont les pics de la RDF correspondant aux plus courtes distances qui sont le plus affectés par le manque de résolution associé à une valeur Qmax faible dans la mesure où une grande partie de l'information sur l'ordre à moyenne

et longue distance se situe dans le domaine Q < 8 $Å^{-1}$. De plus, lorsque la séparation entre fonctions de paires partielles peut être réalisée, celles-ci deviennent en général beaucoup plus aisées à interpréter précisément du fait de la réduction des problèmes liés au chevauchement des pics.

b) Diffraction des neutrons

Les mesures ont été réalisées en transmission, l'échantillon étant contenu dans un container cylindrique en vanadium. Les spectres des verres du type "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" et "$Na_6M_2^{II}Mt^{III}_7F_{43}$" sont enregistrés à 290 K sur le diffractomètre D2 (ILL) pour λ = 1,22 Å . Les verres "$PbMt^{II}Mt^{III}F_7$" et "$BaMt^{II}Mt^{III}F_7$" ont été enregistrés sur D4 pour λ = 0,497 Å dans le domaine 0,4 <Q< 22,9 $Å^{-1}$. Les étapes du traitement des données ont été décrites chapitre II - 4 - A .

III - LES VERRES "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$"

(Mt^{II} = Mn^{2+}, Zn^{2+} ; Mt^{III} = V^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+})

1 - Diffraction des neutrons

Les fonctions d'interférence réduites (S(Q)-1) et les distributions atomiques réduites G(R) correspondantes sont représentées respectivement figures 1 et 2. Elles sont classées de haut en bas dans un ordre croissant de la moyenne b(Mt) des longueurs de diffusion de Mt^{II} et Mt^{III}. Selon ce classement, une évolution systématique de l'allure générale des fonctions d'interférence et de G(R) est évidente. Ceci constitue un argument en faveur d'une hypothèse d'organisation structurale voisine pour l'ensemble de ces verres qui était déjà plus que suggérée par l'étude de l'ordre magnétique du chapitre II-IV (similitude des corrélations magnétiques Mt-Mt aussi bien en distances qu'en type d'interaction). Le tableau 1 rassemble les poids W_{ij} (ramenés en %) des 10 composantes partielles (en se limitant aux verres à 4 constituants) définis selon l'expression : $W_{ij} = 100.c_i.c_j.b_i.b_j / \langle b \rangle^2$.

Tableau 1 - Poids $W_{ij} = 100.c_i.c_j.b_i.b_j / \langle b \rangle^2$ en %
pour les verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$".

$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$	W_{F-F}	$2W_{F-Pb}$	W_{PbPb}	$2W_{Mt^{II}F}$	$2W_{Mt^{III}F}$	$2W_{Mt^{II}Pb}$	$2W_{Mt^{III}Pb}$	$2W_{Mt^{II}Mt^{III}}$	$W_{Mt^{III}Mt^{III}}$	$W_{Mt^{II}Mt^{II}}$
					Neutrons					
Mn V	59,56	43,96	8,11	-8,42	-1,17	-8,11	-0,43	0,08	0,01	0,30
Mn Ga	47,77	35,26	6,51	-6,75	13,50	-2,49	4,98	-0,95	0,95	0,24
Mn Fe	44,83	33,09	6,11	-6,34	16,72	-2,34	6,17	-1,18	1,56	0,22
Zn Fe	35,66	26,32	4,86	7,98	13,29	2,94	4,91	1,49	1,24	0,45
					Rayons X	Q = 0 et Q = 7,8 $Å^{-1}$				
Mn V	10,28	33,92	28,31	5,06	4,52	8,46	7,54	1,13	0,50	0,63
	3,15	23,56	45,95	2,59	2,52	10,32	9,89	1,11	0,53	0,58
Mn Ga	9,83	32,43	27,06	4,84	5,74	8,09	9,50	1,42	0,84	0,60
	3,01	22,55	43,94	2,47	3,26	9,85	12,32	1,36	0,88	0,56

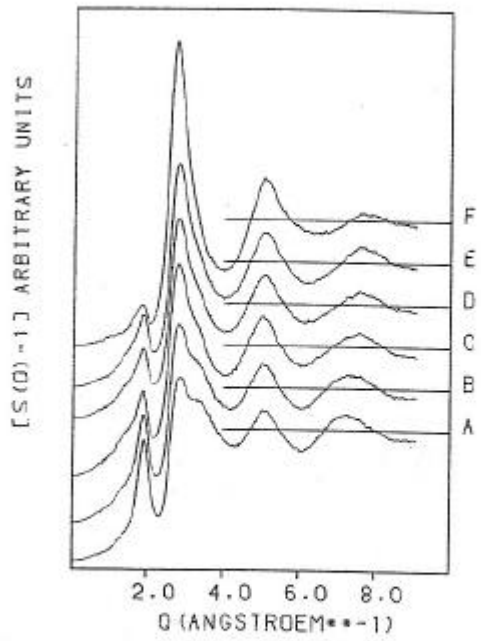


Figure 1 : Fonctions d'interférence S(Q)-1 des verres "$Pb_2M^{II}M^{III}F_7$" pour $M^{II}M^{III}$ = ZnFe (A), $Zn_{0.6}Mn_{0.4}Fe$ (B), MnFe (C), $MnGa_{0.6}Fe_{0.4}$ (D), MnGa (E), MnV (F)

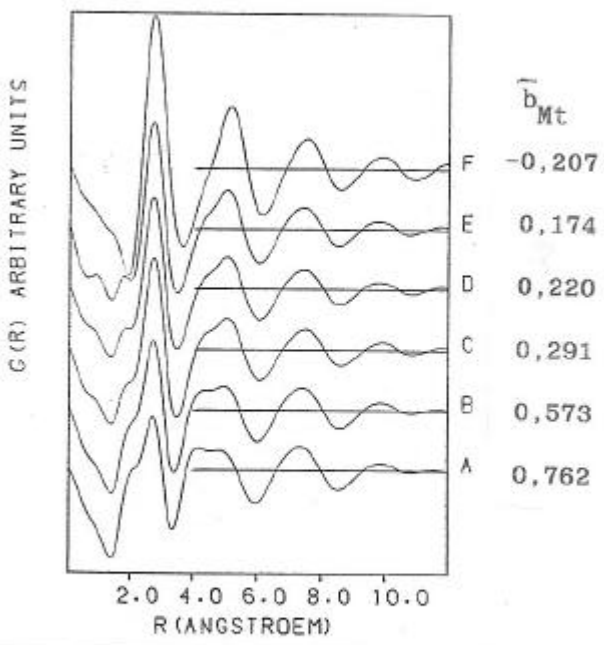


Figure 2 : Distributions atomiques réduites G(R) correspondant à la figure 1.

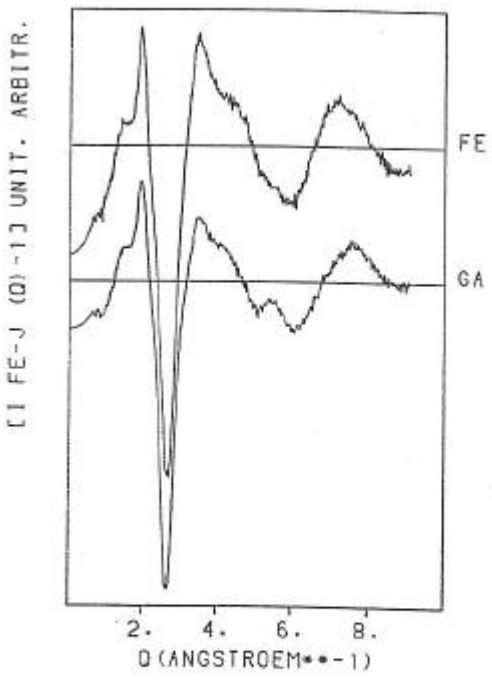


Figure 3 : Fonctions d'interférence différence $Pb_2MnM^{III}F_7$ - Pb_2MnVF_7 pour M^{III} = Fe^{3+}, Ga^{3+} (somme des partielles mettant en jeu M^{III}).

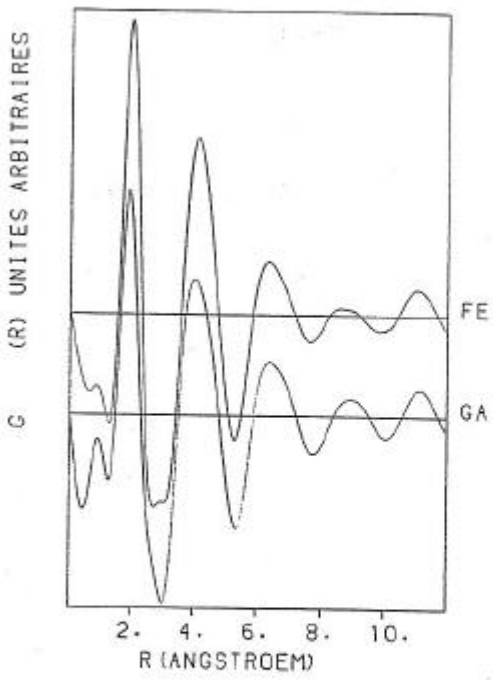


Figure 4 : Distributions atomiques correspondant à la figure 3.

Ce tableau donne une idée de l'importance relative de la contribution de chaque type de paires i-j aux distributions atomiques de la figure 2 (mais sans référence au nombre de voisins ni à la possibilité que les distances peuvent être plus ou moins distribuées selon les paires).

- Attribution des pics . Deux pics se chevauchent à 2 et 2,7 Å (figure 2-manque de résolution dû à Q max = 9,1 Å trop faible et élargissement conséquent à la correction de l'erreur de troncature); le premier pic peut être attribué sans ambiguité aux premiers voisins Mt-F et conformément aux poids du tableau I (considérer Mt^{III}-F et Mt^{III}-F) sa contribution positive est la plus importante pour "Pb_2ZnFeF_7" et décroit jusqu'à "Pb_2MnVF_7" où elle apparaît négative. Le second pic est cohérent avec des distances F-F mais aussi avec les distances Pb-F déterminées par EXAFS ; les poids combinés de ces deux contributions sont prépondérants dans tous les cas : de 62 % ("Pb_2ZnFeF_7") à 103,5 % ("Pb_2MnVF_7"). Entre 3,5 et 6 Å se situent deux pics d'à peu près même intensité pour "Pb_2ZnFeF_7", le premier décroît avec $\overline{b}$(Mt) jusqu'à "Pb_2MnVF_7" tandis que le second s'accroît, ils doivent donc correspondre principalement et respectivement aux paires dépendantes et indépendantes de Mt.

- Substitution isomorphe . Une hypothèse de substitution isomorphe entre Mt^{III} = V^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+} paraît très acceptable pour les verres "$Pb_2MnMt^{III}F_7$" compte tenu de nos divers résultats (les rayons de ces trois ions en coordinence octaédrique sont respectivement 0,64 ; 0,645 et 0,620 Å (12)). En admettant b(V) $\sim$ 0, la somme des contributions des paires Mt^{III}-F, Mt^{III}-Pb, Mt^{III}-Mt^{III} et Mt^{III}-Mt^{II} peut être isolée par soustraction entre les G(R) (ou fonctions d'interférence) de "$Pb_2MnMt^{III}F_7$" (Mt^{III} = Fe^{3+}, Ga^{3+}) et "Pb_2MnVF_7" convenablement mises à l'échelle au moyen de $1/\langle b \rangle^2$. Les résultats apparaissent figures 3 et 4 et les poids (%) des contributions au tableau 2. L'allure des distributions atomiques G(R) est très similaire pour Fe^{3+} et Ga^{3+}. Le pic des premiers voisins est cette fois résolu, les distances Mt^{III}-F et coordinences de Mt^{III} sont 1,93; 1,90 Å et 5,9; 6,1 respectivement dans les cas de Fe^{3+} et Ga^{3+} (coordinences estimées d'après la valeur moyenne de la densité atomique de ces verres : ρ_o = 0.066 atome/Å^3). Les contributions des paires Mt^{III}-Mt^{III} et Mt^{II}-Mt^{III} à ces distributions tendent à s'annuler du fait de leurs poids respectifs et des distances Mt-Mt voisines.

Tableau 2 - Poids en % des contributions.

Mt^{III}	2W Mt^{III}-F	2W Mt^{III}Pb	W Mt^{III}-Mt^{III}	2W Mt^{III}-Mt^{II}
Fe	71.8	26.5	6.7	-5.1
Ga	73.1	26.9	5.1	-5.1

-Peut-on aller plus loin ?. La formulation commune des verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" implique que 11/13 des ions les plus encombrants (Pb^{2+}, F^-) sont inchangés lors des substitutions entre métaux de transition. De plus les rayons ioniques des ions Mt^{3+} sont très voisins, dans ces conditions on peut penser que la différence entre les distances Mn-F ($\simeq$ 2,1 Å) et Zn-F ($\simeq$ 2,0 Å) n'a qu'une faible influence sur l'ordre global à partir d'une distance correspondant à l'espacement entre Mt-Mt. Ceci paraît bien confirmé par l'analogie entre les distances Mn-Mn dans "Pb_2MnGaF_7", Fe-Fe dans "Pb_2ZnFeF_7" ou (Mn, Fe)-(Mn-Fe) dans "Pb_2MnFeF_7" du chapitre II. Ces considérations nous amènent à postuler au "proche isomorphisme" pour les substitutions Mn/Zn et à tenter d'aller plus loin dans la séparation des fonctions de paires partielles. En théorie les 6 fonctions d'interférence dont nous disposons autorisent la séparation de 6 jeux de partielles combinant les paires suivantes :

F-F + F-Pb + Pb-Pb	;	Mt^{II}-Mt^{II}
Mt^{II}-F + Mt^{II}-Pb	;	Mt^{II}-Mt^{III}
Mt^{III}-F + Mt^{III}-Pb	;	Mt^{III}-Mt^{III}

En pratique, l'examen des poids des partielles (tableau I) permet de prévoir un déterminant très faible pour le système matriciel, les poids des différentes paires Mt-Mt restent inférieurs à 1,6 % . Une hypothèse de répartition statistique de Mt^{II}/Mt^{III} permet une dégénérescence du système en 3 composantes, l'équation [5] peut être réduite à :

$$I(Q)-1 = \frac{1}{\langle b\rangle^2}\Big[c_{Mt}^2.\bar{b}_{Mt}^2.(I_{MtMt}-1)+2c_{Mt}.\bar{b}_{Mt}[c_{Pb}.b_{Pb}(I_{MtPb}-1)+c_F.b_F(I_{MtF}-1)] + [c_{Pb}^2.b_{Pb}^2.(I_{PbPb}-1)+c_F^2.b_F^2(I_{FF}-1)+2c_{Pb}.c_F.b_{Pb}.b_F(I_{PbF}-1)]\Big].$$

où $\bar{b}_{Mt} = \left(\sum_i c_{Mt_i}.b_{Mt_i}\right)/ c_{Mt}$ et $c_{Mt} = \sum_i c_{Mt_i}$

Les trois partielles suivantes peuvent être obtenues :

P1 : $c_{Pb}.b_{Pb}.(I_{MtPb}-1)+c_F.b_F.(I_{MtF}-1)$

P2 : $I_{MtMt}-1$

P3 : $c_{Pb}^2.b_{Pb}^2.(I_{PbPb}-1)+c_F^2.b_F^2.(I_{FF}-1)+2c_{Pb}.c_F.b_{Pb}.b_F.(I_{PbF}-1)$

Cette dernière hypothèse de répartition statistique de Mt^{II} et Mt^{III} revient dans les faits à admettre l'équivalence des distances Mt^{II}-F et Mt^{III}-F. Si la même hypothèse dans le cas d'une structure cristalline comme le pyrochlore $CsMnFeF_6$ (Annexe I du Chapitre I) est confirmée par le facteur de confiance de l'affinement structural, une remarque est tout de même nécessaire : un traitement global du spectre de $CsMnFeF_6$ (diffraction + diffusion) analogue à celui d'un verre permettrait de calculer une distribution radiale sur laquelle les distances Mn-F et Fe-F devraient apparaitre séparées, conformément aux résultats EXAFS. Le désaccord entre les distances Mt^{II}-F et Mt^{III}-F dans les verres est masqué ici par le manque de résolution. Nous insistons donc sur le fait que les approximations faites dans ce paragraphe sont très grossières, pourtant elles devraient permettre de retrouver les distances Mt-Mt de l'étude magnétique.

Les poids des partielles et $\overline{b}(Mt)$ pour les 6 verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" sont rassemblés ci-dessous :

Tableau 3

Mt^{II}	Mt^{III}	$\overline{b}(Mt)$ $(10^{-12}cm)$	P2x10^2 $c^2\overline{b}^2/\langle b\rangle^2$	P1 $2c.\overline{b}/\langle b\rangle^2$	P3 $1/\langle b\rangle^2$
Mn	V	-0,207	0,398	-0,250	3,928
Mn	Ga	0,174	0,225	0,168	3,154
Mn	$Ga_{0,6}Fe_{0,4}$	0,220	0,353	0,208	3,074
Mn	Fe	0,291	0,591	0,265	2,961
$Zn_{0,6}Mn_{0,4}$	Fe	0,573	1,993	0,452	2,563
Zn	Fe	0,762	3,214	0,549	2,340

La résolution de ce système surdéterminé (6 équations-3 inconnues) a été effectuée en deux temps. Une première séparation a été réalisée d'après les 3 équations pour lesquelles b(Mt) est le plus élevé afin d'obtenir la partielle P2 (Mt-Mt) la plus précise : le poids de P2 reste faible (3,21 % pour "Pb_2ZnFeF_7" - 0,23 % pour "Pb_2MnGaF_7") et la contribution Mt-Mt n'émerge pas de l'erreur statistique dans les cas les plus défavorables. La partielle P2 obtenue a ensuite été lissée et soustraite selon les poids appropriés aux 6 équations, les partielles P1 et P3 ont alors été évaluées d'après les équations résultantes. Les fonctions d'interférence réduites partielles et les distributions atomiques correspondantes apparaissent figures 5 et 6. La comparaison de P1 figure 6 (Mt-F + Mt-Pb) avec la figure 4 où dominent Mt^{III}-F + Mt^{III}-Pb est satisfaisante et tend à confirmer la validité des hypothèses formulées plus haut. Les distances et coordinences déduites des partielles sont rassemblées tableau 4 et comparées aux résultats EXAFS et de diffraction magnétique des neutrons.

En ce qui concerne les paires Mt-Mt, les distances obtenues au chapitre II sont vraisemblablement les plus précises ; un calcul de la valeur moyenne $\langle S_o.S_r\rangle$ pour les premiers voisins Mt-Mt est possible d'après un rapport des surfaces des distributions radiales magnétique $(4\pi R^2\rho(R) < S_o.S_r >$ pour "Pb_2MnFeF_7") et nucléaire $(4\pi R^2\rho(R))$ et donne -0,5, à comparer à une valeur de -6,25 pour un couplage "ordonné" antiferromagnétique entre spins 5/2 (figure 7).

Tableau 4: Distances et coordinences pour les verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$"

Partielle	Paires	Distances (Å)			Coordinence	
		Neutrons	EXAFS	Corrélation magnétique	Neutrons	EXAFS
P2	Mt-Mt	3,53 5,01 6,27 7,44		3,62 (AF) 5,08 (F) 5,95 (AF) 6,87 (F) 8,21 (AF)	3,0 2,8 8,2 8,6	
P1	Mt-F	1,97	1,93 (Fe-F) 1,89 (Ga-F) 2,00 (Zn-F) 2,10 (Mn-F)		5,9 (Mt-F)	6 ± 1 (Mt-F)
	(Mt-F, Mt-Pb)	4,01				
P3	(Pb-F, F-F)	2,72	2,64 (Pb-F)		8,4 (F-F)	9 ± 2 (Pb-F)
	(F-F, Pb-F, Pb-Pb)	4,20 5,11 7,51				

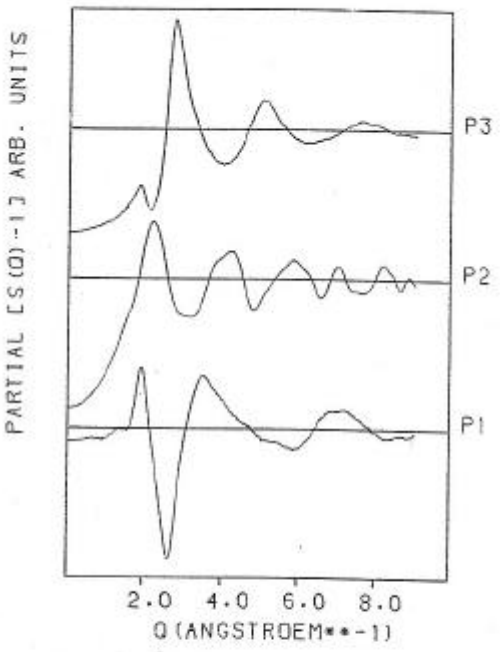


Figure 5 : Fonctions d'interférence partielles P1, P2, P3 (voir texte).

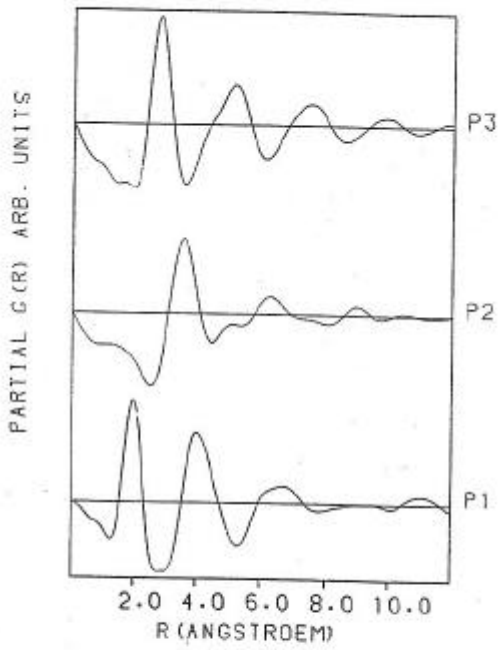


Figure 6 : Distributions atomiques partielles correspondants à la figure 5.

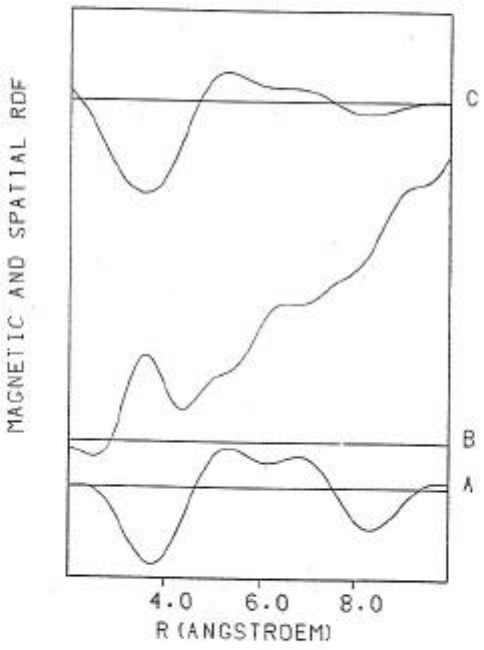


Figure 7 : Distributions radiales magnétique et spatiale pour les paires Mt-Mt : $4\pi R^2 \rho(R) \langle S_o . S_r \rangle$ (A) $4\pi R^2 \rho(R)$ (B), $\langle S_o . S_r \rangle$ (C)

La distance Mt-F = 1,97 Å s'accorde avec une moyenne des distances EXAFS pour les divers Mt .

La coordinence octaédrique des métaux de transition est confirmée.

Les contributions à P1 se décomposent en :

$$0,145\ (I_{MtPb}-1) + 0,392\ (I_{MtF}-1)$$

le pic à 4,01 Å ne présente guère d'asymétrie et la distance Mt-Pb est probablement proche de celle des paires Mt-F second voisins : un Mt au centre d'un octaèdre MtF_6 associé par les sommets à trois autres octaèdres aurait de ce fait 12 voisins F à une distance de l'ordre de 4 Å.

Si l'on fixe la coordinence du plomb à 9 (EXAFS), la surface du premier pic de P3 permet d'évaluer 8,4 F-F proches voisins ; ce nombre est compatible avec 8 voisins F-F pour un fluor liant deux octaèdres par sommets ou approximativement 9 pour un fluor commun à un octaèdre et un polyèdre PbF_9^{7-}. P3 se décompose comme suit :

$$0,154\ (I_{FF}-1) + 0,113\ (I_{PbF}-1) + 0,021\ (I_{PbPb}-1)$$

la contribution Pb-Pb est donc faible (7,3 %), cependant l'interprétation de P3 reste ambigüe. La diffraction des rayons X, où les paires mettant en jeu Pb doivent dominer, peut apporter des renseignements complémentaires.

2 - Diffraction des rayons X

Les figures 8 et 9 correspondent respectivement à [I(Q)-1] et G(R) ; aucune variation importante de l'allure de ces fonctions n'apparaît avec les couples Mn/Mt^{III} (l'écart entre les facteurs de diffusion de V^{3+} et Ga^{3+} est le plus important possible dans la série des verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$"), ce qui constitue un argument supplémentaire en faveur de la parenté structurale de ces verres. L'interprétation de G(R) est compliquée par la variation des poids W_{ij} en fonction de Q (tableau 1), cependant les paires PbPb, PbF et PbMt dominent très largement : de l'ordre de 77 % (Q = 0) jusqu'à 88 % (Q = 7.8 $Å^{-1}$). Si le premier pic proche de 2,5 Å est principalement représentatif des premiers voisins Pb-F, il serait erroné d'attribuer le second pic très intense à 4,2 Å aux seules paires PbPb bien que leur poids atteigne 45 % (Qmax). Les premiers voisins PbMt et seconds voisins PbF sont attendus pour des distances du même ordre, et à priori, ce sont les paires PbF qui doivent dominer en nombre.

IV - LES VERRES "$Na_5M_5^{II}Mt_9^{III}F_{43}$"

Ces matériaux appartiennent à la première famille de verres fluorés des éléments de transition 3d préparés au Mans par J.P. MIRANDAY (13) dans les systèmes M^IF-$M^{II}F_2$-$Mt^{III}F_3$ (M^I = Li^+, Na^+, K^+, Ag^+ ; M^{II} = Sr^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ; Mt^{III} = Cr^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Ga^{3+}). Le choix du sodium et de la composition 30 NaF-25 MF_2-45 MtF_3 reposent sur le fait que les plus larges possibilités de substitutions pour M^{II} et Mt^{III} correspondent à ce cas précis. La composition reste voisine de celle des verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$" : "$M_{10}Mt_{10}F_{45}$" à comparer à "$M_{11}Mt_9F_{43}$".

1 - Diffraction des neutrons

Quatre spectres ont été enregistrés pour M^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+} et Mt^{III} = Fe^{3+}, V^{3+}, dont les fonctions d'interférence [I(Q)-1] et de corrélation G(R) réduites sont représentées figures 10 et 11.

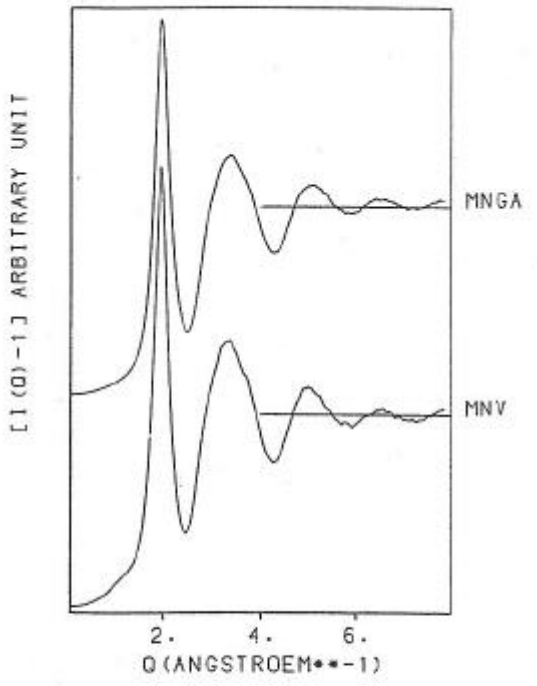


Figure 8 : Fonctions d'interférence (R.X.) des verres "Pb_mMnVF_7" et "Pb_mMnGaF_7".

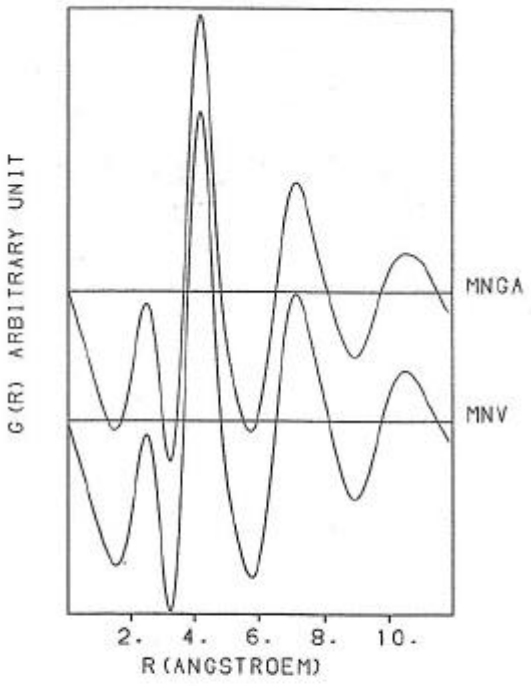
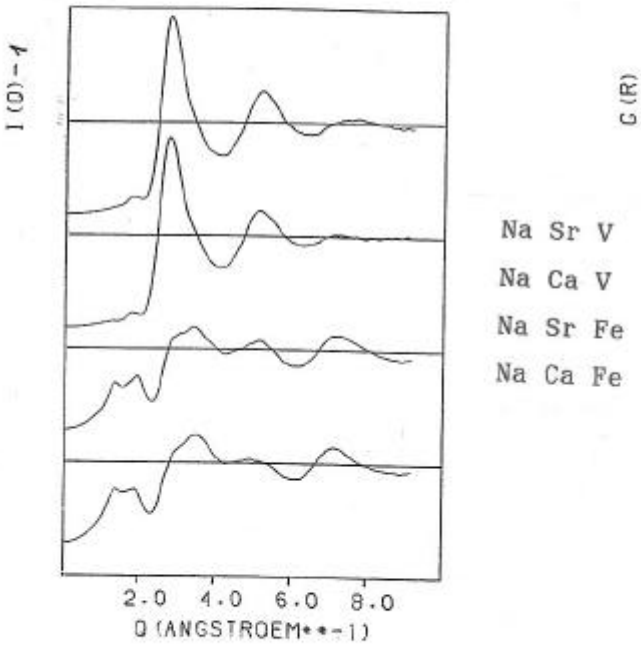


Figure 9 : Distributions atomiques réduites correspondant à la figure 8



Na Sr V
Na Ca V
Na Sr Fe
Na Ca Fe

Figure 10 : Fonctions d'interférence des verres "$Na_cM_e^{II}Mt_7^{III}F_{aa}$".

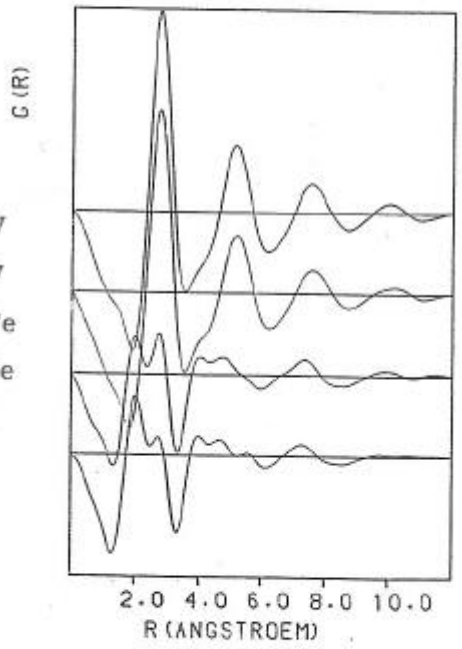


Figure 11 : Distributions atomiques réduites correspondant à la figure 11

Tableau 6 : Distances (Å) et coordinences du sodium et des ions M^{2+} dans des composés cristallisés.

M	<M-F>	Coordinence	Composés	Ref.
Na^{+}	2,302	6	$NaMnFeF_6$	(14)
	2,662	10	$NaBaFe_2F_9$	(14)
	2,640	10	$NaBaCr_2F_9$	(14)
	2,611	8	Na_2MnCrF_7	(15)
Ca^{2+}	2,226	6	$RbCaF_3$	(16)
	2,326	7	$CaCrF_5$	(17)
	2,365	8	CaF_2	(18)
	2,357	8	$CaZnF_4$	(19)
Sr^{2+}	2,490	8	$SrZnF_4$	(19)
	2,511	8	SrF_2	(20)
	2,506	8	$SrCrF_4$	(21)
	2,633	9	$SrFeF_5$	(22)
Pb^{2+}	2,66	9	PbF_2	(23)
	2,656	9	$KPbCr_2F_9$	(24)
	2,71	9,6	$Pb_5Fe_3F_{19}$	(25)

-Substitution isomorphe. L'hypothèse d'isomorphisme pour la substitution Fe^{3+}/V^{3+} utilisée dans le cas des verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$" reste applicable ici autorisant la séparation des paires mettant en jeu Fe^{3+} (figures 13 et 14). Les poids W_{ij} du tableau 7 mettent en évidence la très forte domination des paires Fe-F (> 70 %). La distance Fe-F est conforme aux résultats EXAFS : 1,93 Å ; le nombre de voisins calculé est N = 6,1 et 6,0 respectivement pour les verres au calcium et au strontium. On peut noter l'allure très voisine des G(R) de la figure 14, elles sont également similaires à celles de la figure 4 relatives aux verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$". La position du maximum du second pic est toutefois déplacée de 4 A ("$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_9$") à 3,8 Å; cet effet peut être la conséquence de la contribution plus importante des paires Mt-Mt pour les verres "$Na_6M_8^{II}Mt_7^{III}F_{43}$".

Tableau 7: Poids en % des contributions.

	$2W_{Fe-F}$	$2W_{Fe-Na}$	$2W_{FeM^{II}}$	W_{FeFe}
CaFe	73,14	6,56	7,37	12,92
SrFe	70,89	6,34	10,24	12,53

2 - Diffraction des rayons X

Neuf spectres ont été enregistrés pour M^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} et Mt^{III} = V^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+} (figures 15 et 16).

A M^{II} constant, les variations d'allure générale des courbes restent faibles, ce qui est en faveur d'une organisation structurale globalement non modifiée par les substitutions entre Mt^{III} compte tenu des faibles variations des poids W_{ij} du tableau 5.

Les substitutions entre les divers M^{II} produisent des effets plus importants conformes avec la variation des facteurs de diffusion.

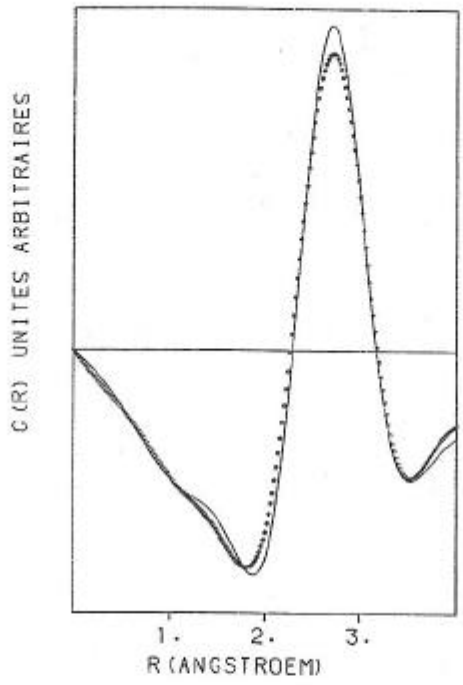


Figure 12 : Comparaison des distributions atomiques des verres "$Na_6Ca_6V_7F_{43}$" (°°°°) et "$Na_6Sr_6V_7F_{43}$" (——)

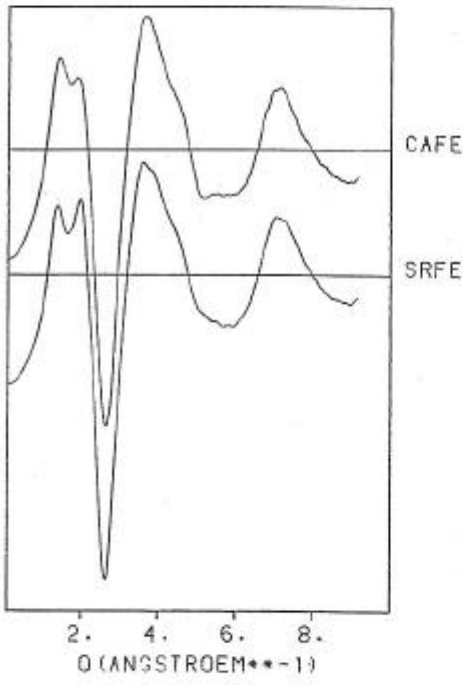


Figure 13 : Fonctions d'interférence différence "$Na_6M_6^{II}Fe_7F_{43}$" - "$Na_6M_6^{II}V_7F_{43}$" pour M^{II} = Ca, Sr

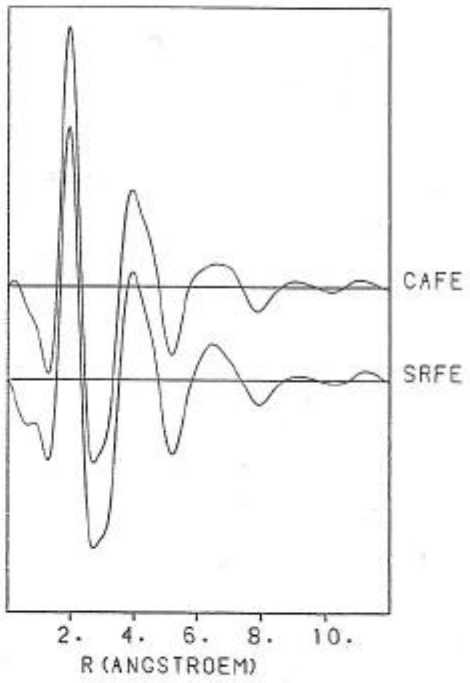


Figure 14 : Distributions atomiques correspondant à la figure 13.

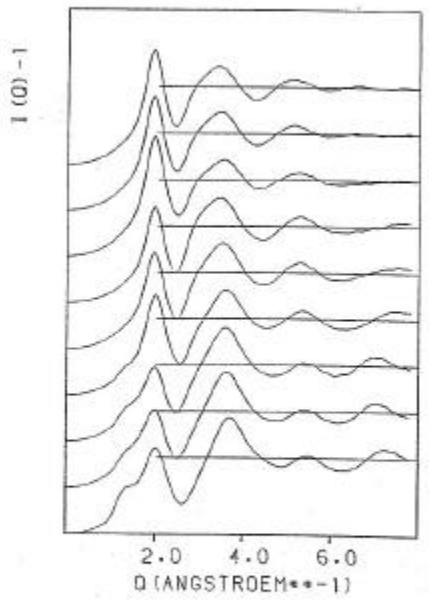


Figure 15 : Fonctions d'interférence (R.X.) des verres "$Na_eM_e^{III}M_9^{III}F_{42}$"

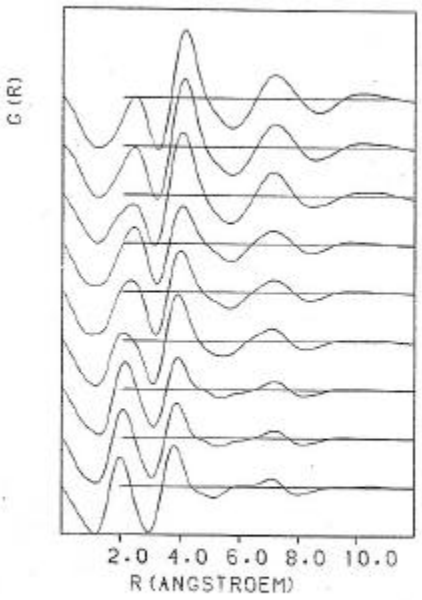
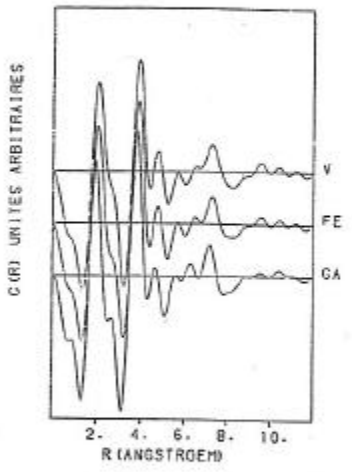
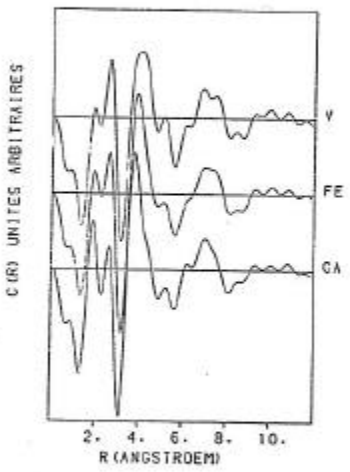


Figure 16 : Distributions atomiques correspondant à la figure 15.

Figure 18 : G(R) des verres "$Na_eSr_eM_9^{III}F_{42}$" pour M(Q) = 1. $M^{III} = V^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}.





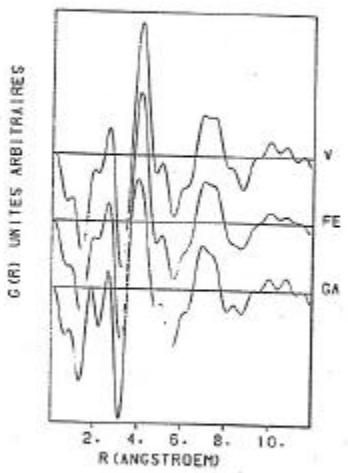


Figure 17 : : G(R) des verres "$Na_eCa_eM_9^{III}F_{42}$" pour M(Q) = 1 $M^{III} = V^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}.

Figure 19 : G(R) des verres "$Na_ePb_eM_9^{III}F_{42}$" pour M(Q) = 1. $M^{III} = V^{3+}$, Fe^{3+}, Ga^{3+}.

Les G(R) non corrigées de l'effet de troncature (M(Q) =1) ont été représentées figures 17 à 19, elles sont à interpréter avec prudence car perturbées par des oscillations parasites, cependant elles permettent de reconnaître dans les deux premiers pics les paires Mt-F à environ 1,9 Å et (M^{II}-F, Na-F, F-F) aux alentours de 2,6 Å. La distance Ga-F apparaît sensiblement plus courte que les distances Fe-F et V-F ; un décalage vers des distances plus faibles se manifeste également pour la position du pic à environ 4 Å pour les verres au gallium par rapport aux verres à base de Fe et V. Ce pic se déplace de 3,8 Å pour les verres au calcium jusqu'à 4,2 pour les verres au plomb, il n'est pas possible de l'attribuer uniquement à tel ou tel type de paires dans la mesure où il n'y a pas de large dominance de certains poids W_{ij} comme c'était le cas aux neutrons.

IV - LES VERRES "$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$"

M^{II} = Pb^{2+}, Ba^{2+} ; Mt^{II} = Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} ; Mt^{III} = V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}

Cette composition, située en général à la limite des domaines vitreux, se distingue largement de celle des deux autres séries de verres (tableau 8) par le rapport des concentrations de Mt et des autres cations. Les composés cristallisés de même formulation présentent l'occurence simultanée de liaisons entre octaèdres MtF_6 par sommets et par arêtes (tableau 9) ; le composé $BaMnGaF_7$ est à part dans la mesure où les manganèses présentent pour moitié une coordinence 8, les liaisons se font en partie par arêtes entre octaèdres GaF_6 et polyèdres MnF_8. Dans aucune de ces structures n'est rencontrée de liaison par arête entre deux octaèdres $Mt^{III}F_6$. Les résultats EXAFS sont en faveur d'une coordinence octaédrique majoritaire pour Mn^{2+}, ils semblaient mettre en évidence la possibilité de liaisons par arêtes dans certains cas (en particulier pour Ga-Ga dans "$PbCuGaF_7$" vitreux) ; l'étude magnétique aux neutrons de "$PbMnFeF_7$" était compatible avec des liaisons uniquement par sommets. La diffraction nucléaire des neutrons pouvait donc apporter des renseignements complémentaires.

Tableau 8 : Concentrations des métaux et du fluor dans les trois séries de verres.

	C_F	C_{Mt}	C_M	C_{Mt}/C_M
"$Na_6M_5^{II}Mt^{III}_9F_{43}$"	0,683	0,143	0,174	0,82
"$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$"	0,692	0,154	0,154	1,00
"$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$"	0,700	0,200	0,100	2,00

1 - Diffraction des neutrons

Sept verres ont été préparés pour M^{II} = Pb^{2+} et cinq pour M^{II} = Ba^{2+} (ces derniers posant plus de problèmes, en particulier les essais de trempe pour la composition $BaMnGaF_7$ conduisent à la variété cristallisée). Les fonctions [I(Q)-1] et G(R) sont représentées figures 20 à 23, classées selon une variation continue de $\overline{b}$(Mt), une évolution systématique de l'allure des fonctions est constatée. La valeur élevée de Qmax (22,9 $Å^{-1}$) permet une résolution satisfaisante des pics de G(R), on peut noter que les oscillations restent très sensibles sur [I(Q)-1] aux grandes valeurs de Q, elles s'affaiblissent cependant lorsque $\overline{b}$(Mt) diminue (elles sont vraisemblablement dominées par les paires Mt-F proches voisins dont la

distribution de distances reste peu étalée). Une comparaison des G(R) pour les deux séries de verres à couple $Mt^{II}Mt^{III}$ identique montre qu'elles sont assez voisines, une première interprétation des différents pics sera commune aux deux séries.

Tableau 9: Caractéristiques structurales comparées des composés cristallisés de formulation $BaMt^{II}Mt^{III}F_7$.

	Liaisons octaèdres			Distances Moyennes (Å)						ρ_o At.Å^{-3}
	Mt	Sommets	Arêtes	Mt-F	F-F Octaèdre	Mt-Mt Sommets	Mt-Mt Arêtes	Ba-F	BaMt	BaBa	
$BaMnFeF_7$ (26)	Mn	4Fe	1Mn	2,12	2,98	3,68	3,22	2,91	4,17	4,81	0,0735
	Fe	4Mn	Non	1,93	2,72						
$BaZnFeF_7$ (H.T.) (27)	Zn	3Fe	1Fe	2,05	2,87	3,55	3,18	2,90	4,17	4,77	0,0748
	Fe	3Zn	1Zn	1,95	2,75						
$BaCuFeF_7$ (28)	Cu	1Fe+2Cu	1Fe	2,11	2,82	3,57	3,18	2,89	4,15	4,75	0,0758
	Fe	1Cu+2Fe	1Cu	1,95	2,75						
$BaMnGaF_7$ (29)	Mn(6)	4Ga+2Mn(8)	Non	2,12	3,00	3,65					0,0743
	Mn(8)	2Ga+2Mn(6)	2Ga	2,31	3,05	3,74	3,42	2,89	4,12	4,77	
	Ga	2Mn(6)+1Mn(8)	1Mn(8)	1,88	2,66	3,69	3,42				

-Attribution des pics. Les tableaux 10 et 11 rassemblent les poids W_{ij} des 10 types de paires. Pour le couple MnV, les paires FF > FM^{II} > $Mt^{II}F$ dominent largement et la contribution $Mt^{II}F$ est négative. Il n'y a donc aucune ambiguité pour l'attribution du premier pic négatif à 2,1 Å ; les deux pics intenses à 2,7 et 5,2 Å sont vraisemblablement communs aux paires FF et FM^{II}.

Pour les couples $MnMt^{III}$ (Mt^{III} = Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}), le pic négatif est toujours sensible mais paraît se déplacer vers une distance plus élevée. La distance Mn-F EXAFS varie très peu pour tout ces verres, le déplacement observé ici est donc une conséquence du chevauchement avec le pic positif croissant de Cr à Fe à environ 1,9 Å ; ce pic ne peut correspondre qu'aux paires $Mt^{III}F$. Les pics à 2,7 et 5,2 Å restent présents; entre 3,5 et 4,5 Å des modifications apparaissent augmentant avec b(Mt^{III}) probablement associées aux paires Mt^{III}-F second voisins.

La variation d'allure des courbes devient très brutale lorsque Mt^{II} n'est plus le manganèse : le changement de signe de la contribution $Mt^{II}F$ en est principalement responsable, les pics $Mt^{II}F$ viennent alors s'ajouter aux pics $Mt^{III}F$; dans la zone de distances 3,5-4,5 Å doivent s'inscrire les premiers voisins MtM^{II} et MtMt, pour ce type de paires la variation de signe des contributions pour $Mt^{II} \neq Mn^{2+}$ va également dans le sens d'une variation brutale.

-Substitution isomorphe. Dans l'hypothèse de la substitution isomorphe entre Mt^{III}, les fonctions G(R) différence pour les couples $MnMt^{III}$ et MnV ont été déterminées. La figure 24 met en évidence une oscillation résiduelle à environ 2,5 Å pour Mt^{III} = Cr^{3+}, Ga^{3+} qui n'est pratiquement pas sensible pour Fe^{3+}. Cette oscillation correspond vraisemblablement à un désaccord entre les distances FF dans "$PbMnVF_7$ " et "$PbMn(Ga,Cr)F_7$" : le tableau 10 donne une idée de l'importance de ce désaccord, la distance moyenne FF pour un octaèdre FeF_6 dans $BaMnFeF_7$-C est 2,72 Å contre 2,66 Å pour un octaèdre GaF_6 dans $BaMnGaF_7$-C.

Tableau 10 : Poids $W_{ij} = 100.c_i.c_j.b_i.b_j / \langle b \rangle^2$ en % pour les verres "$PbMt^{II}Mt^{III}F_7$"

$PbMt^{II}Mt^{III}F_7$	W_{FF}	$2W_{FPb}$	W_{PbPb}	$2W_{Mt^{II}F}$	$2W_{Mt^{III}F}$	$2W_{Mt^{II}Pb}$	$2W_{Mt^{III}Pb}$	$2W_{Mt^{II}Mt^{III}}$	$W_{Mt^{III}Mt^{III}}$	$W_{Mt^{II}Mt^{II}}$
					Neutrons					
Mn V	77,80	36,99	4,40	-14,68	-1,50	-3,49	-0,36	0,14	0,01	0,69
Mn Cr	65,53	31,15	3,70	-12,36	12,05	-2,94	2,86	-1,13	0,55	0,58
Mn Ga	56,73	26,97	3,21	-10,70	20,91	-2,54	4,97	-1,97	1,93	0,51
Mn Fe	52,16	24,80	2,95	- 9,84	25,16	-2,34	5,98	-2,37	3,04	0,46
Zn Ga	40,80	19,39	2,31	11,72	15,04	2,79	3,57	2,16	1,39	0,84
Cu Ga	38,24	18,18	2,16	14,92	14,10	3,55	3,35	2,75	1,30	1,46
Cu Fe	35,68	16,96	2,02	13,93	17,21	3,31	4,09	3,36	2,08	1,36
					Rayons X	Q = 0 et Q = 7,8 A^{-1}				
Mn V	13,96	29,80	16,09	8,89	7,94	9,62	8,56	2,56	1,14	1,44
	4,85	23,52	29,64	5,16	5,03	13,29	12,76	2,87	1,37	1,51
Mn Cr	13,84	29,55	15,95	8,82	8,18	9,53	8,83	2,64	1,22	1,43
	4,82	23,39	29,47	5,13	5,09	13,22	13,01	2,94	1,44	1,50
Mn Ga	13,04	27,84	15,03	8,31	9,87	8,98	10,56	3,15	1,87	1,34
	4,51	21,89	27,59	4,81	6,32	12,37	15,47	3,41	2,22	1,40
Zn Ga	12,55	26,78	14,46	9,40	9,49	10,05	10,16	3,56	1,80	1,76
	4,35	21,08	26,56	5,57	6,09	13,63	14,90	3,91	2,14	1,79

Tableau 11 : Poids $W_{ij} = 100.c_i.c_j.b_i.b_j / \langle b \rangle^2$ en % pour les verres "$BaMt^{II}Mt^{III}F_7$"

$BaMt^{II}Mt^{III}F_7$	W_{FF}	$2W_{FBa}$	W_{BaBa}	$2W_{Mt^{II}F}$	$2W_{Mt^{III}F}$	$2W_{Mt^{II}Ba}$	$2W_{Mt^{III}Ba}$	$2W_{Mt^{II}Mt^{III}}$	$W_{Mt^{III}Mt^{III}}$	$W_{Mt^{II}Mt^{II}}$
					Neutrons					
Mn V	94,48	25,08	1,67	-17,82	-1,83	-2,37	-0,24	0,17	0,01	0,84
Mn Fe	61,07	16,21	1,08	-11,52	29,46	-1,53	3,91	-2,78	3,55	0,54
Zn Ga	46,87	12,44	0,83	13,46	17,28	1,79	2,29	2,48	1,59	0,97
Cu Ga	43,73	11,61	0,77	17,07	16,12	2,27	2,14	3,15	1,48	1,67
Cu Fe	40,62	10,78	0,72	15,86	19,59	2,10	2,60	3,82	2,36	1,55
					Rayons X	Q = 0 et Q = 7,8 A^{-1}				
Mn V	17,98	26,90	10,31	11,46	10,23	8,73	7,77	3,30	1,47	1,85
	7,30	22,86	19,74	7,77	7,56	13,38	12,74	4,32	2,07	2,27
Mn Fe	17,58	26,31	10,08	11,20	10,90	8,54	8,33	3,53	1,72	1,81
	7,21	22,59	19,50	7,67	7,58	13,21	13,26	4,49	2,26	2,24
Zn Ga	15,94	23,86	9,14	11,94	12,06	8,96	9,06	4,52	2,28	2,24
	6,41	20,15	17,35	8,22	8,98	13,07	14,29	5,77	3,19	2,64

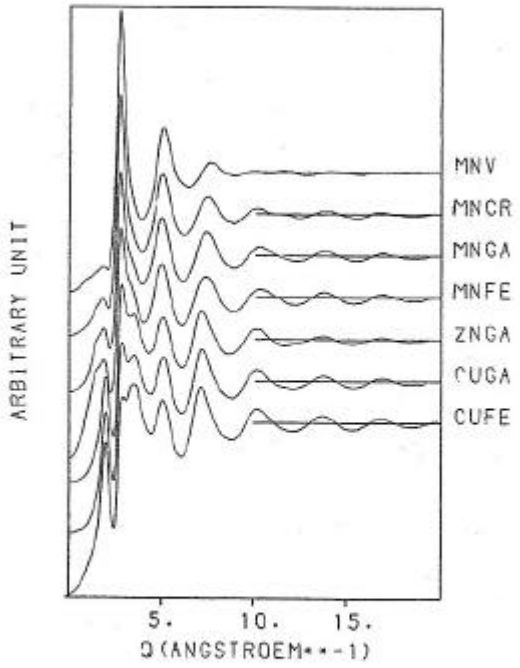


Figure 20 : Fonctions d'interférence S(Q)-1 (neutrons) des verres "$PbMt^{II}Mt^{III}F_7$".

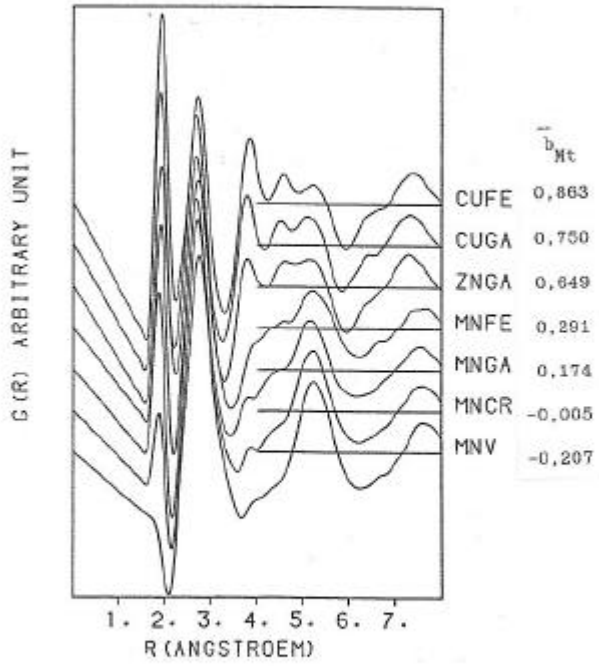


Figure 21 : G(R) correspondant à la figure 20.

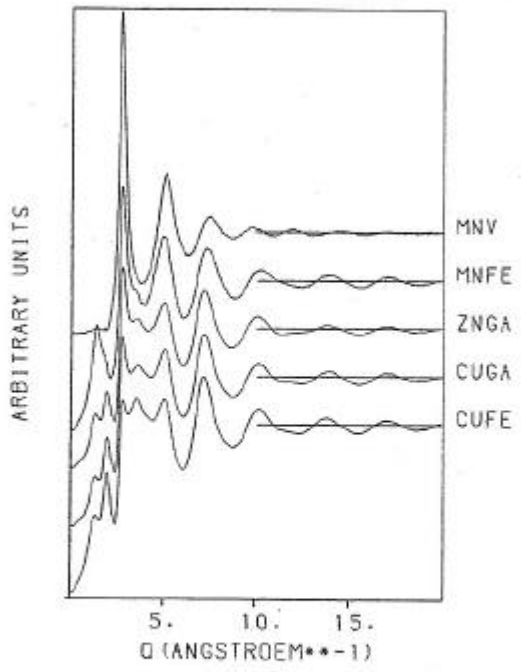


Figure 22 : Fonctions d'interférence S(Q)-1 (neutrons) des verres "$BaMt^{II}Mt^{III}F_7$".

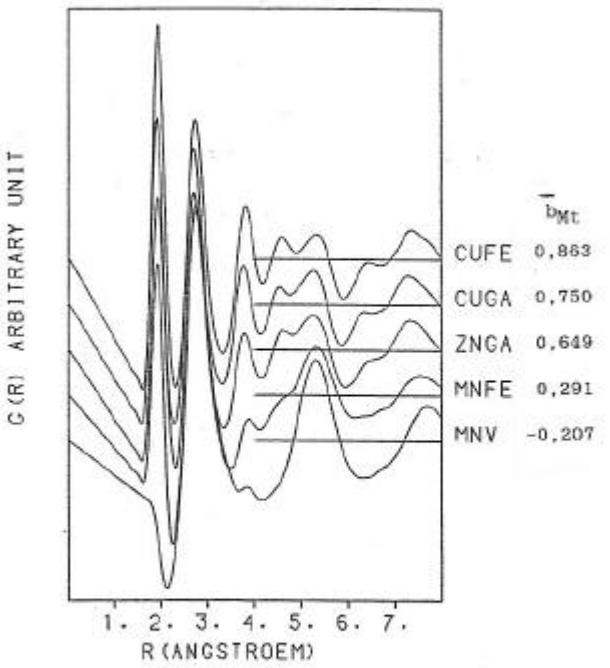


Figure 23 : G(R) correspondant à la figure 22.

Ce phénomène était moins sensible pour la différence "Pb_2MnGaF_7"-"Pb_2MnVF_7" (figure 4) en raison de la résolution nettement inférieure (Qmax = 9,1 $Å^{-1}$) mais probablement aussi du fait de la concentration en Mt plus faible. Les poids W_{ij} pour les différences MnFe-MnV sont rassemblés tableau 12 ; si les distances Fe-Fe et Mn-Fe sont du même ordre de grandeur, la résultante de ces contributions ne sera que faiblement positive et pratiquement indétectable, il n'est donc pas possible ici de conclure à la présence ou à l'absence de liaisons entre octaèdres MtF_6 par arêtes (conduisant à des distances Mt-Mt de l'ordre de 3 à 3,2 Å). Dans le domaine situé entre 3,5 et 5 Å s'étale un pic très large dont l'interprétation est compatible avec deux types de distances Fe-F (contribution largement dominante ≃ 80 %) tels qu'ils sont rencontrés pour des octaèdres liés par sommets avec tilting (Fe-F (Fe-F ∿ 3,90 et 4,45 Å dans FeF_3 rhomboédrique) mais aussi pour des octaèdres liés par arêtes. Une comparaison des G(R) différences pour M^{II} = Pb et M^{II} = Ba dans l'hypothèse d'une organisation structurale voisine conduit à localiser les paires Fe-M^{II} à une distance intermédiaire entre les deux distances Fe-F, soit à environ 4,1 Å. Ce schéma reste proche de l'organisation des composés $BaMt^{II}Mt^{III}F_7$ cristallisés.

Tableau 12 : Poids en % des contributions.

	$2W_{FeF}$	$2W_{FeM^{II}}$	W_{FeFe}	$2W_{FeMn}$
"$PbMnFeF_7$"	79,1	18,8	9,6	-7,5
"$BaMnFeF_7$"	86,3	11,4	10,4	-8,1

-Distances et coordinence. Le tableau 13 rassemble les distances Mt-F déterminées de deux façons : position du maximum de G(R) et valeur obtenue par décomposition des RDF en gaussiennes. Dans cette dernière méthode, l'affinement a été réalisé jusqu'à 2,8 Å (en incorporant le pic des paires FF et FM^{II} traité comme une seule gaussienne). Pour les couples CuFe, CuGa, ZnGa et MnV, la décomposition en deux gaussiennes pour les paires $Mt^{II}F$ et $Mt^{III}F$ est impossible sans contraintes pour les raisons suivantes: le poids de V est trop faible, l'écart entre les distances Zn-F et Ga-F (0,11 Å par EXAFS) est insuffisant compte tenu de la résolution, de même pour Cu-F comparé à Ga-F ou Fe-F (la décomposition reste impossible pour les RDF déterminées avec M(Q) = 1). Pour les couples MnFe, MnGa et MnCr, le système est très instable lorsque les coordinences de Mn et Mt^{III} ne sont pas liées. Malgré les reliabilités R toujours inférieures à 3 %, les distances et surtout les coordinences pour les couples $MnMt^{III}$ sont très imprécises. La coordinence moyenne des paires MtF pour les couples CuFe ou CuGa est a priori sous estimée dans la mesure où les distances longues Cu-F (qui atteignent 2,2 à 2,3 Å pour un octaèdre CuF_6 déformé par effet Jahn-Teller) ne sont pas prises en compte. La meilleure précision correspond probablement aux cas de "$PbZnGaF_7$" (N = 5,7) et "$BaZnGaF_7$" (N = 5,9) bien que des distances Zn-F longues restent possibles (2,21 Å dans HT-$BaZnFeF_7$). L'assimilation des pics des RDF à des gaussiennes, malgré une bonne résolution, n'apparaît donc pas comme un moyen très sûr de déterminer les distances et coordinences dans des verres à multicomposants.

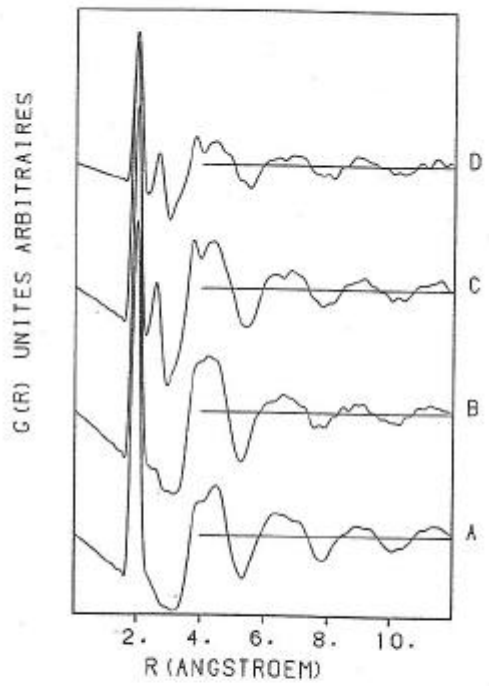


Figure 24 : Distributions atomiques G(R) différence $MnMt^{III}$-MnV : Mt^{III} = Fe (A) - verres au baryum - Fe (B), Ga (C), Cr (D) - cas des verres au plomb -.

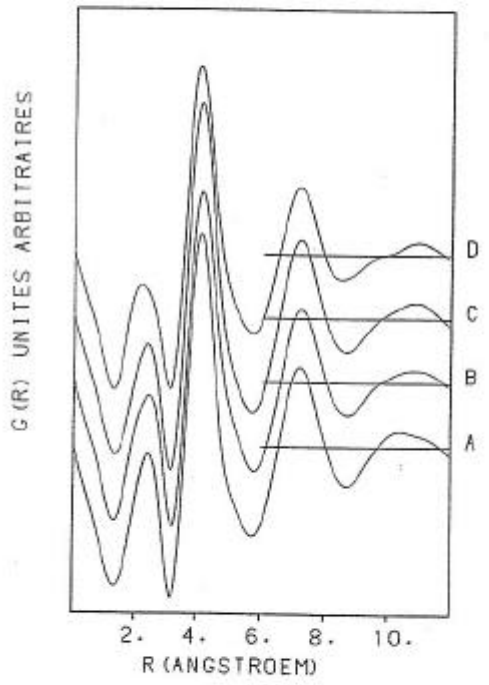


Figure 25 : Distributions atomiques G(R) (Rayons X) des verres "$PbMt^{II}Mt^{III}F_7$" pour $Mt^{II}Mt^{III}$ = MnV (A) ; MnCr (B) ; MnGa (C) ; ZnGa (D).

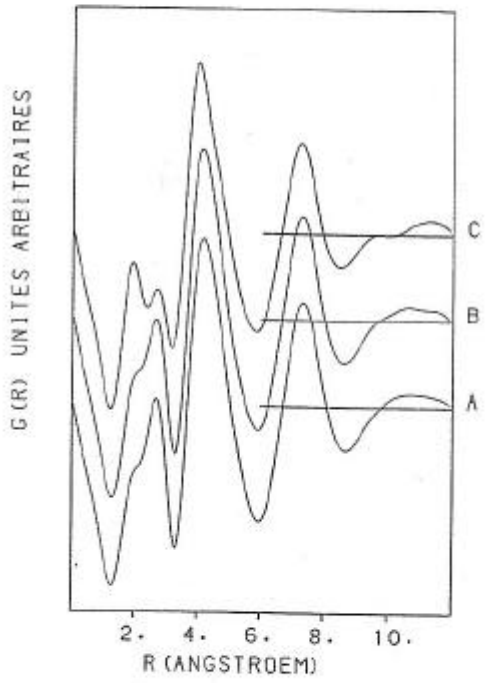


Figure 26 : Distributions atomiques G(R) (Rayons X) des verres "$BaMt^{II}Mt^{III}F_7$" pour $Mt^{II}Mt^{III}$ = MnV (A) ; MnFe (B) ; ZnGa (C).

Tableau 13 : Comparaison des distances Mt-F et coordinences de Mt obtenues par EXAFS et par diffraction de neutrons.
(FWHM = largeur à mi-hauteur du pic Mt-F)
* valeur fixée

	Paires MtF						Paires FF+FM		
	Distances moyennes (Å)			Coordinence		FWHM (Å)	Distance moyenne		Reliabilité (%)
	Mt EXAFS	G(R)	RDF	EXAFS	RDF	RDF	G(R)	RDF	RDF
"$PbMnVF_7$"	Mn 2,08	2,09	2,12	5,5	4,9	0,28	2,74	2,77	0,7
	V		1,96*						
"$PbMnCrF_7$"	Mn 2,09	2,14	2,10	6,2	7,3	0,35	2,70	2,74	2,7
	Cr	1,88	1,92			0,27			
"$PbMnGaF_7$"	Mn 2,09	2,16	2,12	6,6	6,8	0,35	2,68	2,72	1,1
	Ga 1,89	1,88	1,90	6,8		0,28			
"$PbMnFeF_7$"	Mn 2,10	2,20	2,08	5,8	7,2	0,33	2,72	2,76	1,3
	Fe 1,92	1,91	1,95	5,7		0,29			
"$PbZnGaF_7$"	Zn 2,01	1,92	1,94	5,6	5,7	0,32	2,68	2,72	1,6
	Ga 1,90			4,8					
"$PbCuGaF_7$"	Cu 1,90	1,90	1,92		5,2	0,30	2,67	2,71	1,9
	Ga 1,91			4,5					
"$PbCuFeF_7$"	Cu 1,91	1,93	1,94		5,3	0,29	2,70	2,77	2,2
	Fe 1,93			6,6					
"$BaMnVF_7$"	Mn 2,09	2,12	2,15	5,7	5,9	0,35	2,75	2,77	1,9
	V		1,96*						
"$BaMnFeF_7$"	Mn 2,09	2,23	2,12	6,1	6,6	0,50	2,75	2,77	1,2
	Fe 1,93	1,91	1,93	6,0		0,28			
"$BaZnGaF_7$"	Zn 1,97	1,92	1,95	4,9	5,9	0,33	2,71	2,74	2,4
	Ga								
"$BaCuGaF_7$"	Cu 1,90	1,90	1,92		5,4	0,31	2,70	2,74	3,0
	Ga 1,90			4,8					
"$BaCuFeF_7$"	Cu 1,91	1,93	1,95		5,7	0,31	2,73	2,77	3,0
	Fe 1,93			6,5					

2 - Diffraction des rayons X.

Les distributions atomiques G(R) de quelques verres des séries "$PbMt^{II}Mt^{III}F_7$" et "$BaMt^{II}Mt^{III}F_7$" sont représentées respectivement figures 25 et 26. Pour les associations PbMnGa, PbMnCr et PbMnV les distributions atomiques ne montrent que de faibles variations; il en est de même pour les associations BaMnV et BaMnFe. La séparation entre les deux premiers pics se chevauchant, que l'on peut attribuer aux paires MtF et PbF ou BaF, est plus nette dans le cas du baryum en dépit du facteur de diffusion plus élevé du plomb: les distances moyennes Ba-F sont supérieures aux distances Pb-F (de 0,1 à 0,2 Å en général dans les fluorures cristallisés). Le poids des

contributions MtF est le plus important pour le couple ZnGa, ceci est bien reflété par les G(R) des verres "$PbZnGaF_7$" et "$BaZnGaF_7$" si on les compare à celles des verres à base de $MnMt^{III}$; le fait que les distances Zn-F soient plus courtes (0,1 Å) que les distances Mn-F doit toutefois accentuer la séparation des deux premiers pics.

Pour les deux séries de verres, le pic le plus intense est situé à environ 4 Å. Dans les phases cristallisées $BaMt^{II}Mt^{III}F_7$ du tableau 9, cette valeur s'accorde bien avec les distances moyennes Ba-Mt (11 ou 12 voisins); la distance moyenne entre atomes de baryum les plus proches est de l'ordre de 4,8 Å et ne concerne que quatre voisins. Les distances Pb-Pb sont sans doute sensiblement plus courtes que les distances Ba-Ba; ce fait, associé aux différences de facteur de diffusion de Pb et Ba, peut expliquer la finesse du pic à 4 Å des verres au plomb comparée à celle du même pic des verres au baryum. La contribution des paires PbF ou BaF dans ce domaine ne permet pas d'être plus précis.

IV - CONCLUSION

La complexité des distributions atomiques qui illustrent abondamment ce chapitre est telle que, prises individuellement, très peu d'informations précises peuvent en être extraites. Le manque de résolution des mesures de diffraction X (Qmax = 7,8 $Å^{-1}$) ou de certaines des mesures en diffraction de neutrons (Qmax = 9,1 $Å^{-1}$) est évidemment un facteur défavorable. Les données neutrons relatives aux verres "$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$" (Qmax = 22,9 $Å^{-1}$), malgré une bonne résolution sont difficilement exploitables isolément.

Les résultats ont été interprétés selon l'hypothèse que, dans chacune des trois familles de verres, l'organisation structurale reste voisine pour une substitution entre Mt ou entre M^{II}. Une substitution isomorphe entre Fe^{3+} et V^{3+} a été postulée. Lorsque les distances Mt-F et le nombre de voisins F de Mt ont été obtenus de façon précise, les distances déterminées par EXAFS ont été confirmées ainsi que la coordinence octaèdrique. La distance moyenne entre métaux de transition dans la famille des verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$", obtenue par séparation des partielles en admettant un isomorphisme structural et une répartition statistique de Mt, concorde avec les distances déterminées en diffusion magnétique des neutrons.

Pour les trois familles de verres, les distributions G(R) obtenues en diffraction de neutrons lorsque Mt^{III} est le vanadium sont comparées figure 27. La somme des poids de contribution des paires F-F et F-M (M = Pb, Ba, Sr, Ca, Na) y est dans tous les cas supérieure à 98%, les quatre pics les plus intenses sont communs à tous les verres, ceci permet de suggérer que l'empilement des ions F^- et des gros cations s'effectue de la même manière en ménageant plus ou moins de sites octaèdriques. La figure 28 rassemble les fonctions de paires partielles mettant en jeu le fer, elles sont dominées par les paires Fe-F (>70%), des similitudes sont là aussi évidentes entre les trois familles de verres.

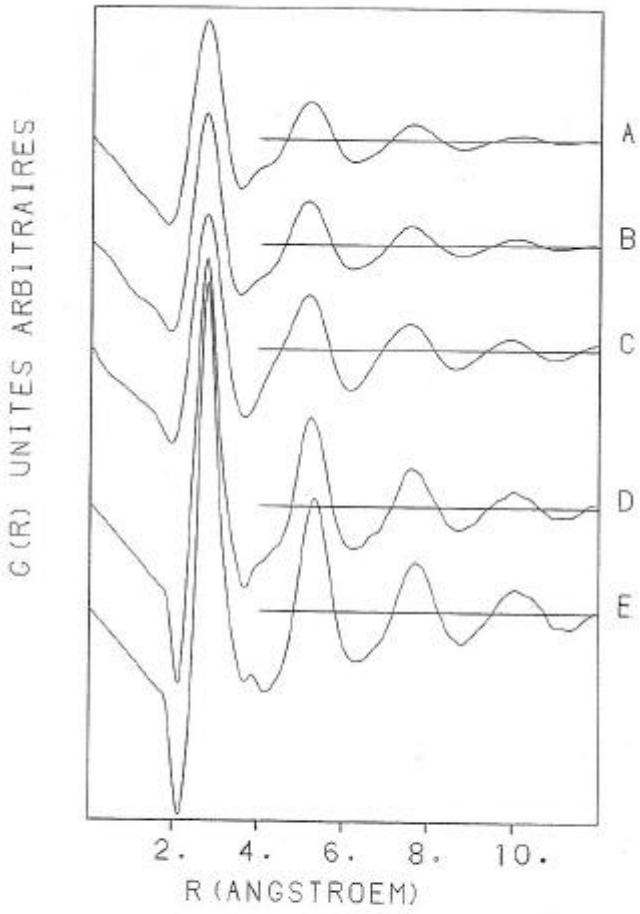


Figure 27 : G(R) (neutrons) des verres au vanadium. "$Na_6Ca_6V_7F_{43}$" (A) "$Na_6Sr_6V_7F_{43}$" (B), "Pb_6MnVF_7" (C) "$PbMnVF_7$" (D), "$BaMnVF_7$" (E).

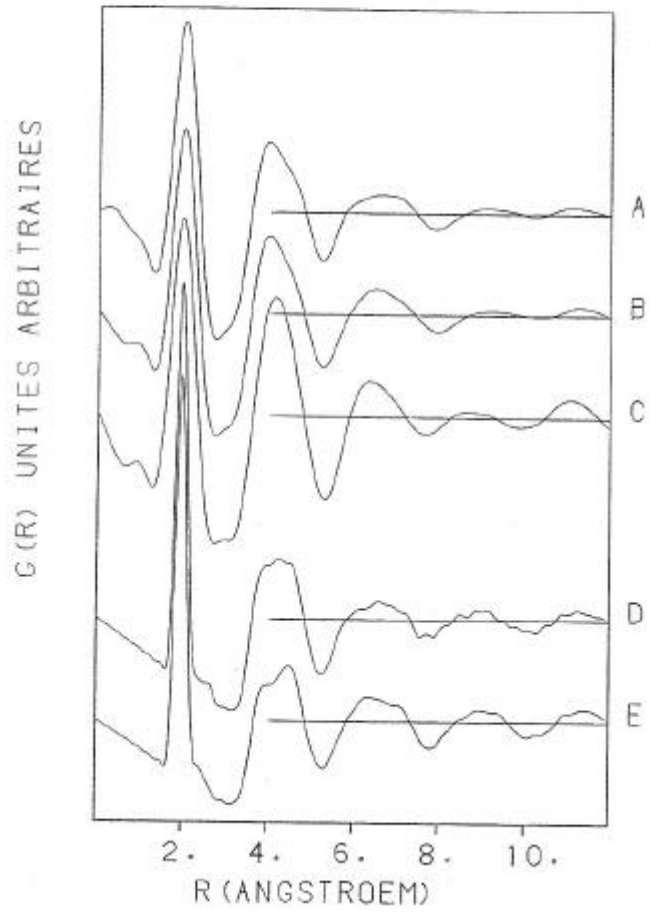


Figure 28 : G(R) partielles (neutrons) mettant en jeu le fer dans "$Na_6Ca_6Fe_7F_{43}$" (A), "$Na_6Sr_6Fe_7F_{43}$" (B), "Pb_6MnFeF_7" (C) "$PbMnFeF_7$" (D), "$BaMnFeF_7$" (E)

BIBLIOGRAPHIE

1 - P. DEBYE,
Ann. Physik 46, 809 (1915).

2 - A. GUINIER,
Théorie de la Cristallographie (Dunod, Paris 1976).

3 - B.E. WARREN,
X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, M.A. 1969).

4 - H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER,
X-Ray Diffraction Procedure, 2nd ed. (Wiley, New York 1976).

5 - R. KAPLOW, S.L. STRONG, B.L. AVERBACH,
Local Atomic Arrangement studied by X-ray Diffraction (J.B. COHEN, J.E. HILLIARD, Eds), Gordon and Breach, New York, 159 (1966).

6 - T.E. FABER, J.M. ZIMAN,
Phil. Mag. 11, 153 (1965).

7 - C.N.J. WAGNER,
J. of Non Cryst. Solids 31, 1 (1978).

8 - T. EGAMI,
J. Mater. Sci. 13, 6587 (1978).

9 - C.N.J. WAGNER,
Liquid Metals, Chemistry and Physics (BEER, S.Z., Ed.), Marcel Dekker, New York, 257 (1972).

10 - C.N.J. WAGNER, H. RUPPERSBERG,
Atomic Energy Review, sup. n°1, 101 (1981).

11 - J.F. SADOC, C.N.J. WAGNER,
Glassy Metals II (H. Beck, H.J. Güntherodt, Eds)
Spinger Verlag, 51 (1983).

12 - R.D. SHANNON,
Acta Cryst., A32, 751 (1976).

13 - J.P. MIRANDAY, C. JACOBONI et R. DE PAPE,
Rev. Chim. Minér., 16, 277 (1979).

14 - M. LEBLANC,
Thèse de Doctorat d'Etat, LE MANS (1984).

15 - G. COURBION,
Thèse de Doctorat d'Etat, LE MANS (1979).

16 - W.L.W. LUDEKENS, A.J.E. WELCH,
Acta Cryst. 5, 841 (1952).

17 - D. DUMORA, R. VON DER MUHLL et P. HAGENMULLER,
J. Solid State Chem. 3, 234 (1971).

18 - W.P. DAVEY,
Phys. Rev. 19, 248 (1922).

19 - H.G. VON SCHNERING, D. VU et K. PETERS,
Z.F. Kristallogr. 165, 309 (1983).

20 - F. THILO,
Z. Krist. 65, 720 (1927).

21 - H.G. VON SCHNERING, B. KOLLOCH et A. KOLODZIEJCZYK,
Angenv. Chem., 83, 440 (1971).

22 - R. VON DER MUHLL, F. DAUT et J. RAVEZ,
J. of Solid State Chem. 8, 206 (1973).

23 - I.I. YAMZIN, L.Z. NOZIK et N.V. BELOV,
Dokl. Akad. Nauk SSSR 138, 110 (1961).

24 - M. VLASSE, J.P. CHAMINADE, J.M. DANCE, M. SAUX et P. HAGENMULLER,
J. Solid State Chem., 41, 272 (1982).

25 - C. JACOBONI, A. LE BAIL, R. DE PAPE et J.P. RENARD,
Proc. 2nd European Conf. on Solid State Chem., Eindhoven (Netherlands)
(1982).

26 - H. VON HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUEL et A. de KOZAK,
J. Solid State Chem. 39, 345 (1981).

27 - H. VON HOLLER et D. BABEL,
Z. Anorg. Allg. Chem. 491, 137 (1982).

28 - J. RENAUDIN,
Thèse de Doctorat de 3ème cycle, LE MANS (1984).

29 - H. HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUEL et A. de KOZAK,
Revue Chimie Minér. 21, 358 (1984).

CHAPITRE IV

ANALYSE GLOBALE DES SPECTRES DE DIFFRACTION DE MATERIAUX MAL CRISTALLISES :

UN POINT DE DEPART POSSIBLE POUR LA SIMULATION STRUCTURALE DES AMORPHES

I - INTRODUCTION

Entre les matériaux à organisation structurale périodique et les verres existent des états intermédiaires dont la réponse aux phénomènes de diffraction s'intercale entre les pics de Dirac et les anneaux diffus. L'établissement de limites absolument tranchées entre divers états plus ou moins bien organisés de la matière est dès lors quelque peu arbitraire. Une méthode de simulation de la structure des verres sera développée et appliquée au chapitre V, elle résulte directement du procédé d'analyse globale des spectres de diffraction de matériaux mal cristallisés exposé ici.

L'analyse structurale des matériaux cristallisés pulvérulents est fréquemment réalisée par la méthode de Rietveld (1, 2). Cependant, lorsque la taille des cristallites et/ou les distorsions du réseau entraînent un élargissement des raies de diffraction, leur profil n'est pas correctement pris en compte par les diverses fonctions analytiques utilisées jusqu'à présent. Le profil gaussien particulièrement bien adapté au cas de la diffraction des neutrons (λ fixé) se révèle de plus en plus fréquemment inadéquat du fait de l'accroissement en résolution des diffractomètres récents. La diffraction des rayons X en dispersion angulaire, qui représente le plus large potentiel d'application de la méthode de Rietveld, s'est révélée être le cas le plus difficile pour le premier objectif qui consiste en la modélisation de l'élargissement d'origine instrumentale des réflexions. Des tests comparatifs de performance de fonctions diverses peuvent être trouvés dans la littérature récente (3-7). Leur conclusion est qu'un des impératifs actuels dans ce domaine est de trouver une meilleure représentation des profils de raies permettant la prise en compte des effets de taille et de distorsion du réseau des matériaux mal cristallisés. En 1983, De Keeijser, Mittemeijer et Rozendaal (8) ont proposé deux approches possibles pour l'analyse des effets de taille et distorsion en conjonction avec la méthode de Rietveld sur la base de fonctions analytiques du type Voigt et Pearson VII, mais aucune application n'a été présentée. Plus récemment (9), les effets de l'anisotropie de taille des cristallites d'un échantillon de $Ni(OD)_2$ ont pu être pris en compte par une modification de la loi de variation angulaire de largeur des profils (neutrons).

Dans le cas général où les effets de taille et de distorsion sont présents simultanément et anisotropes, la largeur du profil "vrai" f (caractéristique de l'échantillon) suit deux lois de variation différentes en fonction de 2θ (taille, distorsion) et dépend de plus de hkl ; la variation angulaire de largeur du profil instrumental g est encore différente de telle sorte qu'il apparaît impossible d'appliquer la méthode de Rietveld directement au profil expérimental h = f*g (où * symbolise le produit de convolution) excepté si g est inclus dans le calcul en tant que composante fixée, déterminé d'après un composé parfaitement cristallisé.

La méthode la plus complète d'extraction des paramètres de taille et de distorsion est fondée sur l'analyse de Fourier des profils de raies (10, 11) elle nécessite la connaissance d'au moins deux harmoniques résolues d'une même famille de plans réticulaires (elle est donc restée peu appliquée, d'autant plus que les informations sont limitées à la direction orthogonale à ces plans). Le produit de convolution étant remplacé par un simple produit dans l'espace de Fourier, la représentation la plus simple et la plus performante des profils h, f, g paraît donc devoir passer par l'utilisation des coefficients de Fourier. Mortier et Costenoble (12) ont montré que la séparation de pics se chevauchant peut être réalisée au moyen d'une représentation en série de Fourier, ce procédé n'a jamais été étendu à l'analyse des spectres entiers.

L'objet de ce chapitre est de démontrer que l'analyse de Fourier peut

être introduite dans la méthode de Rietveld dans le but de modéliser les profils g ou h permettant la détermination simultanée des paramètres structuraux habituels et de ceux caractérisant les effets de taille et de distorsion. Les applications sont principalement limitées au cas de la diffraction X en dispersion angulaire, on peut penser qu'une méthode donnant des résultats satisfaisants pour cette technique -la plus problématique actuellement pour la méthode de Rietveld- doit pouvoir être applicable à toute autre technique.

II - METHODES

Le premier problème à résoudre est la modélisation correcte des profils g. Une moyenne des facteurs de reliabilité sur le profil pondéré (Rwp), effectuée d'après des applications publiées de la méthode de Rietveld en diffraction X, est de l'ordre de 20 % (de 12 à 35 %), environ trois fois plus qu'en diffraction des neutrons. Deux cas sont à considérer : échantillon bien cristallisé où seul g sera pris en compte et échantillon mal cristallisé où c'est h = f*g qui sera modélisé mais avec la composante g fixée en admettant sa transférabilité.

1 - Matériaux bien cristallisés - Effet de taille négligeable

L'utilisation de fonctions analytiques pour la description du profil des raies relève d'une approche empirique pour une large part, le but recherché étant le meilleur accord possible entre les intensités expérimentales et calculées en limitant au maximum le nombre de paramètres non structuraux. Notre approche reste empirique, elle est fondée sur les considérations suivantes : la forme de g, qui est le résultat de la convolution entre diverses contributions évoluant différemment mais lentement en fonction de 2Θ, devait pouvoir être restituée par la convolution d'une fonction de profil constant (indépendant de 2Θ) par une fonction analytique dont la largeur serait modulée selon l'angle de diffraction. Le comportement général de la partie asymétrique de g est de diminuer en importance lorsque 2Θ augmente tandis que la partie symétrique s'élargit : il était donc souhaitable de prévoir un traitement séparé pour ces deux contributions.

Le bon choix pour la partie constante de g paraît évident dans ces conditions : il s'agira d'une réflexion expérimentale isolée $g(x)_{\Theta_o}$ localisée aux faibles angles afin d'inclure l'effet d'asymétrie (corrigée de la composante $K\alpha_2$ s'il y a lieu). Cette réflexion peut être définie dans un intervalle $-a/2 \leq x \leq a/2$ où x est un entier correspondant au nombre de pas de comptage par rapport à une origine fixée au maximum d'intensité. Les coefficients de Fourier représentant $g(x)_{\Theta_o}$ peuvent alors être définis par :

$$A_n = \sum_{x=-a/2}^{a/2} g(x)_{\Theta_o} \cos\frac{2\pi nx}{a} \quad , \qquad B_n = \sum_{x=-a/2}^{a/2} g(x)_{\Theta_o} \sin\frac{2\pi nx}{a} \quad . \qquad [1]$$

Dans leur procédé de séparation de pics se chevauchant, Mortier et Costenoble (12) utilisent les mêmes coefficients de Fourier pour décrire les profils en introduisant une modification de la longueur du pas de comptage pour tenir compte de la variation angulaire de largeur des raies. Sans cette modification du pas, un jeu de nouveaux coefficients de Fourier doit être

déterminé pour chaque angle de diffraction. Nous avons retenu indirectement cette alternative en représentant une réflexion quelconque à un angle Θ par :

$$g(x,\Theta) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[A_n . e^{-H^2_r(\Theta).|n|^{T_r}} . \cos \frac{2\pi n x}{a} + B_n . e^{-H^2_i(\Theta).|n|^{T_i}} . \sin \frac{2\pi n x}{a} \right] \qquad [2]$$

Les termes exponentiels permettent alors la modification des coefficients de Fourier A_n et B_n du profil de référence en fonction de l'angle de diffraction. Cette modification correspond dans l'espace des Θ à une convolution séparée des parties symétriques et asymétriques de $g(x)\Theta_o$ par des fonctions analytiques ajustables (Gaussienne pour T = 2, Cauchy pour T = 1, intermédiaire ou autre si T est affiné).

La variation angulaire de largeur de la partie analytique est prise en compte par les paramètres $H^2(\Theta)$ que nous avons définis par analogie avec l'expression classique de Caglioti, Paoletti et Ricci (13)($U tg^2\Theta + V tg\Theta + W$) :

$$H^2_r(\Theta) = U_r (tg^2\Theta - tg^2\Theta_o) + V_r (tg\Theta - tg\Theta_o) \qquad [3]$$

pour la partie réelle. Une expression analogue définit $H^2_i(\Theta)$ pour la partie imaginaire ; le terme constant W est dans notre cas inclus dans le profil de référence. Au total, il y a donc 6 paramètres de profil à affiner : U_r, V_r, T_r et U_i, V_i, T_i. Dans les applications, les paramètres de la partie imaginaire se sont révélés instables, la raison est l'extrême sensibilité de la partie asymétrique d'un profil à la position de l'origine x = 0. D'excellents résultats ont été obtenus en fixant $T_i = 0$, dans ce cas la forme de la partie asymétrique reste celle de $g(x)\Theta_o$, l'affinement de U_i et V_i conduisant à des valeurs telles que son amplitude décroît rapidement lorsque Θ augmente.

2 - Matériaux mal cristallisés

Nous utiliserons le formalisme de Warren (10, 11) en considérant une réflexion 001 dans un système d'axes orthorhombique (un traitement général conduit au même résultat). La forme du profil vrai f, élargi simultanément par les effets de taille et de distorsion, est décrite par une série de Fourier en cosinus :

$$f(h_3 - l) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} A^s_n . A^d_n \cos [2\pi n (h_3 - l)] \qquad [4]$$

Nous nous plaçons d'emblée dans le cas simplifié où la distribution des distorsions est de type symétrique autour des positions idéales du réseau (dans le cas contraire, des termes en sinus interviennent). h_3 est la variable réciproque ($h_3 = 2a_3 \sin\Theta/\lambda$) et a_3 la distance entre plans (001). A^s_n et A^d_n sont respectivement les coefficients de taille et de distorsion qui peuvent s'écrire (10, 11) :

$$A^s_n = \frac{1}{N_3} \sum_{j=|n|}^{\infty} (j - |n|)\, P(j) \qquad [5]$$

$$A_n^d = \exp(-2\pi^2 l^2 \langle Z^2_n \rangle) \qquad [6]$$

L'expression de A_n^d correspond au choix arbitraire d'une distribution de distorsions Gaussienne. N_3 est le nombre moyen de mailles par colonnes de mailles considérées dans la direction orthogonale aux plans diffractants. P(j) représente la fraction des colonnes de longueur $j.a_3$ et $a_3.Z_n$ est l'écart de distance par rapport à la distance idéale entre mailles séparées par n mailles.

L'introduction du produit $A_n^s A_n^d$ dans l'équation [2] donne l'expression du profil expérimental h=f*g, cependant cette forme n'est pas directement exploitable de façon simple. En effet, à chaque famille de plans diffractants est associé un jeu de coefficients A_n^s et A_n^d différents excepté si les effets de taille et de distorsion sont isotropes. Par ailleurs, la série de Fourier [4] correspond à un pas constant en $\sin\theta/\lambda$ tandis que l'expression [2] est en θ. Quelques approximations sont donc nécessaires pour une résolution satisfaisante de ces problèmes, sans perdre de vue que le nombre de paramètres doit rester dans des limites raisonnables.

Diverses approximations sont utilisées dans les méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction (voir un article de Adler et Houska (14) en particulier) ; elles constituent le fondement des procédés "Single line" de séparation des effets de taille et de distorsion. On comprend que cette séparation à partir d'une seule réflexion n'est pas possible à moins d'admettre qu'à chacun des deux effets est associé une contribution spécifique au profil de la raie (pour une compilation de ces méthodes, voir Delhez, De Keijser et Mittemeijer (15)). Le seul moyen est de se fixer une distribution de taille P(n) et une loi de variation de la distorsion avec la distance telle que $\langle Z^2_n \rangle = |n|^K \langle Z^2_1 \rangle$ où K est choisi généralement entre 0 et 2. Nous avons retenu cette dernière expression pour l'effet de distorsion avec la possibilité d'affiner K ; de cette façon le profil de f peut évoluer entre les types Gaussienne (K=2), Cauchy (K=1), intermédiaire ou autre. Il est assez généralement admis que les courbes de Cauchy représentent la meilleure approximation pour un profil élargi par effet de taille, une telle forme correspond à une distribution de taille de type exponentielle :

$$P(n) = \gamma^2 \exp(-\gamma|n|) \quad ; \quad A_n^s = \exp(-\gamma|n|) \quad ; \quad \gamma = 1/N_3.$$

Ce choix est particulièrement arbitraire, cependant on doit considérer ici un point essentiel : dans une méthode de traitement global d'un spectre, les effets de taille et de distorsion ne vont pas être séparés seulement sur la base des hypothèses précédentes comme c'est le cas des méthodes Single-line. En effet, le fait que l'élargissement dû aux distorsions évolue en fonction de l^2 alors que celui associé à l'effet de taille en est indépendant devra être respecté, la différence est donc notable.

Il reste à introduire la possibilité de tenir compte d'une éventuelle anisotropie. A chaque famille de plans diffractants doit pouvoir être associé un jeu de trois paramètres $\langle Z^2_1 \rangle$, K et N_3. De cette façon, on aboutit à un nombre de paramètres trop important et à une incertitude pour la séparation des deux effets lorsque le spectre ne comporte pas d'harmoniques pour certaines familles de réflexions. Il apparaît donc nécessaire d'introduire des hypothèses simplificatrices et en particulier la notion d'un domaine de cohérence moyen dont la forme sera déterminée par les dimensions moyennes N_3 dans toutes les directions. Le moyen le plus simple pour décrire ce domaine consiste à approximer sa forme par un ellipsoïde. La variation de la dimension moyenne N_3 en fonction de hkl peut alors être modélisée au moyen des coefficients d'un tenseur symétrique d'ordre 2 par l'expression donnant la distance de l'origine à la surface de l'ellipsoïde. Une telle procédure est applicable à $\langle Z^2_1 \rangle$(hkl) et pourrait l'être au

paramètre K ; dans un premier temps nous admettrons que la loi de variation de la distorsion avec la distance est indépendante de l'orientation. Avec ce système de contraintes, la forme des profils f est reconstituée au moyen d'un nombre très raisonnable de paramètres : 6 pour $N_3(hkl)$, 6 pour $\langle Z^2_1\rangle(hkl)$ et 1 pour K dans le cas général. Le nombre total peut éventuellement être réduit si des relations entre la texture et la symétrie sont assumées. (dans le cas contraire se pose le problème de la multiplicité des réflexions : si deux réflexions équivalentes conservent la même intensité, leur élargissement n'est pas nécessairement identique).

Sur le plan pratique, l'analyse de Fourier des profils de raies est réalisée au moyen de variables fictives h'_3, l', $\langle d'\rangle$ définies par (11) :

$$h'_3 - l' = 2\langle d'\rangle (\sin\Theta - \sin\Theta_{hKL}) / \lambda$$

$$\langle d'\rangle = \lambda/2 (\sin\Theta_2 - \sin\Theta_1) = 1/\Delta s$$

pour une réflexion dans l'intervalle $[\Theta_1, \Theta_2]$. Ceci conduit à des variables fictives N'_3 et $\langle Z'^2_1\rangle$ relatives à la distance $\langle d'\rangle$ indépendante de hkl si toutes les réflexions sont définies à Δs constant. $N'_3(hkl)$ peut s'écrire :

$$N'_3(hkl) = 1/ [d^2_{hKL} (h^2S_{11} + k^2S_{22} + l^2S_{33} + 2hkS_{12} + 2hlS_{13} + 2klS_{23}]^{1/2}, \qquad [7]$$

où S_{ij} sont les coefficients du tenseur d'ordre 2. Une expression analogue est établie pour $\langle Z'^2_1\rangle(hkl)$ en remplaçant S_{ij} par D_{ij}. Si les réflexions sont définies dans un intervalle constant $\Delta\Theta$ comme pour g dans l'équation 2, Δs est alors variable. Pour rétablir la nécessaire constance de $\langle d'\rangle$, l'approximation suivante peut être utilisée :

$$\langle d'\rangle = \lambda/4 \sin(\Delta\Theta/2)$$

$$\simeq \lambda \cos\Theta_{hKL}/2 (\sin\Theta_{2,hKL} - \sin\Theta_{1,hKL}),$$

où $\Theta_2 - \Theta_1 = \Delta\Theta$. Le nombre n des coefficients de Fourier A^s_n et A^d_n doit donc être changé en $n/\cos\Theta_{hKL}$ afin d'être compatible avec la définition des coefficients de Fourier de g. L'expression finale de la forme de h = f*g est alors :

$$h(x, \Theta_{hKL}) = \frac{1}{a} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{|n|}{N'_3(hkl)\cos\Theta_{hKL}}\right) x$$

$$\exp\left[-2\pi^2 \left(\frac{2\langle d'\rangle \sin\Theta_{hKL}}{\lambda}\right)^2 . \langle Z'^2_1\rangle(hkl) . \left(\frac{|n|}{\cos\Theta_{hKL}}\right)^K\right] x$$

$$\left[A_n \, e^{-H_r^2(\Theta_{hKL})|n|^{T_r}} \cos\frac{2\pi nx}{a} + B_n \, e^{-H_i^2(\Theta_{hKL})|n|^{T_i}} \sin\frac{2\pi nx}{a}\right]. \qquad [8]$$

Dans cette formule, les termes correspondant à g (A_n, B_n, $H_{r,i}$ et $T_{r,i}$) sont introduits comme paramètres non affinés. Une approximation est implicite ici : $(h'_3 - l')/\Delta s \simeq x/a$ qui évite l'interpolation des données selon un pas constant en $(\sin\Theta)/\lambda$; la validité de cette approximation décroît lorsque Θ augmente, l'expression [8] est applicable pour $\Theta < 60°$ environ.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

Les mesures ont été effectuées par comptage pas à pas au moyen d'un diffractomètre automatique θ-2θ Siemens D501 (radiation CuKα - monochromateur arrière graphite - 28 mA, 37 KV). Quatre échantillons "bien cristallisés" ont été choisis : $LiTaO_3$, ZnO, NiF_2 et W ; les trois derniers ont été soumis à un broyage intense afin d'introduire des défauts de cristallisation. Enfin, un hydroxyde de nickel très finement divisé a été préparé par précipitation à partir d'une solution d'hydroxynitrate au moyen de NaOH. Le procédé d'analyse de Fourier des profils a été introduit dans le programme de la version "Multipattern" de la méthode de Rietveld (16). Les calculs ont été réalisés au moyen d'un microordinateur Digital PDP 11-23/256 Ko (système RT11XM). Les temps de calcul sont multipliés par 3 à 15 par rapport à la version originale opérant avec des gaussiennes, dépendant du nombre des coefficients de Fourier nécessaires (de 20 à 100).

La détermination du fond continu est un problème majeur lorsque l'élargissement des réflexions est très important. Nous avons admis la transférabilité du fond continu des échantillons bien cristallisés aux échantillons imparfaits après mise à l'échelle aux faibles angles de diffraction. Pour $Ni(OH)_2$ nous avons utilisé le fond continu ainsi que le profil de référence g de NiF_2. Pour tous les échantillons, les phénomènes d'absorption ont été considérés comme négligeables. L'élimination de la composante α_2 du profil de référence $g(x)_{\alpha 0}$ a été effectuée par la méthode de Rachinger.

Les définitions des facteurs de reliabilité sont celles communément employées dans les affinements par la méthode de Rietveld :

$$R_{wp\ (\text{profil pondéré})} = \left[\frac{\Sigma\, w_i\, [y_i(obs) - (1/c\ y_i(calc)]^2}{\Sigma\, w_i\, [y_i(obs)]^2} \right]^{1/2}$$

$$R_{p\ (\text{profil})} = \left[\frac{\Sigma\, |y_i(obs) - (1/c\ y_i(calc)|}{\Sigma\, y_i(obs)} \right]$$

$$R_{i\ (\text{intensités intégrées})} = \left[\frac{\Sigma\, |I_j(\text{"obs"}) - I_j\ (calc)|}{\Sigma\, I_j(\text{"obs"})} \right]$$

$$R_{e\ (\text{espéré})} = \left[\frac{N - P + C}{\Sigma\, w_i\, [y_i(obs)]^2} \right]^{1/2}$$

IV - RESULTATS

$LiTaO_3$

Ce composé a été choisi dans l'objectif d'une comparaison avec les résultats d'une étude récente (17) réalisée selon un montage en transmission et densitométrie de film. Nous obtenons des reliabilités très largement inférieures (tableau 1) ; il faut cependant noter la très mauvaise statistique des données du travail antérieur (R_e = 21,8 %). En fait, l'échantillon que nous avons analysé ne peut pas être considéré comme réellement bien cristallisé. Les pics sont en effet relativement larges, de

Tableau 1 : $LiTaO_3$

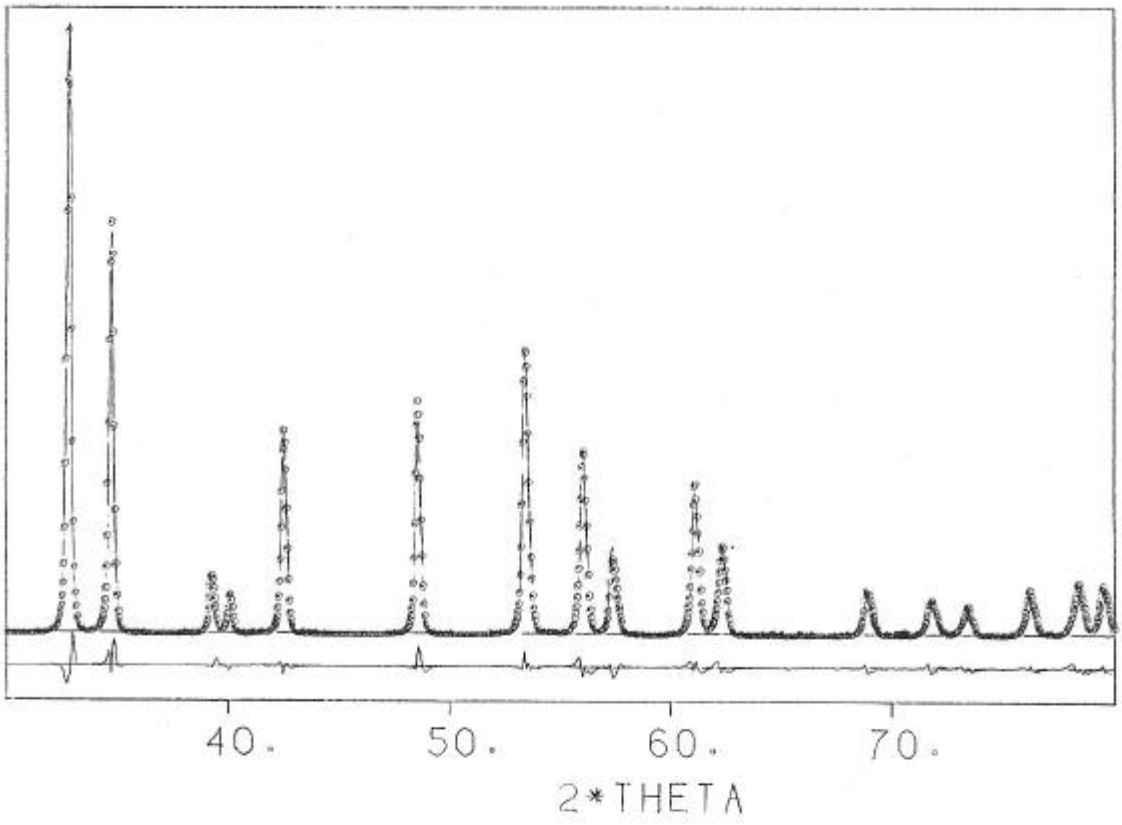
La correction d'agitation thermique pour une réflexion hkl est définie par $\exp(-[\beta_{11}h^2+\beta_{22}k^2+\beta_{33}l^2+2\beta_{12}hk+2\beta_{13}hl+2\beta_{23}kl])$ ou $\exp(-B[\sin\theta/\lambda]^2)$

		Présente étude	D'après (17) (poudre)	D'après (18) (monocristal)
Ta (0,0,0)	β_{11}	0,00580(21)	0,0051(4)	0,00525(20)
	β_{33}	0,00034(3)	0,0038(5)	0,00366(18)
O	x	0,0441(19)	0,0582(46)	0,0534(28)
	y	0,3334(37)	0,3594(75)	0,3396(31)
	z	0,0717(9)	0,0736(23)	0,0695(5)
	B	3,32(14)	0,5 **	*
Li (0,0,z)	z	0,2746(15)	0,2652(71)	0,2821(29)
	B	1,66(37)	2,0 **	*
Paramètres de maille	a	5,1577(1)	5,15428 **	5,15359(1)
	c	13,7547(2)	13,78351 **	13,78070(1)
Paramètres de profil		U_r = 0,071(4) V_r = 0,054(6) T_r = 1,36(2) U_i =-1,1(2) V_i = 4,3(2) T_i = 0 **	U = 0,0332(7) V = 0,0600(7)	
Décalage de zéro		-0,0128(4)°	0,234(19)°	
Pas de comptage		0,04°	0,05010(1)°	
Intervalle 2θ		CuKα 10-143°	CuKβ 5-150°	MoKα 0-93°
Reliabilités (%)			A++ B++	
Rwp		7,7	21,6 16,1	Rw(F) = 5,2
R_p		8,2	18,7 12,0	R(F) = 4
R_i		3,6	8,6 5,6	
R_e		4,1	21,8 15,4	

* L'affinement des β anisotropes conduit à des valeurs négatives

** Valeur fixée

++ A:données complètes. B: limitées à 2θ<89°



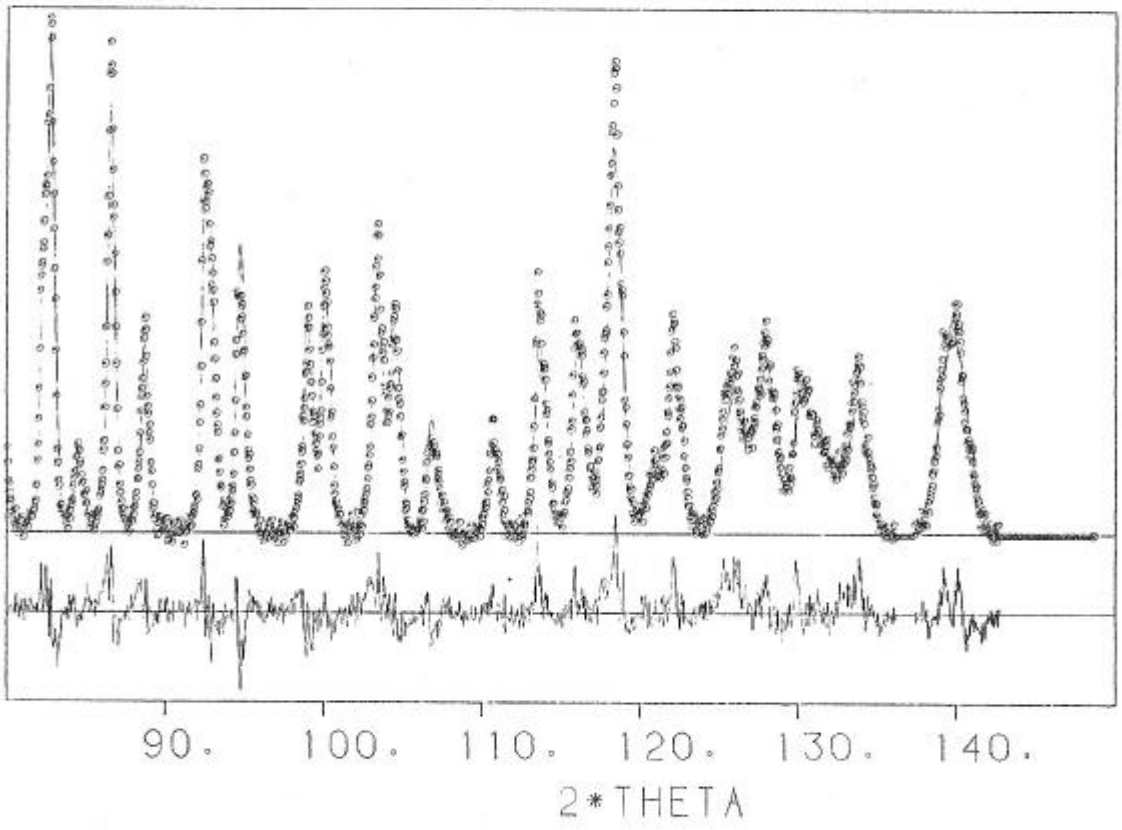


Figure 1 : Spectre observé (°°°), calculé (——) et spectre différence pour $LiTaO_3$

telle sorte que la composante α_2 n'apparaît pas clairement séparée sur la figure 1. Les paramètres de maille diffèrent de ceux de l'étude sur monocristal (18) ; pour ce type de composé, une non-stoechiométrie et des variations de concentration sont possibles. En présence d'atomes lourds, des difficultés sont fréquemment rencontrées pour obtenir des valeurs d'agitation thermique significatives des éléments légers (que ce soit par la méthode des poudres ou sur monocristal). Cependant, il a été trouvé possible d'affiner les B isotropes du lithium et de l'oxygène ; il est clair que les agitations thermiques dépendent fortement de l'estimation du fond continu aux grands angles et dans un tel cas (raies larges) une surestimation du fond est probable. Bien que satisfaisant sur le plan des reliabilités, il aurait été souhaitable de traiter ce cas comme ceux des matériaux imparfaitement cristallisés suivants.

ZnO

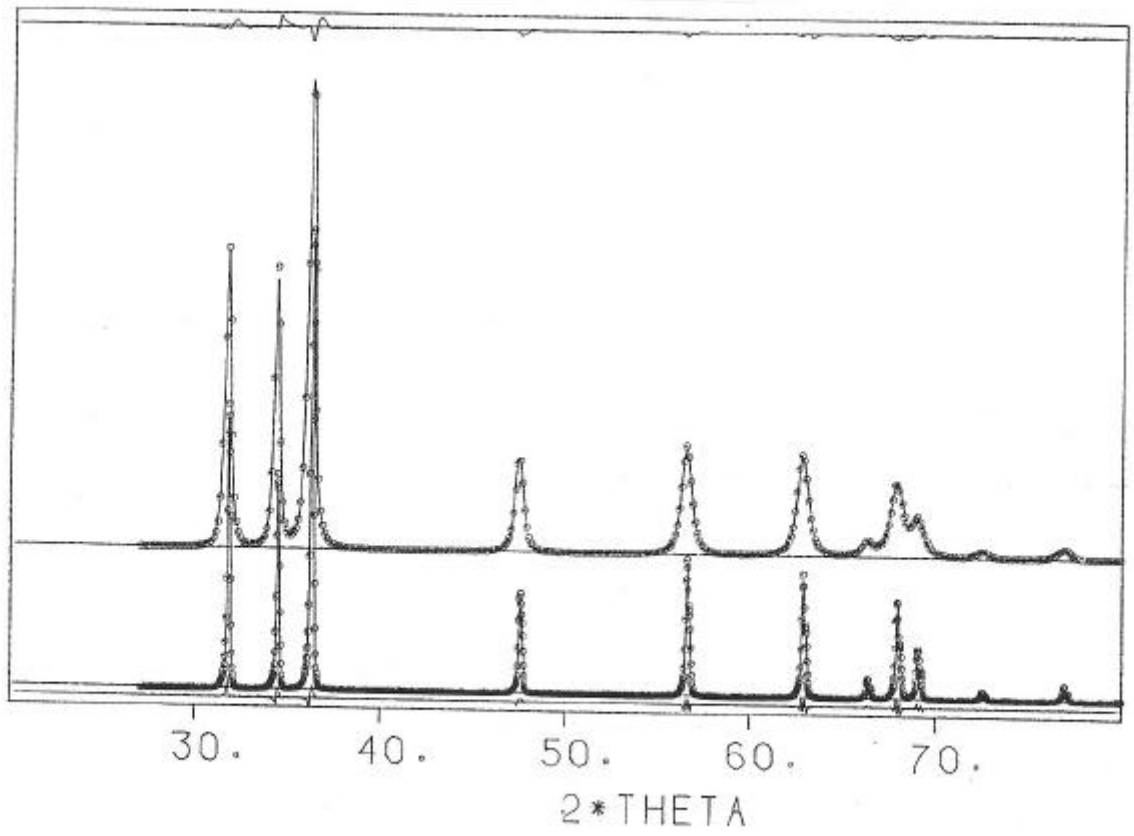
Les paramètres affinés pour deux échantillons très largement différents sur le plan de la perfection cristalline apparaissent tableau 2. Les spectres sont représentés figure 2. Une comparaison des reliabilités avec celles d'une étude antérieure (7) est nettement en faveur de notre méthode

Tableau 2 : ZnO

	Présente étude		Etude antérieure*
	Bien cristallisé	imparfait	
Zn	β_{11} = 0,0186(4) β_{33} = 0,0057(2)	B = 0,49(1)	B = 1,19(1)
O z	0,8821(5)	0,8825(7)	0,8822(4)
	β_{11} = 0,0080(26) β_{33} = 0,0054(9)	B = 1,04(1)	B = 1,00(7)
N	0,993(7)	1,04(1)	1,08(1)
Paramètres de maille a	3,2498(1)	3,2498(1)	3,24927(3)
c	5,2062(1)	5,2062(1)	5,2056(1)
Paramètres de profil	U_r = 0,0018(7) V_r = 0,057(2) T_r = 0,94(1) U_i = 0,20(4) V_i = -,05(1) T_i = 0, **	S_{11} = 5,5(3)++ S_{33} = 0,15(4)++ D_{11} = 45,(2) D_{33} = 10,9(7) K = 1,399(9) <d'>= 5,89 Å	U = 0,001(2) V = 0,011(2) W = 0,0042(5) forme 0,58(1) Asymétrie 1,8(3)
Décalage de zéro	-0,0239(4)°	-0,0933(2)°	0,115(1)°
Intervalle 2θ	10-146°	10-146°	10-110°
Reliabilités (%)			
Rwp	7,60	6,08 [7,12]	19,39
R_p	6,16	5,08 [5,79] #	-
R_i	2,16	1,66 [1,84]	2,33
R_e	3,23	2,31 [2,31]	-

* D'après Young et Wiles (7)-CuKα ++ x 10^4

\# avec effet de taille et distorsion isotrope ** valeur fixée



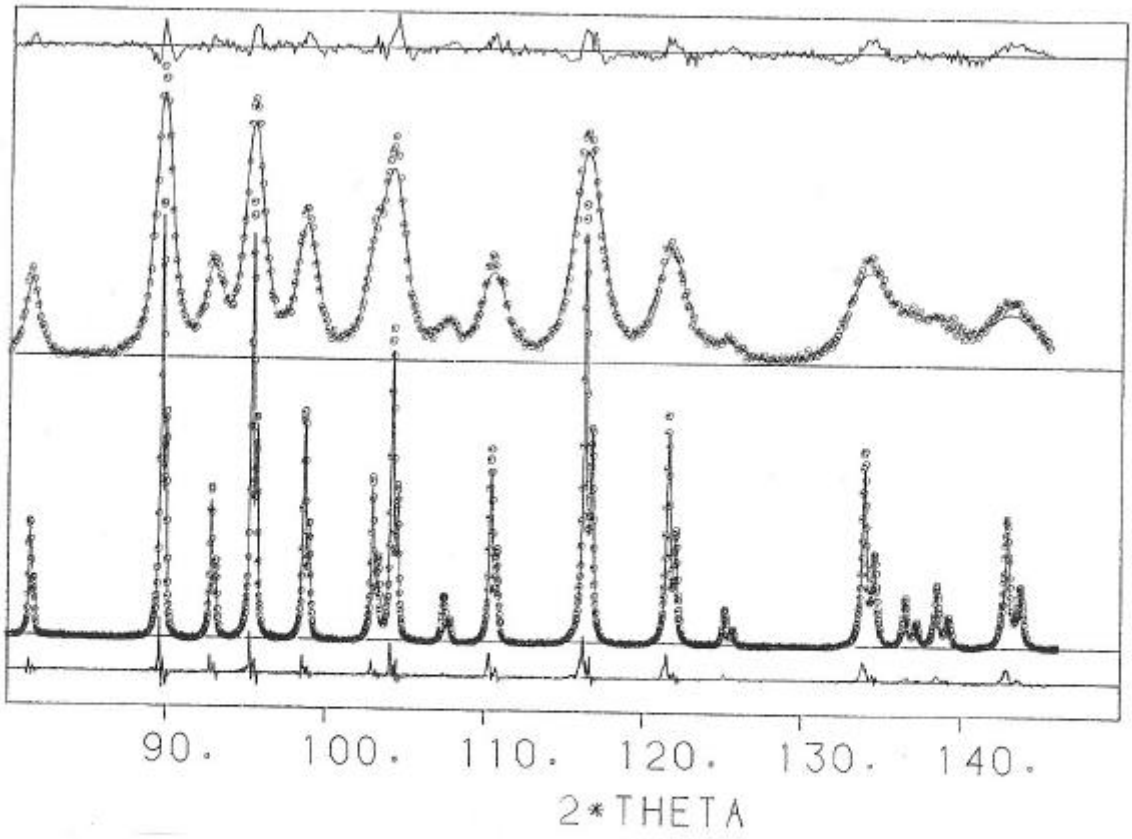


Figure 2 : Spectres observés (°°°), calculés (——) et spectres différence pour ZnO bien cristallisé (zone inférieure des deux parties de la figure) et ZnO déformé par broyage (zone supérieure).

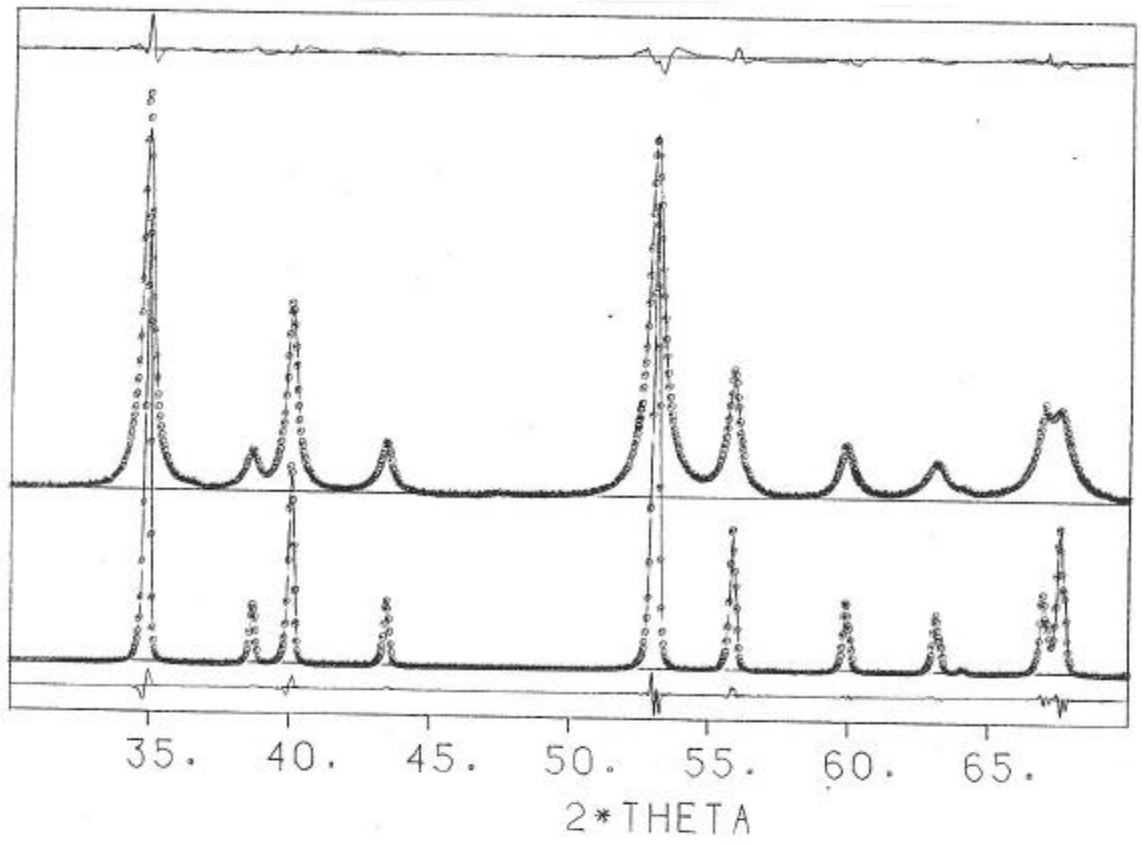
pour ce qui concerne le profil. Pour l'échantillon imparfait, le domaine moyen de cohérence et la distorsion on été décrits par un ellipsoïde de révolution selon l'axe c. Un essai d'affinement en taille et distorsion isotropes conduit à des reliabilités significativement supérieures bien que la distorsion soit trouvée quasiment isotrope dans le résultat final (tableau 3). On doit noter toutefois que la déviation standard pour la dimension moyenne selon l'axe c est importante. L'anisotropie de taille est analogue à celle observée récemment pour ZnO obtenu par décomposition thermique d'un hydroxynitrate de zinc (19) ; les domaines sont décrits comme des cylindres de diamètre et hauteur moyens de l'ordre de 110 Å et 240 Å respectivement. Les cristallites croissent de façon homothétique durant le recuit (20). Il peut être suggéré que cette forme de cristallites est caractéristique de ZnO en relation avec sa structure.

Tableau 3 :
Dimensions moyennes M (Å) et racine carrée de la distorsion moyenne extrapolée à l'origine ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}.10^3$) pour quelques directions caractéristiques. ($\langle \varepsilon^2_n \rangle = \langle Z^2_n \rangle / n^2$).

		001	h00	hh0	h0h
ZnO (K=1,40)	M	917(250)	282(15)	282(15)	316(20)
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	9,61(60)	8,81(48)	8,81(48)	8,89(50)
NiF_2 (K=0,81)	M	132(13)	85(4)	171(8)	111(8)
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	15,8(14)	22,0(26)	17,4(21)	16,9(18)
W (K=1,40)	M	-	910(56)		-
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	-	4,88(16)		-
$Ni(OH)_2$ (K=0,37)	M	34(1)	168(10)	168(10)	64(3)
	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$	29,7(74)	27,4(48)	27,4(48)	27,8(50)

NiF_2

Dans ce cas, les résultats de l'affinement sur poudre sont peut être plus précis que ceux de l'étude sur monocristal qui correspond à un ré-affinement d'anciennes données avec seulement F_{hk0} (21, 22). Les reliabilités Rwp et R_p sont cette fois encore remarquablement peu élevées pour une étude en diffraction X (tableau 4). Dans le cas de l'échantillon imparfait, dont les raies sont considérablement élargies (figure 3), les paramètres de maille et de position restent identiques à ceux du composé bien cristallisé, comme c'était le cas pour ZnO. Ceci est compatible avec l'hypothèse d'une distribution de distorsion symétrique. Le comportement de ce matériau vis à vis du broyage se distingue cependant de celui de ZnO : les effets de taille et de distorsion sont trouvés tous les deux anisotropes. La déformation la plus importante se situe dans la même orientation que la taille la plus faible. Ceci serait en accord avec une interprétation des domaines homogènes de diffraction cohérente comme correspondant aux séparations moyennes entre dislocations ou autre défaut (11).



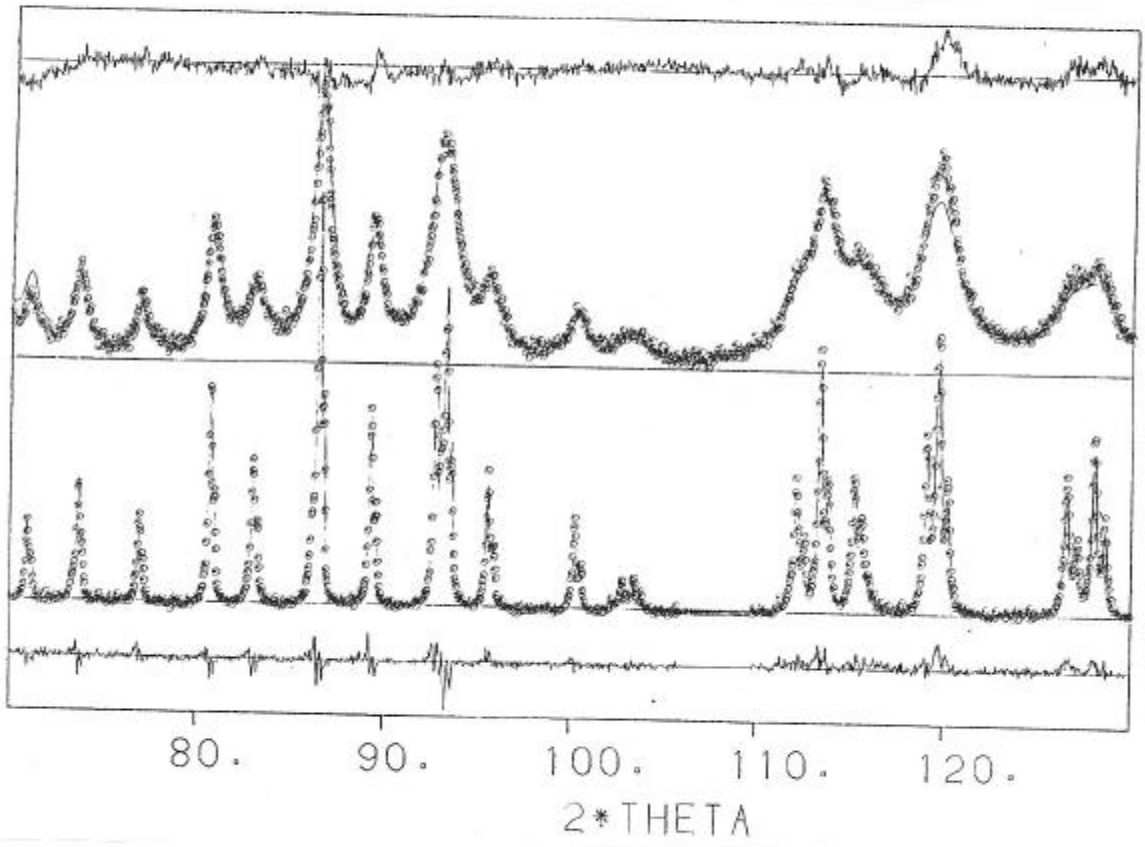


Figure 3 : Spectres observés (ooo), calculés (——) et spectres différence pour NiF_2 bien cristallisé et NiF_2 déformé par broyage.

Tableau 4 : NiF_2

		Présente étude bien cristallisé	Présente étude Imparfait	D'après (22) (monocristal)
Ni (0.0.0.)	β_{11}	0,0064(2)		0,0032(3)
	β_{33}	0,0150(5)	B = 0,095(14)	0,0048 +
	β_{12}	-0,0003(4)		0,0010(7)
F	x	0,3040(2)	0,3025(3)	0,3012(13)
	β_{11}	0,0082(4)		0,0077(13)
	β_{33}	0,0189(14)	B = 0,16(4)	0,0147 +
	β_{12}	0,0012(5)		-0,0048(17)
Paramètres de maille	a	4,6511(1)	4,6510(1)	4,6498(3) *
	c	3,0838(1)	3,0838(1)	3,0838(1) *
Paramètres de profil		U_r = 0,0094(17) V_r = 0,0086(4) T_r = 0,81(2) U_i = 0,39(20) V_i = 0,36(21) T_i = 0,0 **	S_{11} = 2,2(1)++ S_{33} = 2,1(2)++ S_{12} =-1,7(1)++ D_{11} = 0,42(5) D_{33} = 3,5(3) D_{12} = 0,65(7) K = 0,81(1) <d'> = 5,89 Å	
Décalage de zéro		-0,0515(4)°	-0,0535(1)°	
pas de comptage		0,04°	0,04°	
Intervalle 2θ		20-150°	20-132°	
Reliabilités (%)				
Rwp		6,81	8,02	R(F) = 7,4
R_p		6,95	7,82	
R_i		3,35	2,83	
R_e		3,75	3,06	

\+ Convertis à partir des B isotropes (22)
++ x 10^{-4}
* D'après (23)
** Valeur fixée

Tungstène (fig. 4)

Ce cas est a priori très simple et les reliabilités sont très basses pour les deux échantillons (tableau 5). Les effets de taille et de distorsion sont traités comme isotropes.

L'existence des deux réflexions harmoniques isolées 110 et 220 autorise cette fois l'application de la méthode classique de Warren et Averbach (10). Les coefficients de taille A_n^S sont représentés figure 5 : un "hook-effect" peut y être décelé (courbure aux faibles valeurs de n se traduisant par des valeurs négatives de la distribution de taille -donc physiquement irréaliste). Ce défaut est habituellement corrigé par une renormalisation des coefficients de Fourier, la nouvelle valeur de A_o^S étant obtenue à l'intersection de l'axe des ordonnées et d'une droite estimée passant par les valeurs de A_n^S postérieures au "hook-effect". Une telle procédure conduit

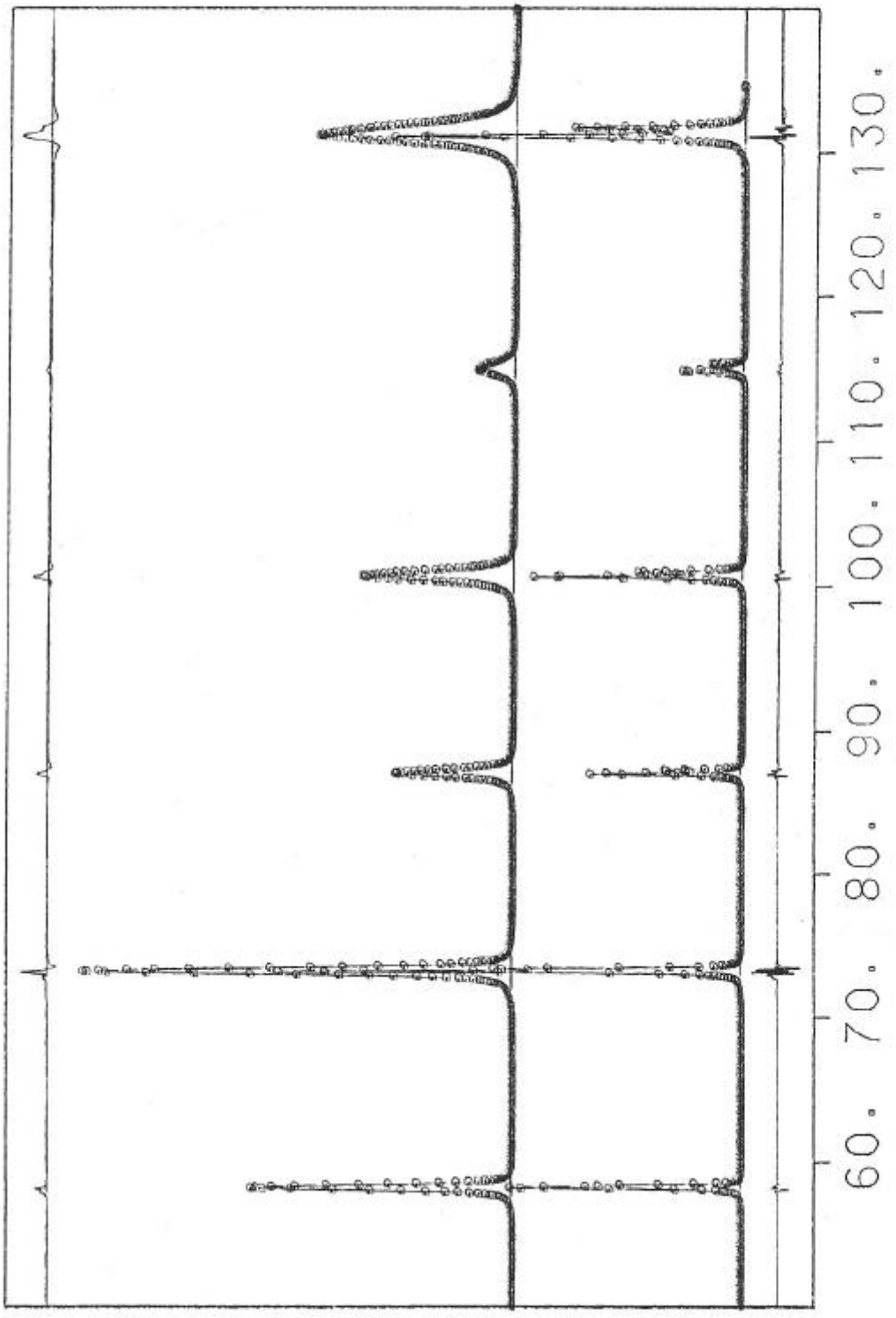


Figure 4 : Spectres observés (ooo), calculés (—) et spectres différence pour W bien cristallisé et déformé par broyage.

à une dimension moyenne estimée de 300 A, très largement inférieure à la valeur obtenue par notre méthode (910 A). La figure 6 compare la distorsion en fonction de la distance, obtenue par les deux méthodes. Le résultat est comparable aux faibles distances mais la méthode de Warren et Averbach conduit à des valeurs très inférieures aux nôtres aux grandes distances. Pour expliquer ces différences, il faut rappeler que lorsque seulement deux harmoniques d'une réflexion sont disponibles, la méthode W et A applique le développement limité aux deux premiers termes de l'exponentielle suivante :

$$\exp(-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle) \simeq 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle$$

Lorsque le produit $l^2 \langle Z_n^2 \rangle$ est grand, cette approximation peut introduire une très importante erreur systématique, conduisant à une sous-estimation des deux effets (taille et distorsion). Pour cette raison, aucune crédibilité n'est généralement accordée aux valeurs de A_n et $\langle Z_n^2 \rangle$ au-delà des distances faibles ($\langle Z_n^2 \rangle$ croissant en effet le plus souvent très rapidement avec n). De ce fait, la partie rectiligne de A_n (postérieure au "hook-effect" et servant à l'estimation de la taille moyenne) est elle-même suspecte : le "hook-effect" pouvant être créé artificiellement par une sous estimation croissante de A_n. Afin d'avoir une idée de l'importance de l'erreur dans ce cas précis, il était facile de recalculer les profils f des réflexions 110 et 220 d'après les coefficients A_n et A_n (ces derniers étant obtenus en réintroduisant les valeurs de $\langle Z_n^2 \rangle$ dans l'exponentielle). La comparaison entre les profils f expérimentaux et recalculés apparaît figure 7. L'accord est correct pour la 110 mais très imparfait pour la 220, ce qui s'explique par le terme l^2. La largeur à mi-hauteur de la raie 220 recalculée ne représente qu'environ les 2/3 de la largeur de la raie expérimentale, d'où une importante sous-estimation de la taille moyenne et des distorsions dans la méthode W et A. Notre procédé n'est pas affecté par ce genre d'erreur mais en comporte naturellement d'autres, inhérentes principalement au choix arbitraire d'une distribution de taille.

Tableau 5 : W

	bien cristallisé	Imparfait
W B Paramètre a (Å)	-0,34(1) 3,1652(1)	-0,11(1) 3,1652(1)
Paramètres de profil	U_r = 0,013(2) V_r = 0,042(4) T_r = 1,02(1) $U_i = V_i = T_i = 0$	S_{11} = 6,5(4) (x10^{-6}) D_{11} = 153(5) K = 1,39(7) $\langle d' \rangle$ = 7,37 Å
Décalage de zéro pas de comptage	-0,0263(7)° 0,04°	-0,0284(2)° 0,04°
Intervalle 2θ	30-140°	30-140°
Reliabilités (%) Rwp R_p R_i R_e	 8,33 6,34 2,64 2,23	 7,17 5,24 1,39 2,95

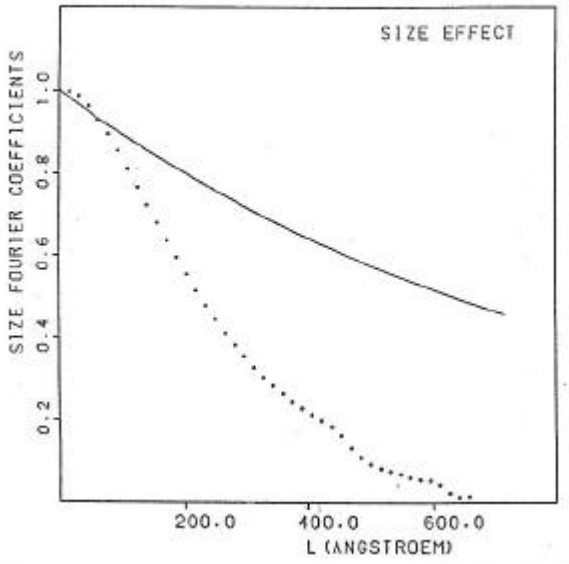


Figure 5 : Coefficients de taille A_n^S obtenus par la méthode de Warren et Averbach (°°°) et notre méthode (——).

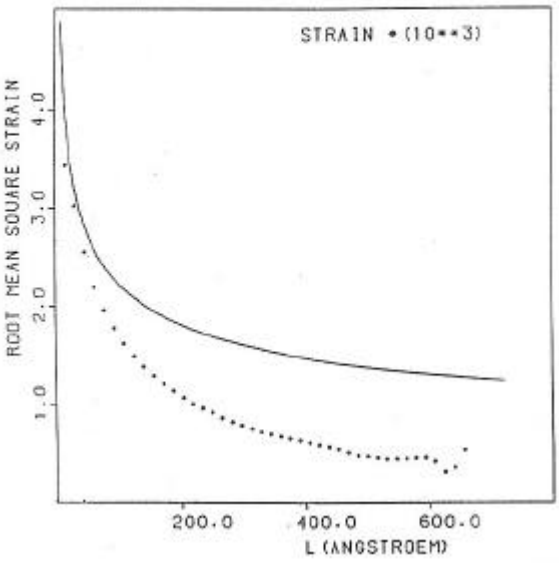


Figure 6 : Distorsions $\langle \varepsilon^2_n \rangle^{1/2}$ d'après la méthode de Warren et Averbach (°°°) et notre méthode (——).

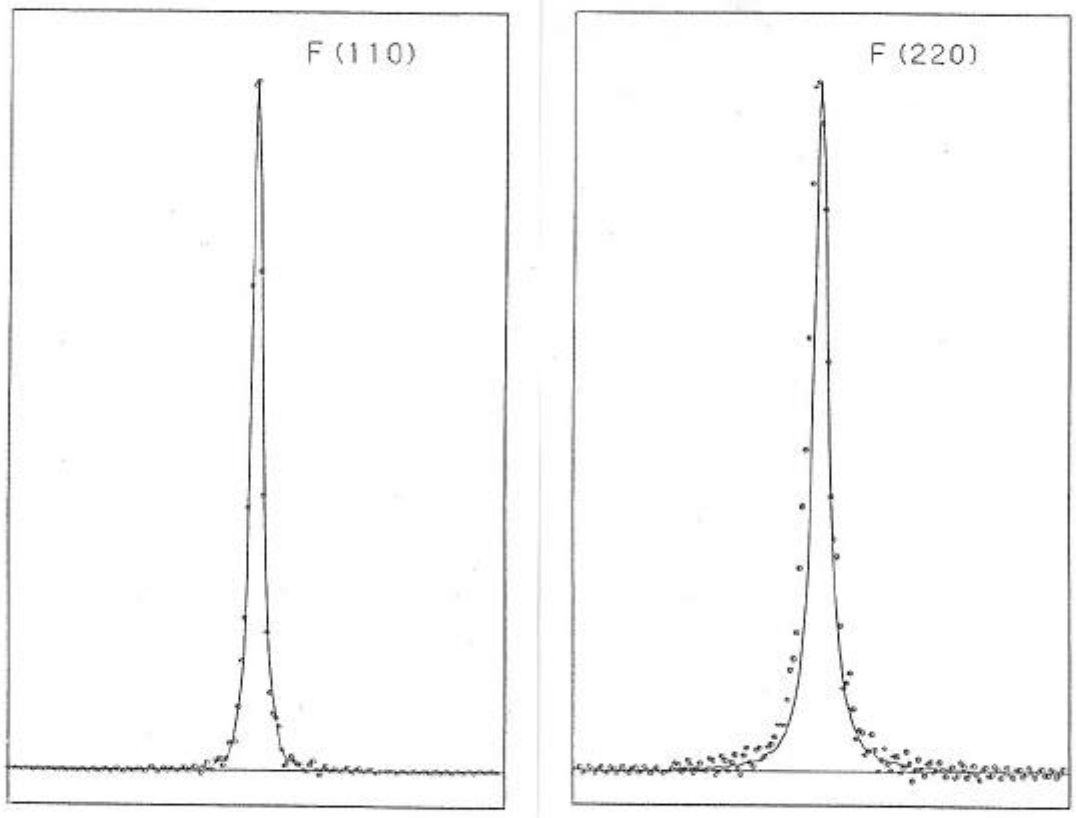


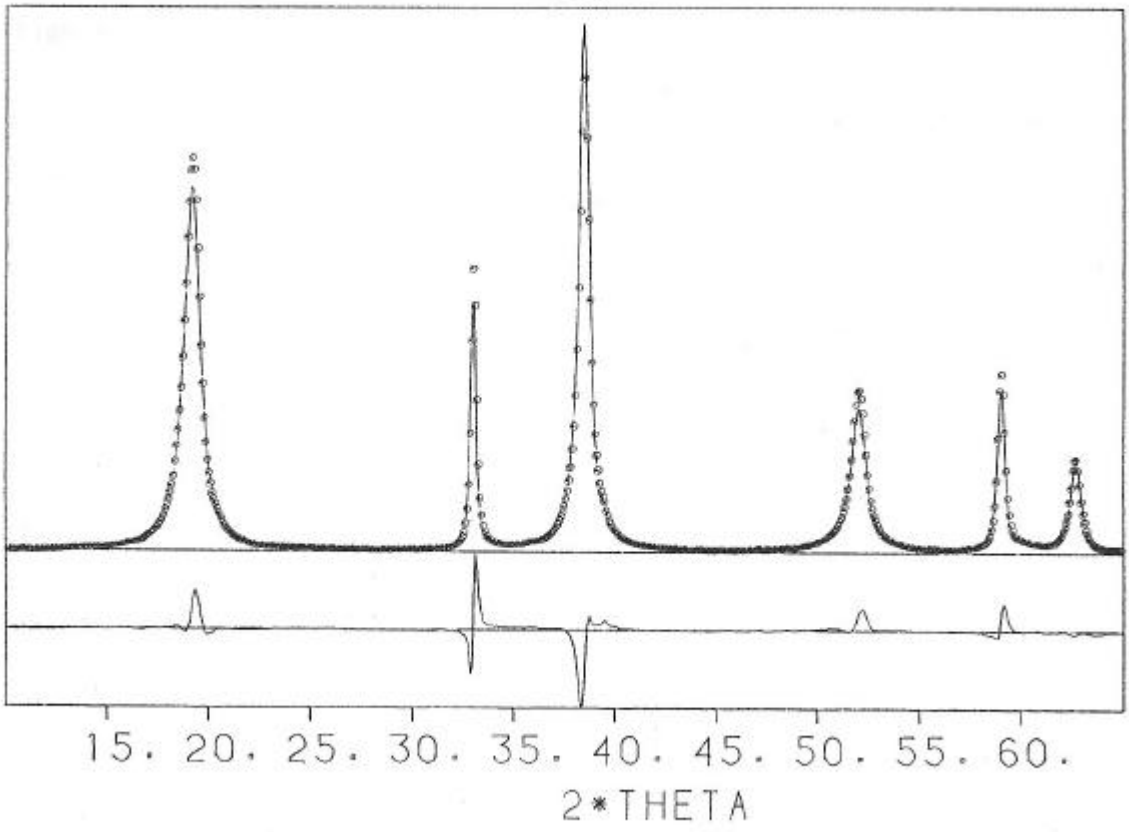
Figure 7 : Profils "vrais" observés (°°°) et recalculés (——) d'après les coefficients de taille et de distorsion séparés par la méthode .de Warren et Averbach.

$Ni(OH)_2$ (Tableau 6)

Ce matériau montre à l'évidence un très important effet d'anisotropie si l'on compare les deux premières réflexions de la figure 8 (raies 001 et 100). Les résultats montrent (tableau 3) que seul l'effet de taille est anisotrope et que si l'effet de distorsion est élevé aux distances courtes, la loi de variation de $\langle Z_n^m \rangle$ avec la distance est la plus faible des valeurs de cette étude (K = 0,37). Il paraît donc possible dans ce cas d'admettre que l'effet de taille est principalement responsable de l'élargissement de la raie 001 et de lui appliquer l'analyse de Fourier pour obtenir A_n^S et la distribution de taille P(n). Il est bien connu que P(n) est généralement compliqué par des oscillations parasites mais restitue une dimension moyenne correcte (24) : après correction d'un léger "hook-effect", nous obtenons 35 Å en très bon accord avec 34 Å par notre procédé. Les coefficients de taille A_n^S obtenus par analyse de Fourier classique et par notre méthode sont comparés figure 9. Les reliabilités R_p et Rwp sont alors supérieures à 10 %, cependant la difficulté était de taille et notre échantillon est beaucoup plus finement divisé que le $Ni(OD)_2$ étudié par Greaves (9) dont les dimensions moyennes estimées sont de 1800 x 400 Å.

Tableau 6 : $Ni(OH)_2$

Ni	B	0,15(3)
O	z	0,2275(6)
	B	2,18(14)
Paramètres	a	3,1277
	c	4,6281
Paramètres de profil		$S_{11} = 0,65(4).10^{-4}$ $S_{33} = 5,45(9).10^{-4}$ $D_{11} = 3,4(6)$ $D_{33} = 0,8(2)$ $K = 0,37(4)$ $\langle d' \rangle = 3,68$ Å
Décalage de zéro		-0,0478(1)°
Orientation préférentielle (001)		0,072(6)
Pas de comptage		0,08°
Intervalle 2θ		5-140°
Reliabilités (%)		
	Rwp	12,57
	R_p	10,84
	R_i	3,94
	R_e	2,22



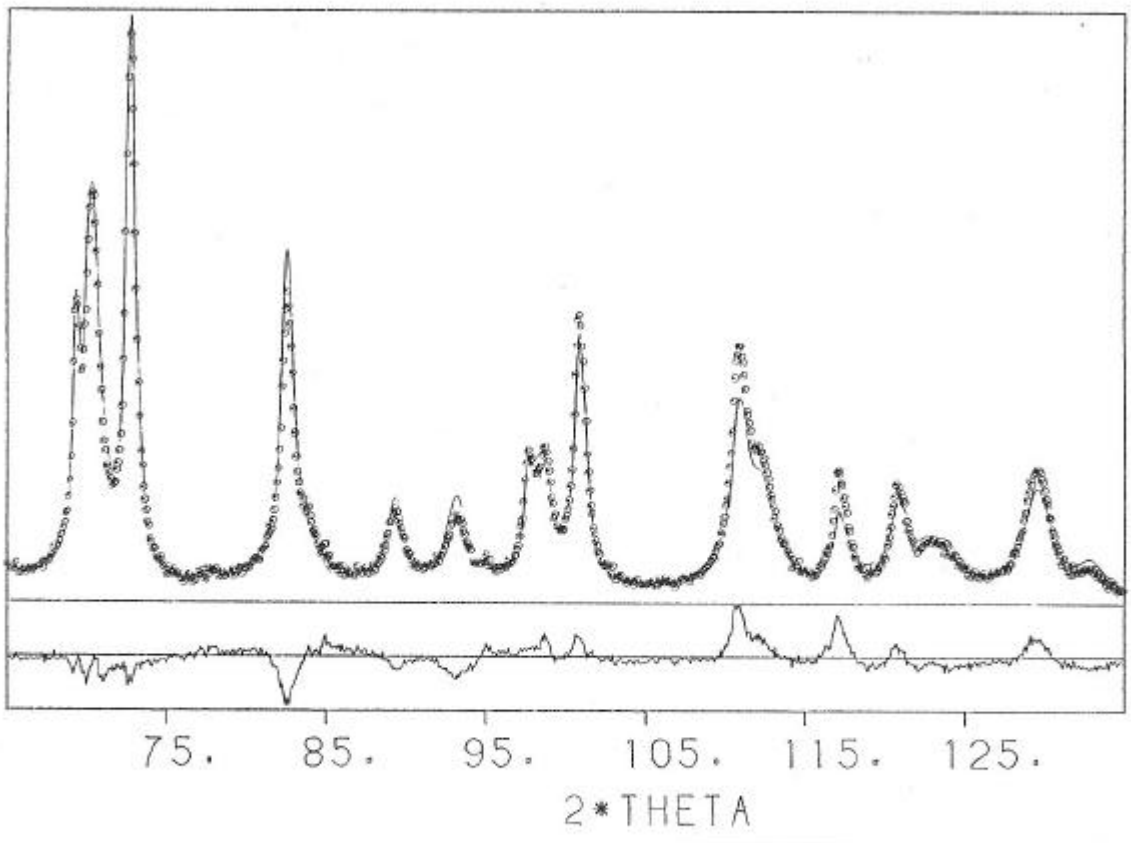
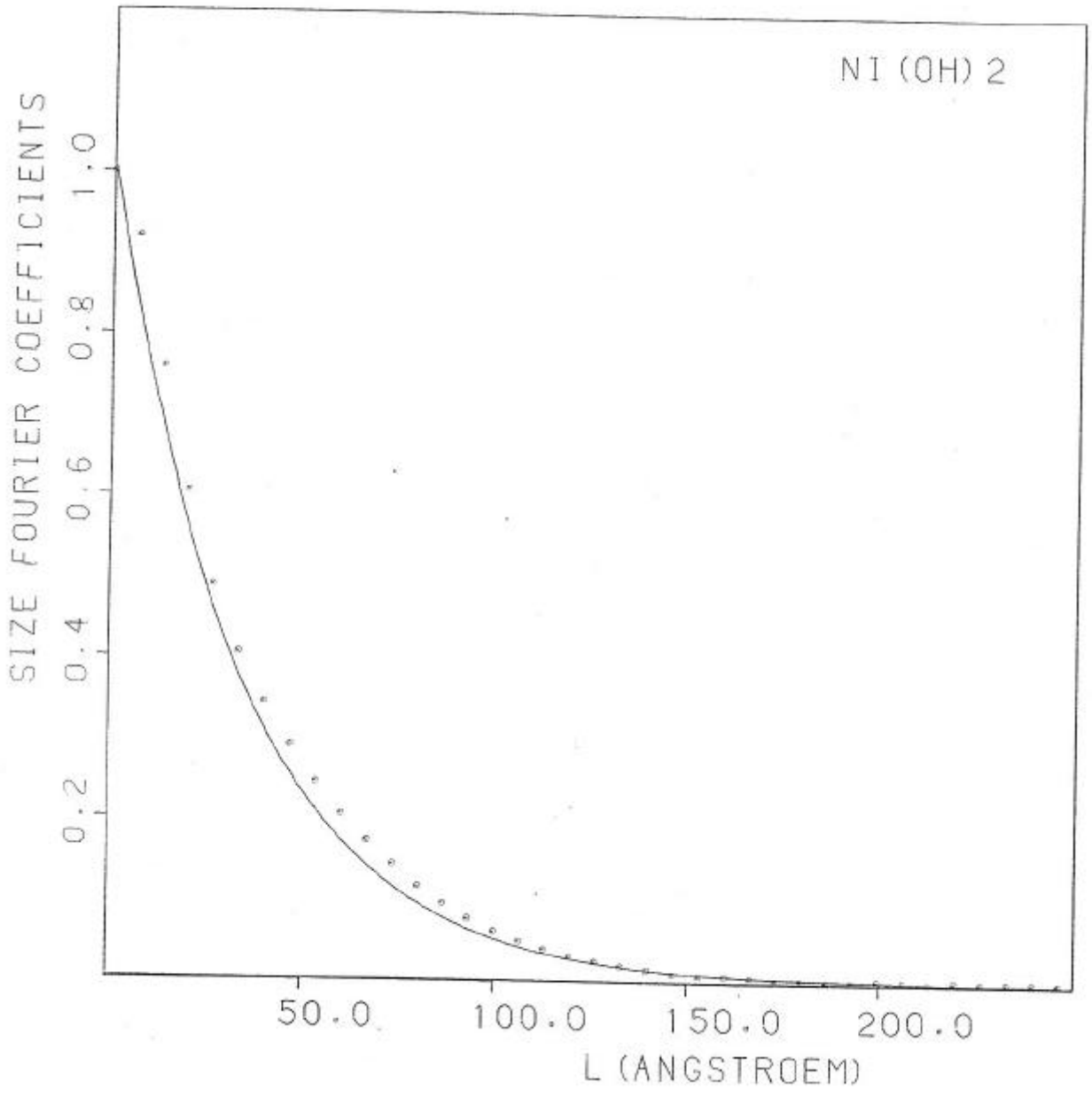


Figure 8 : Spectre observé (°°°), calculé (——) et spectre différence pour $Ni(OH)_2$ très finement divisé.

Figure 9: Effet de taille pour la réflexion 001 de $Ni(OH)_2$.
Coefficients de Fourier A_n^s obtenus par analyse de Fourier classique non corrigés du "hook-effect" (°°°°) et obtenus par notre méthode (——)



V - CONCLUSION

Pour des composés bien cristallisés, il est maintenant possible d'atteindre des reliabilités Rwp de l'ordre de celles obtenues en diffraction de neutrons ; c'était une nécessité avant d'aborder une étude globale des spectres d'échantillons mal cristallisés.

Sous sa forme actuelle, la méthode d'affinement des paramètres de taille et de distorsion semble pouvoir produire des performances surprenantes compte tenu des importantes approximations utilisées. Nous pensons que dans le cas d'un effet de distorsion élevé, ce procédé est plus précis que la méthode de W et A et dans tous les cas, l'information obtenue est plus complète.

Des améliorations seraient prévisibles si les possibles variations angulaires du facteur de structure étaient prises en compte dans le domaine de chaque réflexion. Par ailleurs, d'autres distributions de taille peuvent être testées et le paramètre K peut être rendu dépendant de hkl.

Le procédé est limité au cas des profils f symétriques, or certains matériaux peuvent montrer des profils asymétriques pour des raisons diverses (distribution de distorsions asymétrique, variations de concentration, effets turbostratique). Par ailleurs, si l'effet de taille est en partie dû à des fautes d'empilement, leur contribution peut être nulle pour certaines combinaisons de hkl, y compris dans une même famille de réflexions. Ce phénomène se rencontre également pour des matériaux présentant l'existence de domaines antiphases. De tels domaines ont été récemment mis en évidence pour la phase à température ambiante de $KAlF_4$ (25) (groupe d'espace P4/mbm) dérivant de la structure type $TlAlF_4$ (P4/mmm) par rotation des octaèdres AlF_6 autour de l'axe 4. Les seules réflexions élargies sont les réflexions de surstructure par rapport à $TlAlF_4$, leur intensité ne dépend que des fluors équatoriaux ; ces réflexions restent donc faibles en diffraction X mais sont très intenses en diffraction des neutrons. Une simulation globale très satisfaisante du spectre de diffraction de neutrons a pu être réalisée par notre méthode ; la variation de largeur des raies de surstructure en fonction de hkl a été trouvée dépendante essentiellement de l en accord avec une hypothèse de translation (a + b)/2 pour les fluors équatoriaux entre deux parois antiphases parallèles aux plans 00l. Cette translation correspond simplement à une inversion du sens de tilting entre les octaèdres AlF_6 ; la distance moyenne entre parois antiphases est de l'ordre de 50 Å. Pour des phénomènes de désordres anioniques partiels, la diffraction des neutrons doit permettre de révéler des détails passés pratiquement inaperçus en diffraction des rayons X.

Dans le domaine de l'interprétation des profils de raies, si notre procédé ne propose pas une solution à tous les problèmes, il peut apporter une contribution pour une meilleure connaissance des matériaux imparfaitement cristallisés.

La notion d'effet de taille correspond à une réalité effective lorsque le matériau est très finement divisé. Le domaine de cohérence peut être plus petit qu'un "grain" de matière cristallisée si la perte de cohérence est la conséquence de distorsions du réseau. La notion de distorsion est limitée à une interprétation globale, statistique des écarts à la périodicité, il n'est pas toujours possible de préciser la nature exacte locale des défauts à partir des seules mesures de diffraction. De par leur nature, les expériences de diffraction sont extrêmement sensibles aux écarts à la périodicité. L'élargissement considérable des réflexions, constaté pour les échantillons intensément broyés, correspond à une très faible densité de probabilité de défauts par unité de volume.

Augmentons cette densité de façon théorique et calculons le spectre de

diffraction correspondant : très rapidement il ne sera plus possible d'identifier des réflexions, seuls quelques anneaux diffus vont persister. Un réseau fortement perturbé peut-il donner une représentation satisfaisante de l'ordre local moyen dans un verre ? Les premières tentatives dans ce sens sont anciennes mais n'ont jamais été convaincantes (modèles quasicristallins ou paracristallins). La qualité des modèles de structure des amorphes réalisés par empilements de sphères dures s'est trouvé grandement améliorée par l'introduction des techniques de relaxation. Une telle amélioration pouvait-elle être obtenue à partir de modèles quasicristallins auxquels serait accordé une certaine latitude d'évolution. Le procédé décrit dans ce chapitre offrait des possibilités que nous avons voulu vérifier.

BIBLIOGRAPHIE

1 - H.M. RIETVELD,
Acta Cryst. 22, 151 (1967).

2 - H.M. RIETVELD,
J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).

3 - G. MALMROS et J.O. THOMAS,
J. Appl. Cryst. 10, 7 (1977).

4 - R.A. YOUNG, P.E. MACKIE et R.B. VON DREELE,
J. Appl. Cryst. 10, 262 (1977).

5 - C.P. KHATTAK et D.E. COX,
J. Appl. Cryst. 10, 405 (1977).

6 - D.B. WILES et R.A. YOUNG,
J. Appl. Cryst. 14, 149 (1981).

7 - R.A. YOUNG et D.B. WILES,
J. Appl. Cryst. 15, 430 (1982).

8 - TH.H. DE KEIJSER, E.J. MITTEMEIJER et H.C.F. ROZENDAAL,
J. Appl. Cryst. 16, 309 (1983).

9 - C. GREAVES,
J. Appl. Cryst. 18, 48 (1985).

10 - B.E. WARREN et B.L. AVERBACH,
J. Appl. Phys. 21, 595 (1950).

11 - B.E. WARREN,
Prog. Metal Phys. 8, 147 (1959).

12 - W.J. MORTIER et M.L. COSTENOBLE,
J. Appl. Cryst. 6, 488 (1973).

13 - G. CAGLIOTI, A. PAOLETTI et F.P. RICCI,
Nucl. Instrum. 3, 223 (1958).

14 - T. ADLER et C.R. HOUSKA,
J. Appl. Phys. 50, 3282 (1979).

15 - R. DELHEZ, TH.H. DE KEIJSER et E.J. MITTEMEIJER,
Fresenius Z. Anal. Chem. 312, 1 (1982).

16 - M.W. THOMAS et P.J. BENDALL,
Acta Cryst. A34, 5351 (1978).

17 - P. THOMSON et I.G. WOOD,
J. Appl. Cryst. 16, 458 (1983).

18 - S.C. ABRAHAMS et J.L. BERNSTEIN,
J. Phys. Chem. Solids 28, 1685 (1967).

19 - D. LOUER, J.P. AUFFREDIC, J.I. LANGFORD, D. CIOSMAK et J.C. NIEPCE,
J. Appl. Cryst. 16, 183 (1983).

20 - D. LOUER, R. VARGAS et J.P. AUFFREDIC,
J. Am. Ceram. Soc. 67, 136 (1984).

21 - W.H. BAUR,
Acta Cryst. 11, 488 (1958).

22 - W.H. BAUR et A.A. KHAN,
Acta Cryst. B27, 2133 (1971).

23 - S.V.N. NAIDU,
X-ray studies on Rutile-Type compounds.
Ph. D. Thesis. Osmania Univ. (1966).

24 - A. LE BAIL et D. LOUER,
J. Appl. Cryst. 11, 50 (1978).

25 - A. GIBAUD, A. LE BAIL et A. BULOU
en cours de rédaction

CHAPITRE V

MODELISATION

I - INTRODUCTION

Les méthodes susceptibles de produire un modèle structural pour un solide amorphe sont actuellement très diverses (pour une revue étendue de ces méthodes, ainsi qu'une bibliographie complète, consulter (1)). En général, la procédure peut se décomposer en deux étapes :

i - choix d'une structure initiale, fondé sur les informations structurales disponibles et sur une certaine "intuition chimique". La génération du modèle peut être réalisée par empilement de sphères concrètes ou au moyen d'un algorithme mathématique sur ordinateur.

ii - La structure initiale (consistant en un jeu de paramètres de positions atomiques) est réarrangée (relaxée) dans certaines limites imposées notamment par le choix d'une loi de potentiels de paires (méthodes de minimisation de l'énergie, Monte Carlo, dynamique moléculaire).

Les résultats sont ensuite comparés aux données expérimentales : principalement les fonctions d'interférence S(Q), les fonctions de distribution atomiques G(R) et la densité. Si la comparaison n'est pas satisfaisante, il reste deux possibilités :

- effectuer quelques modifications dans les paramètres de la seconde étape .
- changer de modèle initial ...

Il s'agit donc d'un double processus d'essais et erreurs ; des résultats satisfaisants ont néanmoins été obtenus pour des matériaux monoatomiques ou binaires, beaucoup plus difficilement pour des systèmes à multicomposants.

Une chose est claire, pour réaliser au mieux la seconde étape (c'est-à-dire faire évoluer le modèle initial jusqu'au meilleur accord possible avec les données expérimentales), il serait nécessaire d'affiner les coordonnées atomiques en relation directe avec les fonctions d'interférence. Ce n'est possible qu'à l'aide d'une description mathématique simple de la structure des matériaux amorphes. Une telle description a été déclarée impossible car devant se fonder sur une ultra-simplification douteuse du problème. Cependant, les phénomènes de diffraction donnent essentiellement une vue statistique de la structure des solides et en conséquence, une représentation statistique de l'organisation atomique doit être en mesure de prédire les fonctions d'interférence.

Cette prédiction (ou reconstitution) est effective dans le cas des matériaux imparfaitement cristallisés pour lesquels l'élargissement des profils de raies de diffraction est pris en compte par une représentation statistique des distorsions du réseau cristallin. Nous avons vu au chapitre IV que la simulation globale d'un spectre de diffraction à raies très fortement élargies est réalisable de manière très satisfaisante.

Il n'y a a priori aucune raison mathématique ou physique de limiter l'emploi d'une telle méthode à une quelconque catégorie de matériaux. La seule question (fondamentale) qui se pose est la suivante : la structure locale des composés amorphes est-elle suffisamment homogène pour pouvoir correspondre à une organisation moyenne qui pourrait être décrite en termes de réseau dont la périodicité serait progressivement réduite à partir d'une origine arbitraire ? Dans ce sens, la maille cristalline ne serait qu'un

modèle idéalisé de l'organisation locale moyenne ; sans vouloir jouer sur les mots, on conçoit que la notion de réseau bascule à un moment quelconque dans la notion d'amorphe lorsque ce réseau subit des distorsions.

Dans ce chapitre, nous reportons une tentative d'extension des principes de l'analyse des profils de raies de diffraction aux matériaux amorphes. Deux applications seront exposées, la première relative à la famille des verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" et la seconde au verre "$BaCuFeF_7$". Un autre cas concernant FeF_3, xHF (obtenu par fluoration de $FeCl_3$), sera traité en annexe.

II - METHODE

L'équation [8] du chapitre IV est a priori directement applicable sous une forme simplifiée, c'est-à-dire en négligeant la contribution de l'élargissement dû aux aberrations instrumentales et en ne considérant qu'un effet de distorsion isotrope. Les effets de l'agitation thermique doivent être inclus dans le paramètre de distorsion (du fait de $S(Q) \longrightarrow 1$), les seuls paramètres à affiner étant les coordonnées réduites x, y, z des atomes dans la maille, un facteur d'échelle, $\langle Z^2_1 \rangle$, la loi de variation de la distorsion avec la distance (K), et enfin les paramètres de maille.

Il est évident, en admettant qu'une telle méthode puisse fonctionner, que le problème majeur est celui du chevauchement des réflexions qui prend des proportions énormes : en fonction du degré de symétrie du modèle de départ, le nombre de "réflexions" pouvant contribuer en un point de la fonction d'interférence pourra aisément atteindre un millier. Il n'est donc pas surprenant que les premiers essais d'affinement aient conclu d'une part à la nécessité d'imposer un frein important au changement des paramètres après chaque cycle (de l'ordre de 0,2 à 0,1) et d'autre part à une extrême instabilité du paramètre K jouant directement sur la forme des profils. Différents essais avec des valeurs de K fixées (entre 1 et 3) ont conduit à retenir une variation de la distorsion proportionnelle au carré de la distance : $\langle Z^2_n \rangle = \langle Z^2_1 \rangle . n^2$ (raies gaussiennes) ; l'amortissement des fonctions d'interférence aux valeurs de Q élevées étant insuffisant pour des courbes de Cauchy (K=1, distorsion proportionnelle à la distance) ou trop important au-dessus de K = 2,5. Dans ces conditions, la description en coefficients de Fourier de la distorsion n'est plus nécessaire, le profil gaussien d'une réflexion quelconque hkl peut être décrit par l'expression :

$$f_{hkL}(Q) = \frac{1}{Q_{hkL} \cdot (2\pi \langle Z_1^2 \rangle)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{(Q-Q_{hkL})^2}{2\, Q^2_{hkL} \langle Z^2_1 \rangle}} \qquad [1]$$

où $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$; $Q_{hkL} = 4\pi \sin\theta_{hkL}/\lambda$ et $\langle Z^2_1 \rangle$ est relatif à une distance unitaire. A une constante d'échelle près, l'intensité diffractée par atome Ia(Q) est obtenue par la sommation de toutes les contributions au point Q.

$$Ia(Q) \propto \frac{1}{\sin^2\theta} \sum_{hkl} F^2_{hkL} \cdot f_{hkL}(Q)$$

Cette procédure de simulation est en complète analogie avec les diverses

variantes des méthodes dites "quasi-cristallines"(2 - 5). Dans ces méthodes, la fonction d'interférence [I(Q)-1] est calculée par transformée de Fourier de la somme des fonctions de corrélation de paires modifiées de telle sorte que les corrélations décroissent lentement vers 0 jusqu'à une certaine distance critique L ; dans l'espace des θ, ce calcul est équivalent à l'élargissement des réflexions du modèle cristallin par convolution avec la transformée de Fourier de la fonction de modification. Il faut noter cependant que si aucune distorsion des distances interatomiques n'est introduite, l'effet de perte de corrélation à la distance critique devient analogue à un effet de taille de grains ; en conséquence des détails excessifs persistent aux grandes valeurs de Q sur les fonctions d'interférence. Une diminution de la distance critique fait disparaître ces détails mais les premiers anneaux de diffusion deviennent alors trop larges. Ce problème est résolu si la perte de corrélation est introduite en convoluant l'histogramme des distances radiales du modèle par une fonction à élargissement croissant avec R ; c'est ce que nous réalisons indirectement au moyen de la loi d'évolution de la distorsion avec la distance.

Une comparaison entre nos résultats et ceux de Leadbetter et al (5) (opérant sans introduction de distorsion des distances) est montrée figures 1 et 2, illustrant la discussion précédente. Les G(R) correspondant à la figure 2 sont représentées figure 3. L'effet de diverses valeurs de $\langle Z^2_i \rangle$ dans un cas simple (hexagonal compact) apparaît figures 4 et 5.

La formule [1] s'est révélée inadéquate dans le cas des mailles de grandes dimensions : l'élargissement des premières réflexions à $\sin\theta/\lambda$ très faible est insuffisant. Une modification empirique de [1] a été effectuée permettant d'introduire un élargissement plus important aux réflexions à d_{hkl} élevé : lorsque $d_{hkl} > d_{min}$, $\langle Z^2_i \rangle$ est remplacé par $d^2_{hkl}\langle Z^2_i \rangle / d^2_{min}$ où d_{min} est choisi de l'ordre de grandeur des premières distances interatomiques (1,9 Å pour nos verres, la modification ne concerne donc que la zone $Q < 2\pi/d_{min}$ soit $Q < 3{,}3$ Å^{-1}). Les figures 6 et 7 montrent l'influence d'une telle modification dans un cas <u>extrême</u> : la distribution atomique G(R) ne montre un amortissement sensible qu'à partir d'environ 4 Å.

Affiner un nombre de paramètres de position (x, y, z) de l'ordre de 15 ou 30 peut paraître irréalisable de prime abord si l'on s'en tient au fait qu'un spectre typique de diffraction d'un amorphe est constitué de 5 à 10 anneaux diffus. Dans certains cas, au moyen de substitutions isotopiques ou isomorphes, il est possible d'augmenter le nombre des observables ; des variations importantes de position ou d'intensité des anneaux peuvent se produire, on dispose alors de données qui doivent pouvoir être simulées à partir des mêmes paramètres structuraux simplement en tenant compte de la modification des longueurs de diffusion. La possibilité d'affiner <u>simultanément</u> les coordonnées x, y, z à partir de plusieurs fonctions d'interférence a donc été introduite dans le programme de calcul.

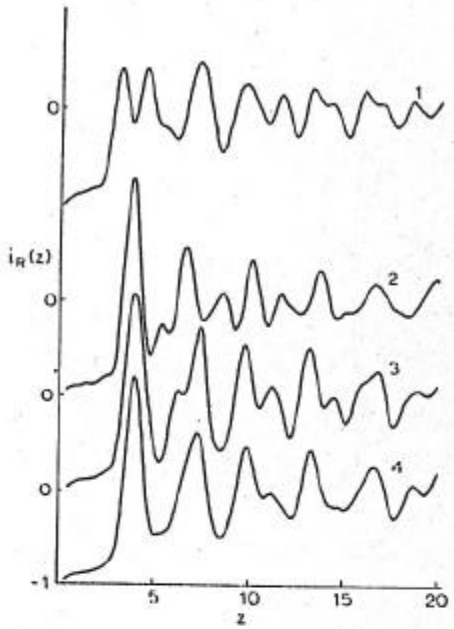


Figure 1 : Fonctions d'interférence de modèles quasicristallin d'après Leadbetter et al (5) pour une distance critique $L = 7.r_o$ (r_o = rayon atomique ; $Z = r_oQ$). Cubique simple (1), cubique centré (2), cubique faces centrées (3), hexagonal comptact (4)

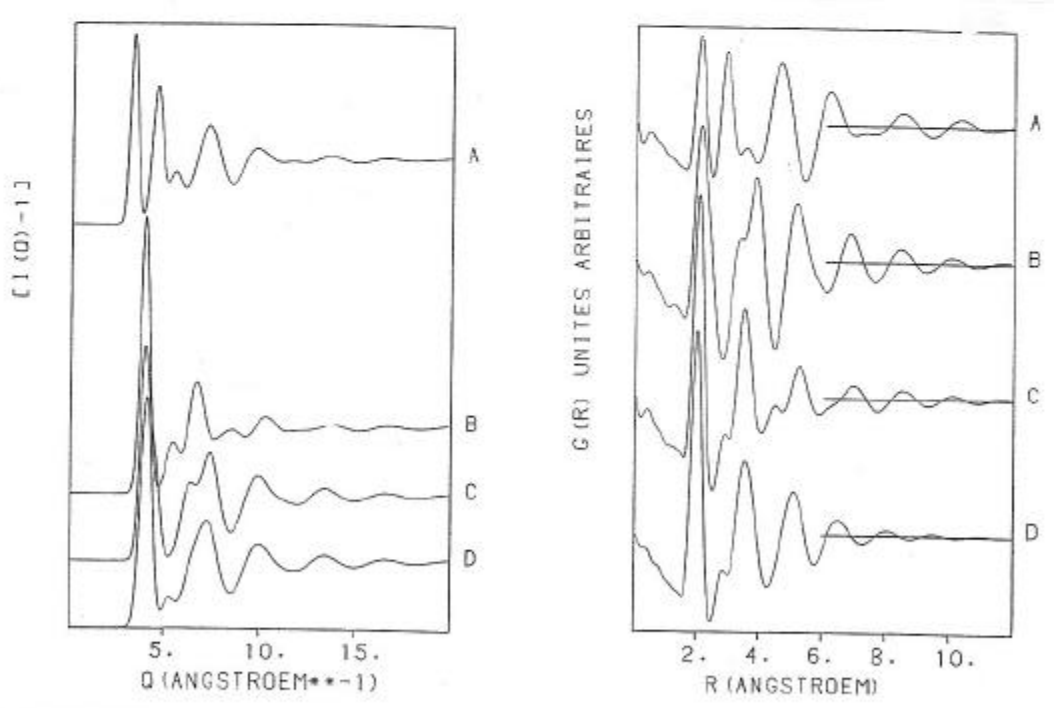


Figure 2 : Mêmes modèles que figure 1, simulations d'après la formule (1) pour $\langle Z^2_i \rangle = 0.004$; $r_o = 1$ A. Cubique simple (A), cubique centré (B), cubique faces centrées (C), hexagonal compact (D).

Figure 3 : G(R) correspondants à la figure 2.

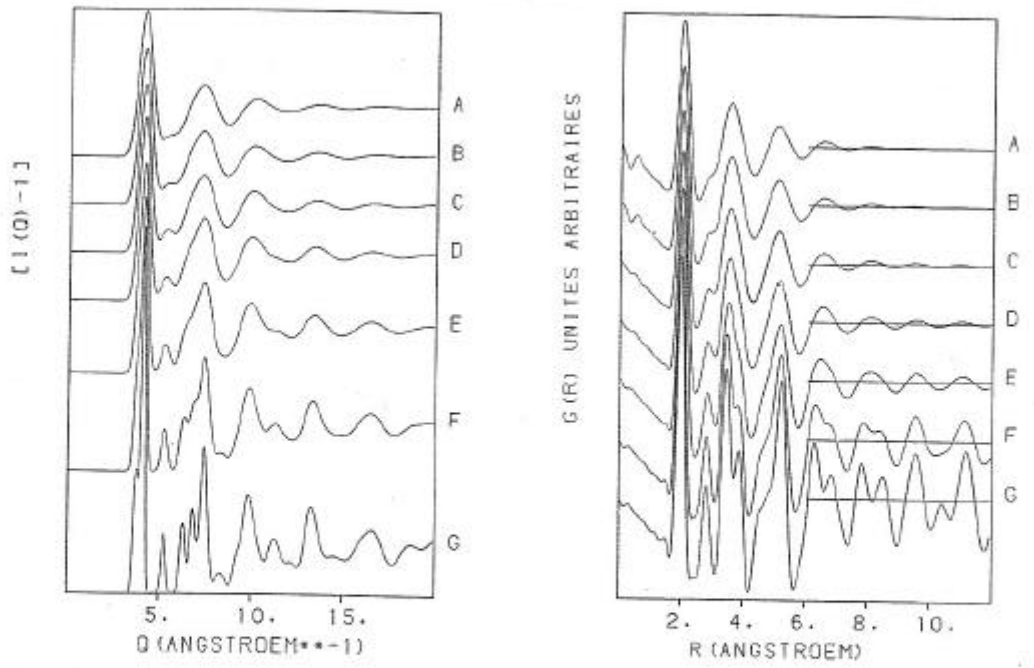


Figure 4 : Effet de $\langle Z^2_i \rangle$ sur les fonctions d'interférence du modèle hexagonal compact (r_o = 1 Å). $\langle Z^2_i \rangle .10^3$ = 6 (A) ; 5 (B) ; 4 (C) ; 3 (D) ; 2 (E) ; 1 (F) ; 0,5 (G).

Figure 5 : G(R) correspondants à la figure 4.

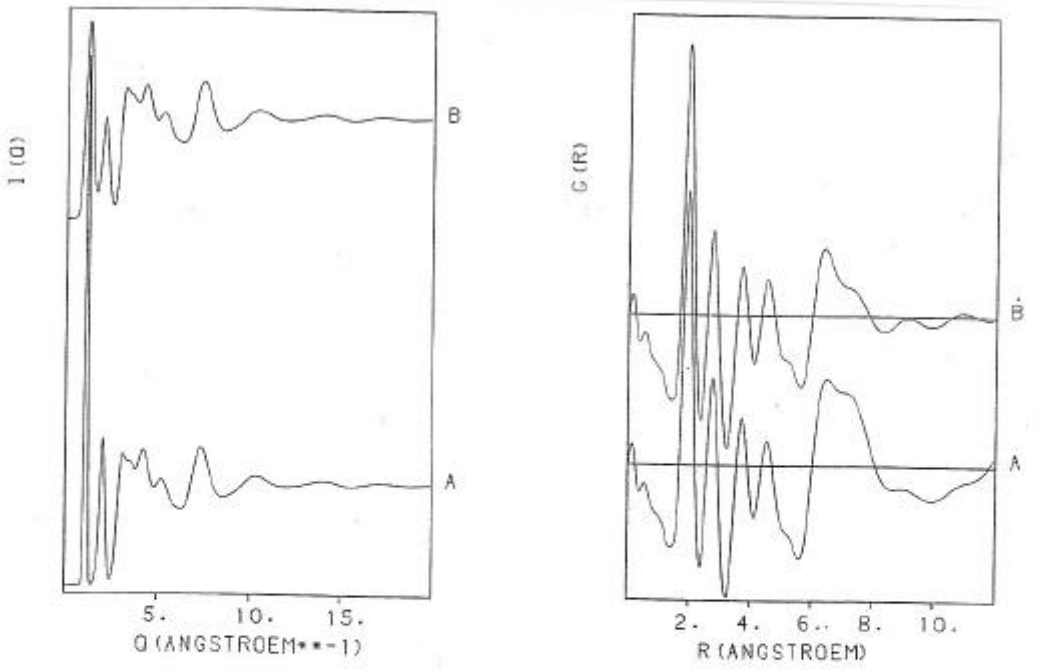


Figure 6 : Simulation (Neutrons) de FeF_3, structure pyrochlore, (cubique ; Fd3m ; a = 10,3 Å) avec $\langle Z^2_i \rangle$ = 0,004.
(A) : d'après la formule (1) ; la première réflexion (111) est très intense en relation avec l'inoccupation de cages de grandes dimensions.
(B) : effet de d_{min} = 1,9 A.

Figure 7 : G(R) correspondants à la figure 6.

III - RESULTATS

1 - Verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$"

a) Les modèles possibles

Pour cette composition, aucun matériau cristallisé n'est actuellement décrit.

Deux types structuraux existent pour la formulation $Ba_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$ (Mt^{III} = V, Cr, Fe) suivant la nature du cation bivalent (6). Lorsqu'il s'agit de Mn^{2+}, la maille dérive de celle de $BaFeF_5$ (7) déjà introduite au chapitre II et supposée alors représenter un modèle acceptable pour nos verres. Pour les autres cations Mt^{II} = Fe, Co, Ni, Zn, la symétrie est monoclinique, les ions Mt^{II} et Mt^{III} constituent des doubles files cis d'octaèdres liés par la moitié de leurs sommets, isolées par les ions Ba^{2+} (6) (la structure type est Ba_2CoFeF_7, figures 8 et9).

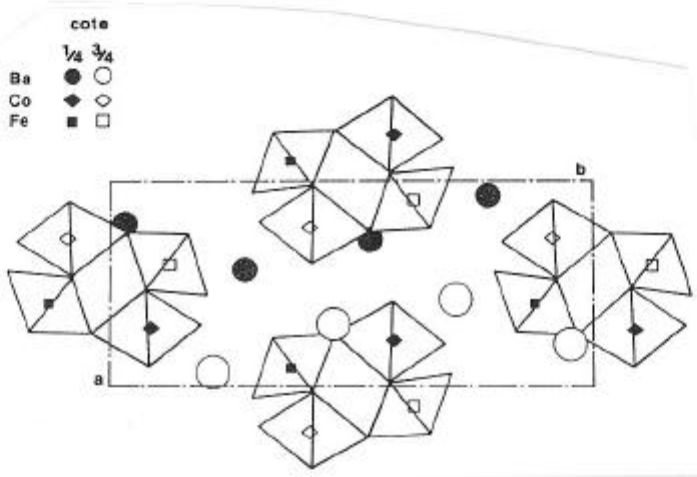


Figure 8 : Projection de la structure de Ba_2CoFeF_7 sur le plan (001)

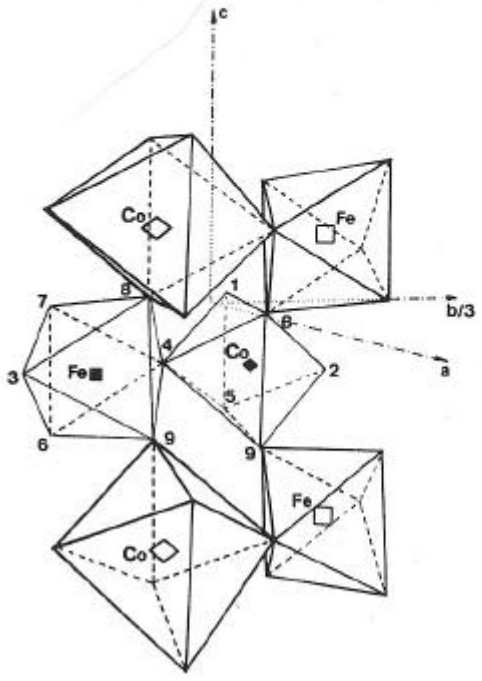


Figure 9 :
Enchaînement des octaèdres de fer et de cobalt; les bifiles se développent suivant c.

Une phase $Sr_2Fe^{II}Fe^{III}F_7$ a été signalée (8) isotype de $BaFeF_4$ et donnant une solution solide sans lacune de miscibilité avec celui-ci.

Le type structural de Ba_2CoFeF_7 est conservé pour les formulations $A^IBaMt^{III}_2F_7$ (A^I = Na, K ; Mt^{III} = V, Fe, Ga, Cr) (9, 10).

Enfin le composé $KPbCr_2F_7$ (11) présente les doubles chaînes d'octaèdres de Ba_2CoFeF_7 dans une symétrie orthorhombique ; les différences entre les deux structures ont été analysées en termes de forces de liaisons et d'encombrement stérique de la paire libre de Pb^{2+} ; un mécanisme de transformation entre les structures de $NaBaCr_2F_7$ et $KPbCr_2F_7$ a été proposé (10) par rotation des doubles chaînes.

Deux modèles possibles semblent donc s'imposer dans les types structuraux I - Ba_2CoFeF_7 et II - $BaFeF_4$. Nos verres étant à base de plomb, le modèle I a été décrit dans le groupe d'espace Pnma de $KPbCr_2F_7$, et le modèle II en modifiant la structure de $Pb_2Fe_3F_{10}$ (voir chapitre II) (groupe d'espace I4cm).

Les figures 10 et 11 permettent de comparer les fonctions d'interférence expérimentales dérivées des spectres neutrons des trois verres "Pb_2MnVF_7", "Pb_2MnFeF_7" et "Pb_2ZnFeF_7" avec les simulations obtenues pour les deux modèles dans le cadre d'une répartition statistique de Mt^{II} et Mt^{III}. Une séparation en trois jeux de partielles -dans les mêmes conditions qu'au chapitre III -a été réalisée et apparaît figures 12 à 17 ; à titre de comparaison les trois partielles simulées relatives à FeF_3 rhomboédrique sont également représentées.

Visuellement, des similitudes entre les deux modèles et les données expérimentales sont notables ; un désaccord est plus sensible pour les paires Mt-Mt (figures 16 et 17) mais il faut rappeler les difficultés rencontrées pour les obtenir dans le cas expérimental.

b) Affinement des modèles

Dans un premier temps, les intensités des trois verres ont été simultanément simulées en affinant simplement les facteurs d'échelle et le paramètre de distorsion $\langle Z^2_1 \rangle$. Ensuite, les coordonnées atomiques (23 paramètres pour les deux modèles) ont été affinées : le tableau 1 rassemble les reliabilités obtenues et fait état d'une très sensible amélioration.

Tableau 1

Facteurs de reliabilité (%)
au sens de $R = 100\ [\Sigma(Iobs-Ical)^2/\Sigma Iobs^2]^{1/2}$
entre 12 et 124° 2θ.

Verres	Modèles			
	I	II	I	II
"Pb_2ZnFeF_7"	7,7	9,0	3,2	5,5
"Pb_2MnFeF_7"	11,0	12,7	5,2	9,6
"Pb_2MnVF_7"	12,0	8,4	4,8	8,5
x,y,z	Non Affinés		Affinés	

Les résultats sont largement en faveur du modèle I, les intensités observées et calculées sont représentées figure 18. Dans ce cas, les paramètres de maille n'ont pas été affinés ; la densité atomique dans le modèle final (0,0703 Atome/Å^3) est supérieure à la valeur moyenne mesurée pour les trois verres (0,066 ± 0,002).

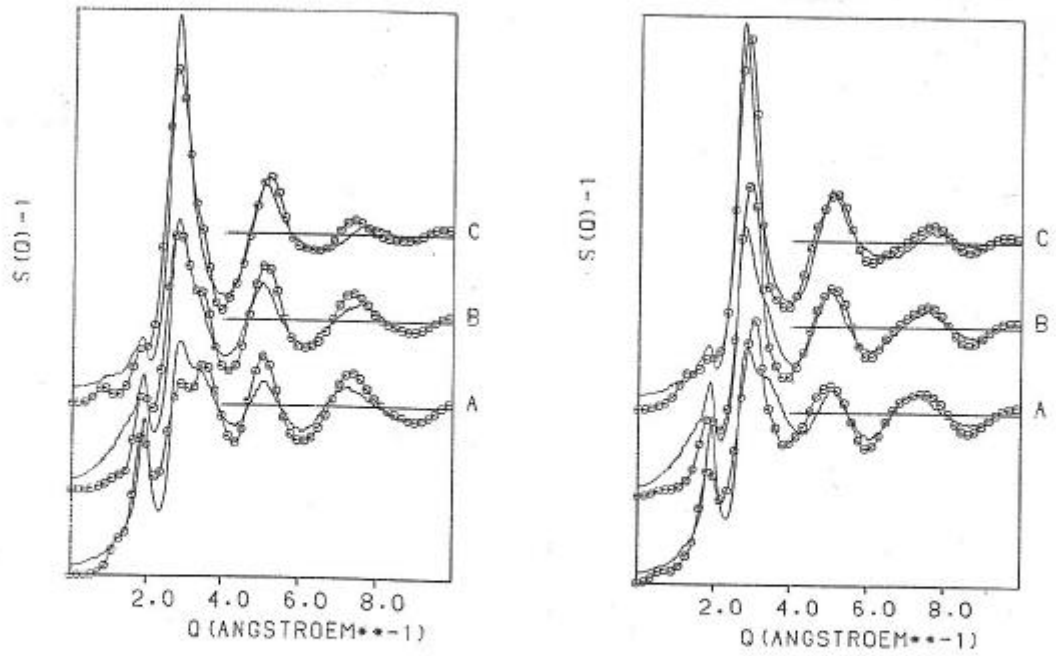


Figure 10 : Fonctions d'interférence observées (——) et simulées (°°°) d'après le modèle I ($KPbCr_2F_7$). Verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" pour $Mt^{II}Mt^{III}$ = ZnFe (A), MnFe (B), MnV (C).

Figure 11 : idem à figure 10 pour le modèle II dérivé de $Pb_2Fe_2F_{12}$.

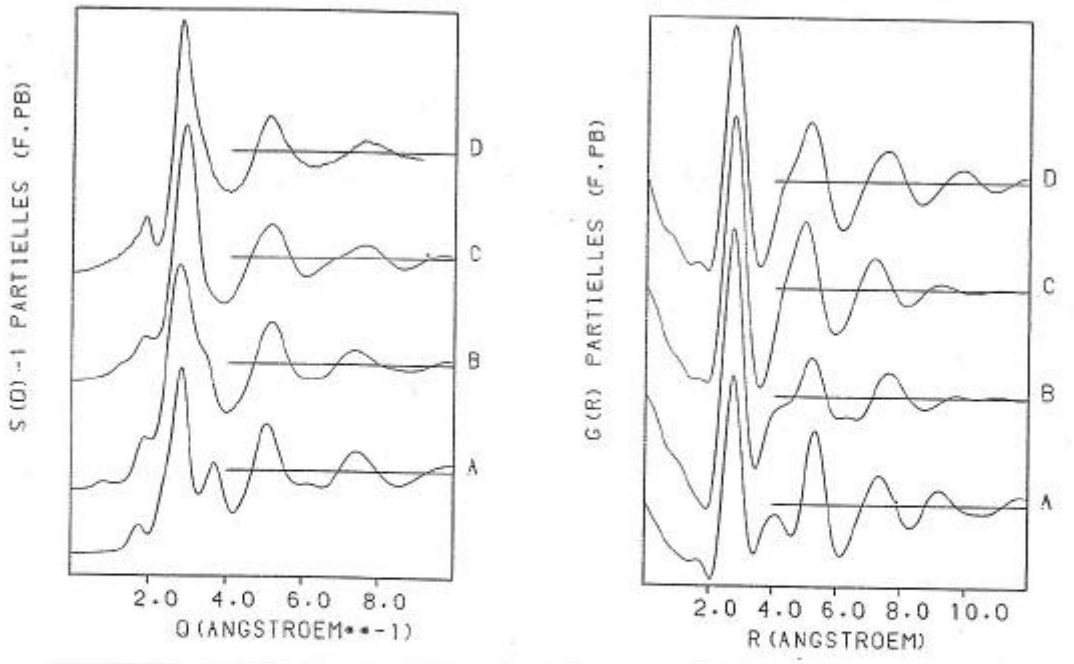


Figure 12 : Fonctions d'interférence partielles (F-F +Pb-Pb + F-Pb) des verres $Pb_2Mt_2F_7$: expérimentale (D) ; simulées d'après les modèles II (C) et I (B) ; partielle F-F dans FeF_3 rhomboédrique (A).

Figure 13 : G(R) correspondants à la figure 12.

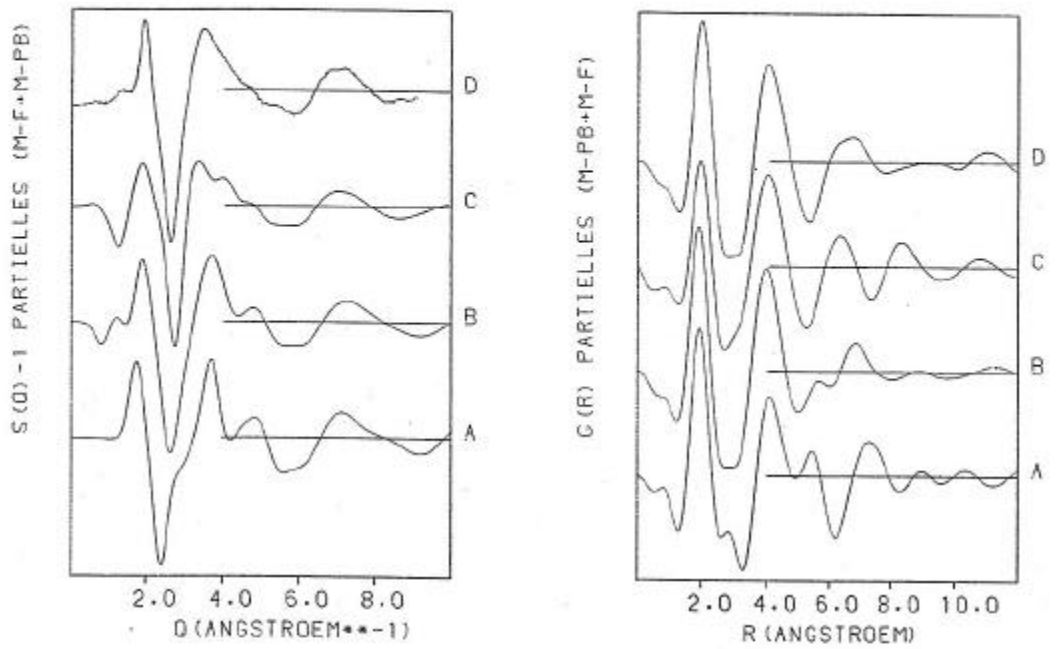


Figure 14 : Fonctions d'interférence partielles (Mt-F +Mt-Pb) des verres $Pb_2Mt_2F_9$: expérimentale (D) ; simulées d'après les modèles II (C) et I (B) ; partielle Fe-F dans FeF_3 rhomboédrique (A).

Figure 15 : G(R) correspondants à la figure 14.

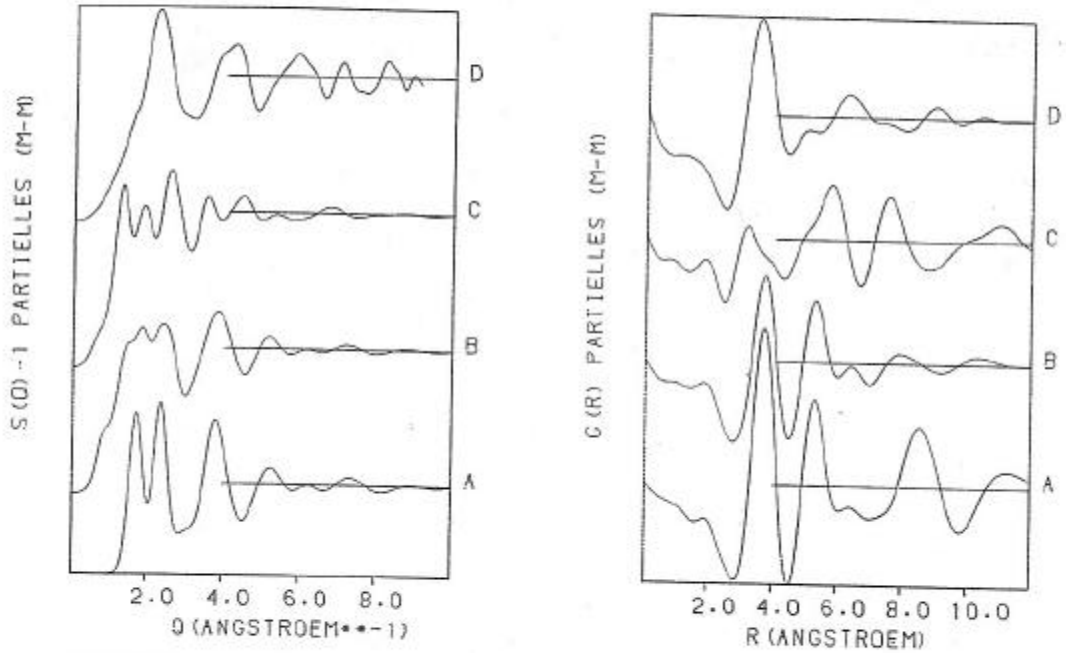


Figure 16 : Fonctions d'interférence partielles Mt-Mt des verres $Pb_2Mt_2F_9$: expérimentale (D) ; simulées d'après les modèles II (C) et I (B) ; partielle Fe-Fe dans FeF_3 rhomboédrique (A).

Figure 17 : G(R) correspondants à la figure 16.

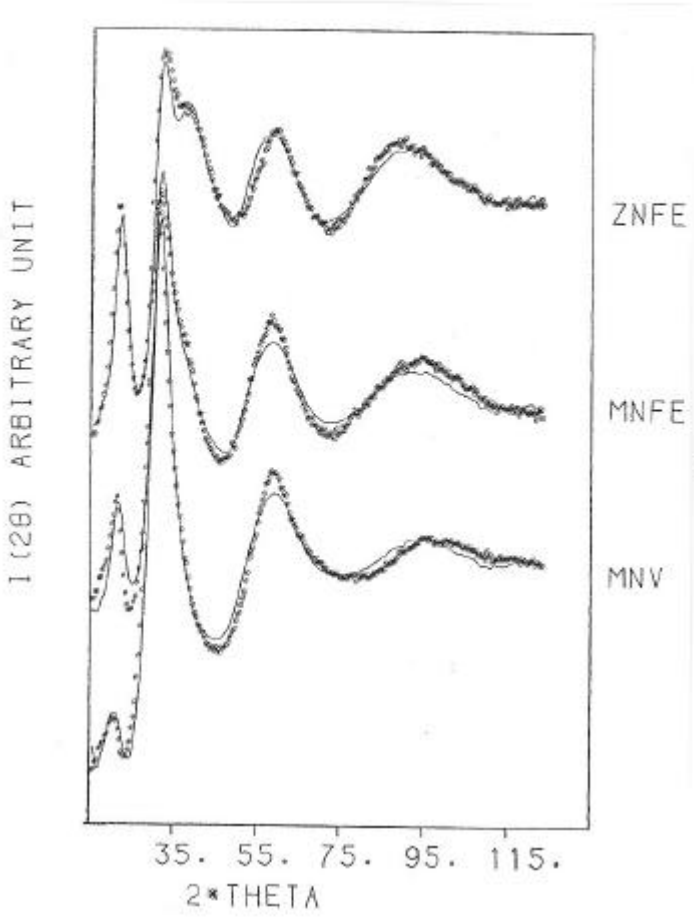


Figure 18 :
Intensités observées (°°°°) et simulées (——) (modèle I affiné) des verres "$Pb_2M^{II}M^{III}F_7$"

Une comparaison entre les coordonnées de départ et les valeurs affinées pour le modèle I est détaillée tableau 2 et les distances interatomiques apparaissent tableau 3. Il est possible de constater que les déviations standard sont considérables, ce n'est pas surprenant. Certaines distances du tableau 3 s'écartent notablement des valeurs attendues et sont aberrantes ; en particulier Pb(2)-F(1), M(1)-F(1) et M(2)-F(2). Les distances moyennes restent cependant en relativement bon accord avec les divers résultats des chapitres I, II et III, à considérer dans le cadre de l'hypothèse de distribution statistique de M^{II} et M^{III}.

Une vue stéréographique du modèle de départ et du modèle final est représentée figure 19. D'importantes distorsions des octaèdres MF_6 sont évidentes.

Les distributions atomiques G(R) des deux jeux de partielles (F-F + Pb-F +Pb -Pb) et (M-F + M-Pb) sont comparées aux résultats expérimentaux figures 20 et 21. Les facteurs de reliabilité définis selon :

$$R\ (\%) = 100*[\Sigma(G(obs)-G(cal))^2/\Sigma G^2(obs)]^{1/2}$$

sont respectivement 11,1 et 22,7 %, déterminés entre 0 et 12 Å (contre 22,8 et 29,0 % pour le modèle II). A part la première distance Mt-Mt, l'accord entre les fonctions de paires partielles observées et calculées pour les métaux de transition n'est pas meilleur que pour la figure 15b (R = 78%).

Tableau 2: Coordonnées dans le modèle final et dans $KPbCr_2F_7$ (a=9,81, b=5,412, c=13,93 A), Ecarts-type entre parenthèses.

Atomes Verre	Atomes Modèle	Site	x	y	z
Pb(1)		4c	0,294(2)	3/4	0,310(2)
	K		0,2703(4)	3/4	0,2975(2)
Pb(2)		4c	0,396(3)	1/4	0,082(3)
	Pb		0,4449(5)	1/4	0,1105(4)
M(1)		4c	0,066(4)	1/4	0,164(3)
	Cr(1)		0,0669(2)	1/4	0,1559(1)
M(2)		4c	0,157(4)	3/4	-0,016(3)
	Cr(2)		0,2307(2)	3/4	0,0076(1)
F(1)		4c	0,292(5)	1/4	0,182(3)
	F(1)		0,2440(7)	1/4	0,2086(7)
F(2)		4c	0,164(6)	1/4	0,611(4)
	F(2)		0,1513(7)	1/4	0,6122(8)
F(3)		8d	0,010(2)	0,505(4)	0,271(2)
	F(3)		0,0142(6)	0,486(1)	0,2469(5)
F(4)		8d	0,181(3)	0,432(3)	0,445(2)
	F(4)		0,1575(7)	0,492(1)	0,4492(5)
F(5)		4c	0,394(5)	1/4	0,358(4)
	F(5)		0,3850(8)	1/4	0,3963(6)
F(6)		8d	0,132(4)	0,551(5)	0,112(2)
	F(6)		0,1213(7)	0,499(2)	0,0659(5)

Tableau 3 - Distances (Å) dans le modèle final et dans $KPbCr_2F_7$ (Ecart-type entre parenthèses)

Entourage M(1) - Cr(1)			
2 M(1) - F(3)	2,11(4)	2 Cr(1) - F(3)	1,872(7)
2 M(1) - F(6)	1,89(4)	2 Cr(1) - F(6)	1,917(7)
M(1) - F(1)	2,22(7)	Cr(1) - F(1)	1,887(5)
M(1) - F(5)	1,72(6)	Cr(1) - F(5)	1,927(5)
< M(1) - F >	**1,99**	**< Cr(1) - F >**	**1,899**
Entourage M(2) ; Cr(2)			
2 M(2) - F(6)	2,10(4)	2 Cr(2) - F(6)	1,912(7)
2 M(2) - F(4)	1,95(4)	2 Cr(2) - F(4)	1,890(6)
M(2) - F(2)	2,49(7)	Cr(2) - F(2)	1,862(7)
M(2) - F(5)	1,83(6)	Cr(2) - F(5)	1,922(5)
< M(2) - F >	**2,07**	**< Cr(2) - F >**	**1,898**
Entourage Pb(1) ; K			
2 Pb(1) - F(3)	2,74(3)	2 K - F(3)	2,859(7)
2 Pb(1) - F(3)	3,13(3)	2 K - F(3)	2,975(7)
2 Pb(1) - F(5)	2,95(2)	2 K - F(1)	2,987(6)
2 Pb(1) - F(4)	2,79(3)	2 K - F(4)	2,766(7)
Pb(1) - F(2)	2,79(6)	K - F(2)	2,693(7)
< Pb(1) - F >	**2,89**	**< K - F >**	**2,873**
Entourage Pb(2) ; Pb			
2 Pb(2) - F(3)	2,71(4)	2 Pb - F(3)	2,457(7)
Pb(2) - F(1)	1,73(5)	Pb - F(1)	2,398(5)
2 Pb(2) - F(4)	2,67(4)	2 Pb - F(4)	2,599(7)
2 Pb(2) - F(4)	2,99(4)	2 Pb - F(4)	2,833(7)
2 Pb(2) - F(2)	2,80(2)	2 Pb - F(2)	2,866(7)
< Pb(2) - F >	**2,67**	**< Pb - F >**	**2,656**
Autres distances distances (verre)			
3 < M - M > 3,53 ; 6 < M - Pb > 3,93 ; 4 < Pb - Pb > 4,22			

a -

b -

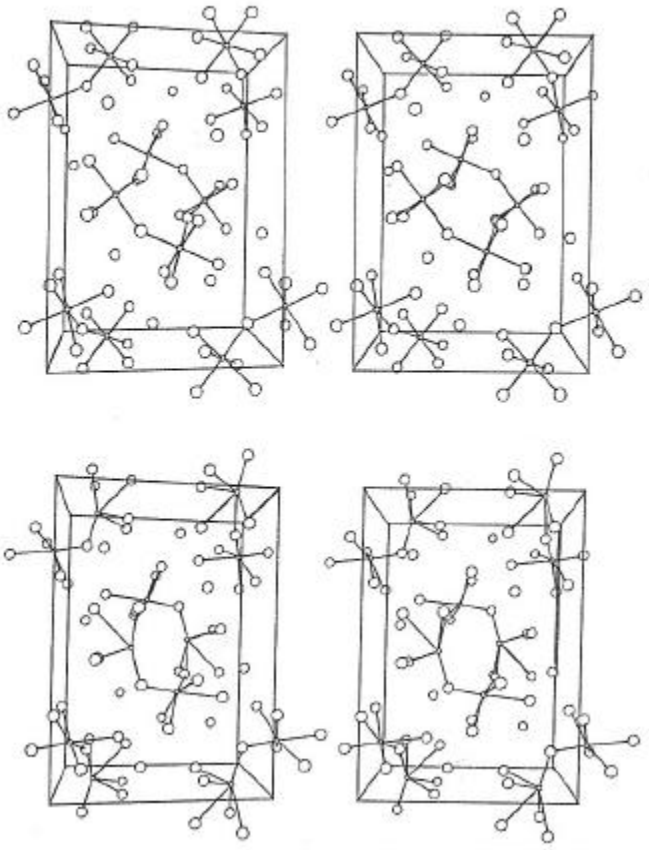


Figure 19 : Vues stéréographiques du modèle de départ I(a) et du modèle affiné (b).

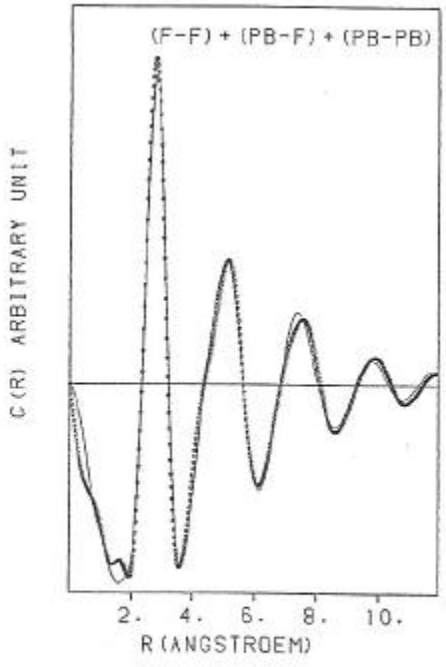


Figure 20 : G(R) partielles (F-F + Pb-F +Pb-Pb) observée (...) et simulée (——) dans le modèle I.

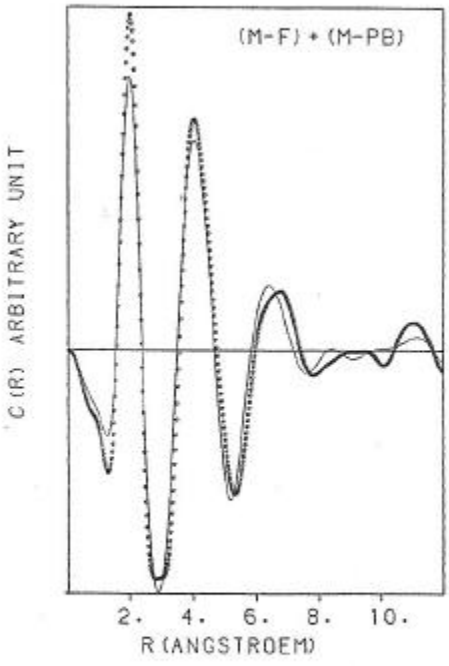


Figure 21 : G(R) partielles (M-F + M-Pb) observée (...) et simulée (——) dans le modèle I.

Remarque : Dans ce premier cas, les affinements ont été réalisés à l'aide d'un programme de calcul directement dérivé de la méthode du chapitre IV, utilisant la description des profils par l'intermédiaire de coefficients de Fourier. 1800 hkl contribuent à chacun des spectres simulés de la figure 18 ; le domaine de définition de chaque réflexion s'étale sur $\Delta 2\theta = 40°$, correspondant à la variable fictive $\langle d' \rangle = 1,756$ A (dans la notation du chapitre IV). Un amortissement suffisant des coefficients de Fourier A_n est obtenu pour n(max) = 20, soit une distance de corrélation de 20 $\langle d' \rangle \simeq 35$ A. Pour le modèle I, la valeur de la distorsion ramenée à une distance unitaire s'établit à $\langle Z_1^2 \rangle = 0,0049$. En fin de spectre ($2\theta$ max = 124°), le nombre de réflexions contribuant en un point atteint 1200 ; pour éviter un effet de bord, les réflexions du domaine [2θ max, 2θ max + $\Delta 2\theta/2$] sont naturellement prises en compte. Dans ce cas, l'effet signalé de trop faible élargissement des réflexions à d_{hkl} élevé était sensible pour $2\theta < 15°$ et l'affinement a été limité dans un domaine de 12 à 124° pour les deux modèles. Les autres cas ont été traités avec une version du programme utilisant la formule (1) et $d_{min} = 1,9$ Å. Les simulations des modèles de départ figures 9 à 17 sont déjà réalisés au moyen de la formule (1) avec $d_{min} = 1,9$ Å.

2 - Verre "$BaCuFeF_7$"

a) Modèle initial

Dans ce cas, le composé cristallisé de même formulation est connu (12). La structure, déterminée sur monocristal en diffraction des rayons X, a tout d'abord été résolue dans le groupe centrosymétrique C2/c avec une répartition statistique du cuivre et du fer. L'affinement des paramètres de position et d'agitation thermique isotrope conduit à une reliabilité R = 0,038 qui s'abaisse à 0,028 par l'introduction des paramètres d'agitation thermique anisotrope et une correction d'extinction secondaire. La recherche d'un ordre éventuel entre cations Cu^{2+} et Fe^{3+} abaisse la reliabilité à R =0,023 dans le groupe non centrosymétrique Cc ; l'ordre n'apparaît cependant que partiel pour un taux d'inversion 75/25.

b) Affinement du modèle

L'affinement ne pouvait cette fois être réalisé qu'à partir du seul spectre de diffraction du verre "$BaCuFeF_7$". Le comportement très particulier de Cu^{2+} n'autorise pas à considérer la substitution de Cu^{2+} par Mn^{2+} comme isomorphe. Par ailleurs, le verre "$BaCuGaF_7$" ne diffère que trop peu de "$BaCuFeF_7$". Les essais réalisés dans le groupe non-centrosymétrique Cc ne conduisent pas à une solution : le nombre de paramètres de position est trop élevé (28), les reliabilités divergent. Si l'affinement est convergent dans le groupe C2/c (14 paramètres de position), les reliabilités restent relativement élevées à moins d'affiner également les paramètres de maille. La solution la plus satisfaisante est obtenue en fixant $\beta = 120°$ et en liant les paramètres a et c de telle sorte que a = 2c. Les figures 22, 23 et 24, 25 comparent I(2θ) et G(R) observés et simulés pour le modèle initial et après affinement.

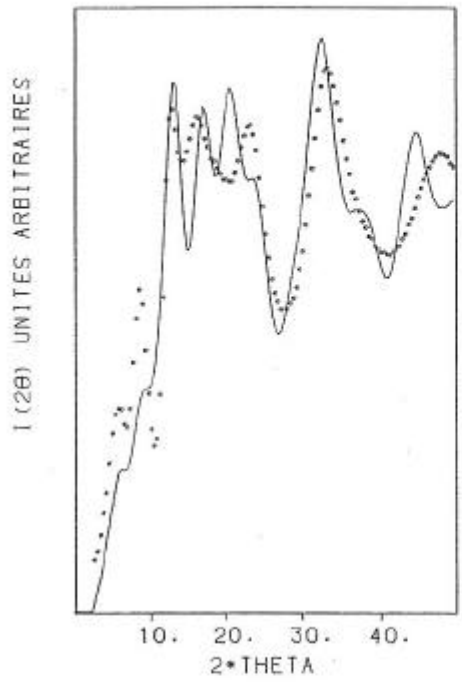


Figure 22 : Intensités diffractées, observées (°°°) et simulées (modèle initial) du verre "$BaCuFeF_7$". R = 14,4 %.

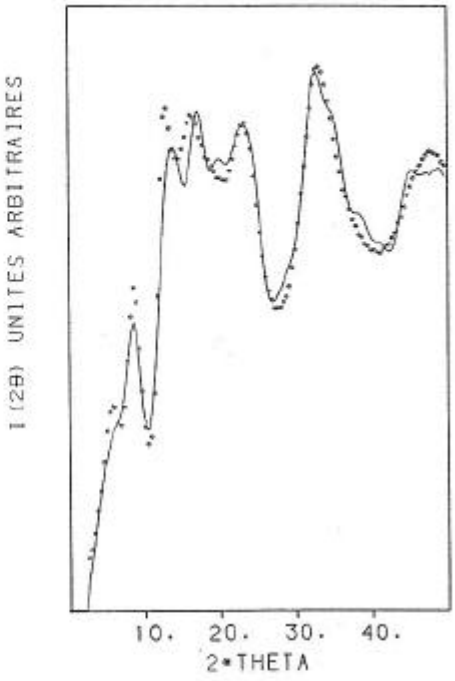


Figure 23 : Intensités diffractées, observées (°°°) et simulées (modèle final) du verre "$BaCuFeF_7$". R = 5,4 %.

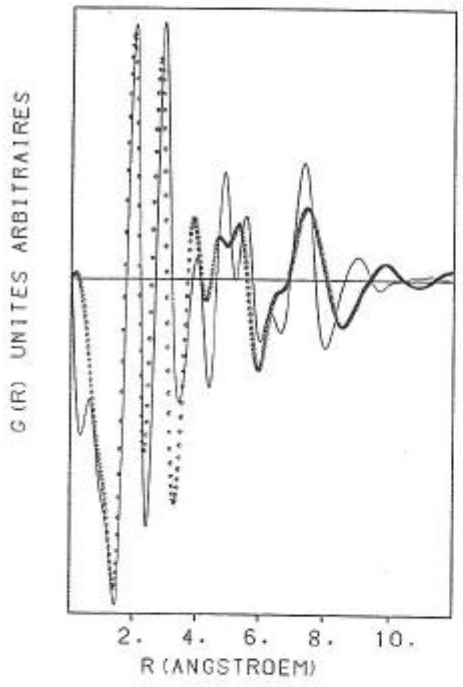


Figure 24 : G(R) correspondants à la figure 22. RG = 54 % (de 1 à 8 Å).

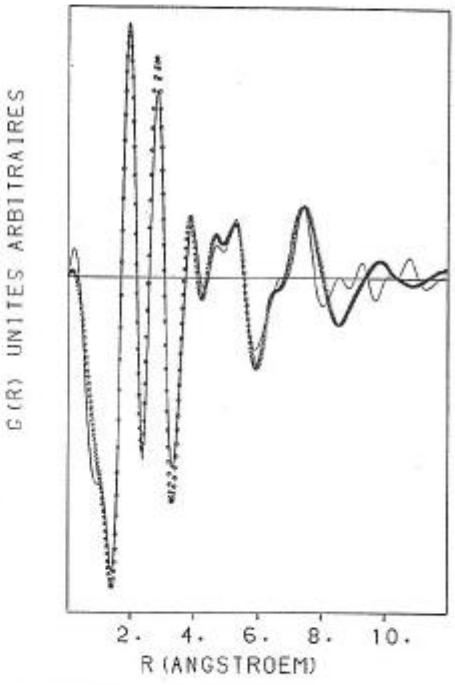


Figure 25 : G(R) correspondants à la figure 23. RG = 13 % (de 1 à 8 Å)

Les positions atomiques sont rassemblées tableau 4 et les distances interatomiques tableau 5. Trois anomalies apparaissent dans ce dernier tableau : un septième fluor à proximité de (Cu-Fe) à 2,58 Å et deux distances F-F aberrantes (1,96 et 2,19 Å).

Tableau 4

Positions atomiques et paramètres de maille dans le modèle de départ $BaCuFeF_7$ (C) et le modèle affiné (V). (Les déviations standard sont entre parenthèses).

Atome	Site	x	y	z
Ba	4e V	0	0,2959(91)	1/4
	C	0	0,3174(1)	1/4
Cu,Fe	8f V	0,3033(43)	0,4124(52)	0,1180(78)
	C	0,3116(1)	0,3949(1)	0,1177(2)
F1	4e V	0	0,8409(126)	1/4
	C	0	0,8141(6)	1/4
F2	8f V	0,1553(37)	0,4718(63)	0,1331(145)
	C	0,1303(4)	0,4577(4)	0,0145(8)
F3	8f V	0,2775(67)	0,2163(51)	0,1899(104)
	C	0,2501(5)	0,2148(4)	0,2222(9)
F4	8f V	0,3649(52)	0,5590(57)	0,0117(102)
	C	0,3718(4)	0,5555(5)	0,9998(9)

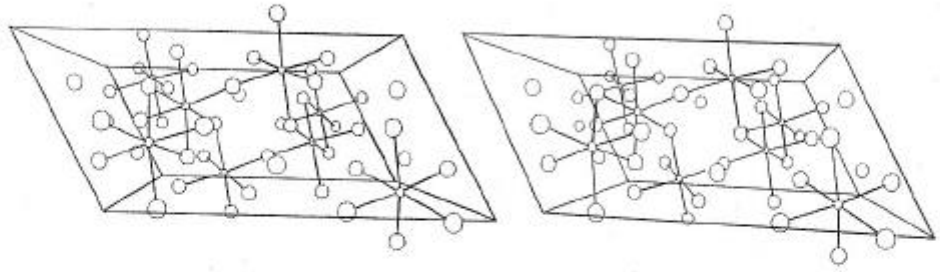
	a	b	c	β	V
Cristallisé	10,695(2)	9,932(2)	5,654(1)	118,53°(2)	527,65
Verre	10,84(17)	10,25(6)	5,42(9)	120,0	521,2

Dans le composé cristallisé chaque cation 3d a quatre voisins métalliques correspondant à trois liaisons entre octaèdres par sommets et une par arête (distance courte de 3,181 Å). L'arrangement reste globalement le même dans le modèle affiné du verre (vue stéréographique figure 26), cependant les distances cation-cation sont considérablement modifiées : deux des liaisons par sommets deviennent trop courtes tandis que la liaison par arête est longue. Un fait évident est la diminution importante de la distance moyenne F-F dans le verre (2,70 Å) par rapport au cristallisé (2,81 Å). La figure 24 où sont comparés les G(R) du verre et du modèle initial montre que les cinq premiers pics du verre (jusqu'à 6 Å) se retrouvent dans le modèle systématiquement décalés vers des distances plus longues, la situation paraît s'inverser au delà de 6 Å. Le verre semblerait donc localement plus compact bien que globalement moins dense que le cristallisé. Simuler une telle situation nécessiterait au moins de doubler les paramètres de maille du modèle, ce n'est pas réalisable ici compte tenu du nombre des observables.

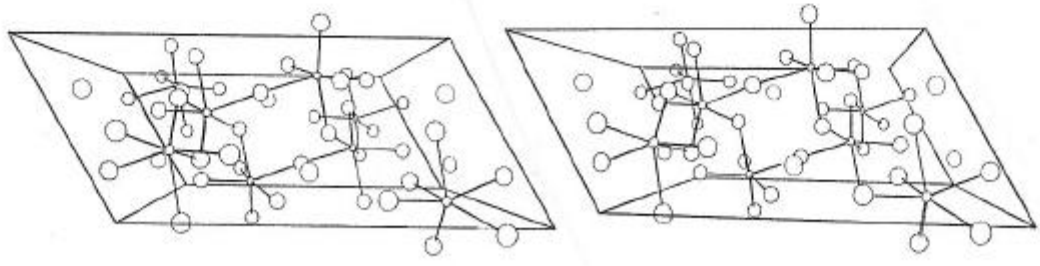
Tableau 5
Distances (Å) dans $BaCuFeF_7$ cristallisé et le modèle affiné du verre.

Octaèdre (Cu, Fe)	Verre	Cristallisé
(Cu, Fe) - F1	2,02	1,955
- F2	1,76	1,846
- F3	2,09	2,086
- F4	1,96	2,026
- F4	1,85	1,953
- F4	1,91	1,999
<(Cu,Fe) - F>	1,93	1,978
Autres distances courtes (Cu-Fe) - F		
(Cu-Fe) - F2	2,58	3,349
- F4	3,46	3,419
- F3	3,53	3,453
(Cu,Fe)-(Cu-Fe)	2 x 3,25	2 x 3,514
	3,55	3,181
	3,76	3,566
Ba-Ba	2 x 4,79	2 x 4,599
	2 x 4,98	2 x 4,893
	2 x 5,42	2 x 5,654
Ba - (Cu,Fe)	12 entre 3,68 et 4,35	12 entre 3,795 et 4,559
Polyèdre Ba		
Ba - F2	2 x 2,75	2 x 2,679
- F2	2 x 3,05	2 x 2,726
- F3	2 x 2,78	2 x 2,921
- F3	2 x 3,29	2 x 2,936
- F4	2 x 2,80	2 x 2,966
- F1	2 x 3,05	2 x 3,114
<Ba-F>	2,95	2,890
Distances F-F les plus courtes		
F3 - F3	1,96	2,607
F2 - F4	2,19	2,729
F1 - F3	2 x 2,60	2 x 2,747
<F - F>	2,70	2,813

Figure 26 : Vues stéréographiques du modèle initial (a) et final (b).



Cristal $BaCuFeF_7$



Verre "$BaCuFeF_7$"

IV - DISCUSSION ET CONCLUSION

Tenter de mettre au point une méthode permettant d'affiner une "structure moyenne" pour un verre de la même façon que pour un composé cristallisé était une gageure. La simulation de la structure des amorphes est encore considérée plus comme un art que comme une science, le lecteur conserve donc la possibilité de se faire une opinion personnelle.

Sur le plan de l'agrément avec les données expérimentales (S(Q), G(R)), les divers cas traités sont satisfaisants et les reliabilités obtenues supportent largement la comparaison avec les rares exemples publiés traités par d'autres méthodes.

Il est évident dès le départ qu'une telle méthode n'est applicable que si les verres sont construits effectivement à partir d'arrangements ne subissant localement que peu de variations. Le modèle final représente alors la meilleure organisation moyenne que l'on puisse atteindre à partir du modèle initial dans le cadre des approximations utilisées : en particulier, il est admis que tous les types d'atomes respectent la même loi de variation de la distorsion avec la distance, or les fluctuations de distances entre les différentes paires d'atomes sont vraisemblablement plus ou moins grandes selon les paires. Un réarrangement profond de la structure du modèle initial ne paraît pas possible : un bon choix au départ sera donc déterminant.

Pour les verres "$Pb_2M_2F_9$", nous avons vu que deux modèles différents, avec le même nombre de paramètres affinés, peuvent être différenciés sur le critère des reliabilités. Cependant, le modèle II peut aussi être considéré comme satisfaisant : l'organisation radiale des deux modèles reste voisine dans la mesure où ils ont en commun les mêmes caractéristiques structurales (liaisons entre octaèdres par sommets et empilement compact des ions F^- et des gros cations). Il n'est pas possible de lever l'ambiguité inhérente au type d'information dont on dispose. Cependant, nous n'avons présenté ici que les essais concluants ; des organisations structurales dérivées d'autres types structuraux (pyrochlore, wébérite, $SrFeF_5$) se sont révélées inadéquates.

De même, le verre "$BaCuFeF_7$" n'a pu être correctement modélisé en partant des structures type $BaMnFeF_7$ et $BaMnGaF_7$. Inversement, le verre "$BaMnFeF_7$" ne peut pas être simulé à partir de $BaCuFeF_7$, l'application du modèle de $BaMnFeF_7$ est en cours. Les figures 27 à 30 présentent la comparaison de [I(Q)-1] et G(R) des verres "$BaMnFeF_7$" et "$BaMnVF_7$" avec les simulations brutes obtenues d'après le modèle initial du type structural $BaMnFeF_7$ (la longueur de diffusion de Fe est simplement remplacée par celle de V pour simuler le verre "$BaMnVF_7$"). La distribution atomique G(R) du verre "$BaMnVF_7$" (fig. 30) est très largement dominée par les paires F-F : la représentation radiale de l'empilement des fluors dans la structure type $BaMnFeF_7$ présente de très fortes analogies (jusqu'à 12 A) avec celle du verre. Comme pour "$BaCuFeF_7$" comparé à son homologue cristallisé, la distance moyenne F-F paraît plus courte dans le verre mais au-delà de 6 A, c'est dans le modèle que les distances F-F sont plus courtes.

Les verres du type "$Na_6M_5^{II}Mt_9^{III}F_{43}$" n'ont pas encore été simulés ; leur analogie en formulation avec les verres "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" permet d'envisager une modélisation d'après les structures type $NaBaMt_2^{III}F_7$ analogues à $KPbCr_2F_7$.

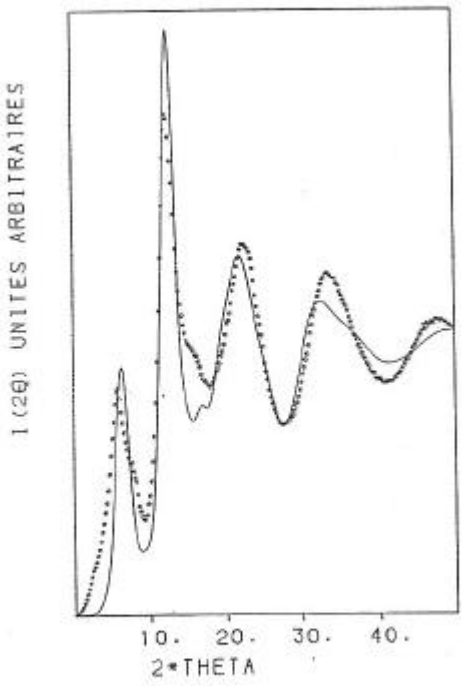


Figure 27 : Intensités diffractées, observées (°°°) et simulées (modèle initial $BaMnFeF_7$, 5000 réflexions jusqu'à 60° 2θ) du verre "$BaMnFeF_7$".

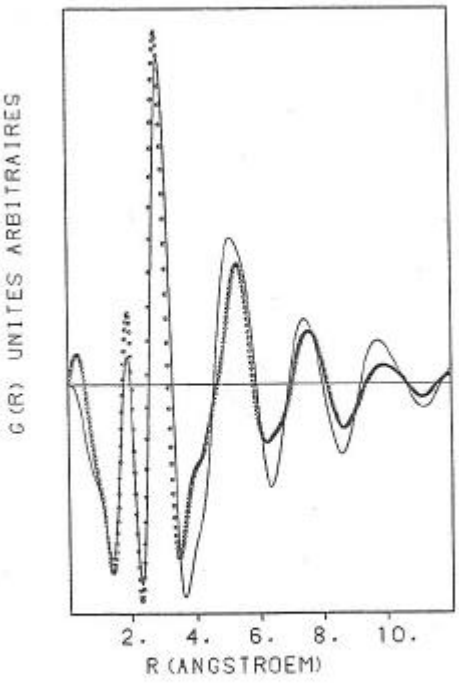


figure 28 : G(R) correspondants à la figure 27.

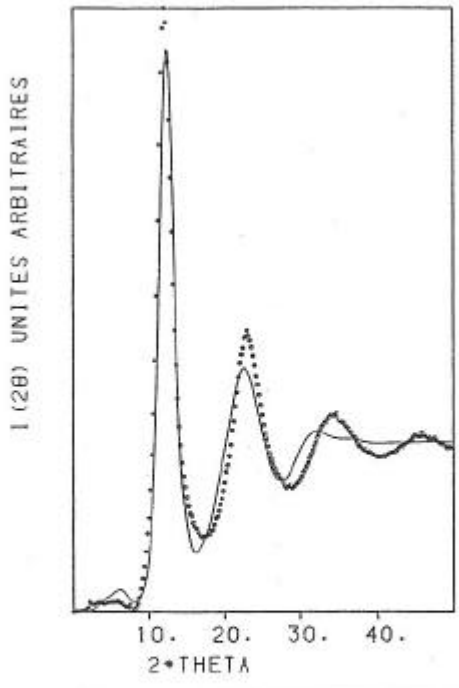


Figure 29 : Intensités diffractées, observées (°°°) et simulées (modèle initial type $BaMnFeF_7$ où Fe est remplacé par V) du verre "$BaMnVF_7$".

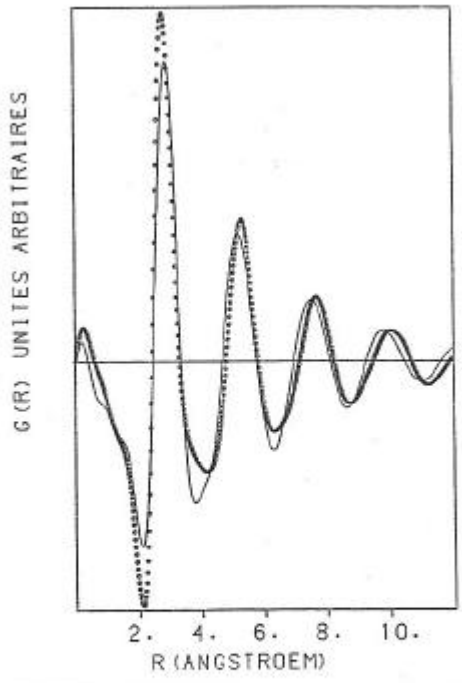


Figure 30 : G(R) correspondants à la figure 29.

D'autres applications paraissent nécessaires avant de se faire une idée définitive sur les possibilités de cette méthode. En particulier des alliages intermétalliques binaires pour lesquels les partielles ont été déterminées de façon précise devraient pouvoir servir de test ; dans ce domaine, les simulations réalisées tout d'abord par empilement au hasard de sphères dures, s'orientent actuellement vers des constructions réalisées à partir de polyèdres bien définis rencontrés dans les phases cristallines. Enfin, il paraît souhaitable d'introduire dans le programme de calcul la possibilité de réaliser les affinements simultanément d'après des données neutrons et rayons X, pour des longueurs d'onde éventuellement différentes.

BIBLIOGRAPHIE

1 - G.S. CARGILL III,
"Atomic Energy Review" Sup. n° 1, 63 (1981).

2 - R. KAPLOW, S.L. STRONG et B.L. AVERBACH,
Phys. Rev. 138A, 1336 (1965).

3 - R.J. BELL et P. DEAN,
Nature 212, 1354 (1966).

4 - S.V. KING,
Nature 215, 615 (1977).

5 - A.J. LEADBETTER et A.C. WRIGHT,
J. of Non Cryst. Solids 7, 23 (1972).

6 - A. de KOZAK, M. LEBLANC, M. SAMOUEL, G. FEREY et R. DE PAPE,
Rev. Chim. Miner. 18, 659 (1981).

7 - R. VON DER MUHLL, S. ANDERSON, J. GALY,
Acta Cryst., B27, 2345 (1971).

8 - J. RAVEZ, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER,
Bull. Soc. Chim. France 11, 4375 (1967).

9 - A. DE KOZAK, M. LEBLANC, M. SAMOUEL et G. FEREY,
Rev. Chim. Miner. 19, 668 (1982).

10 - G. FEREY, M. LEBLANC, A. DE KOZAK, M. SAMOUEL et J. PANNETIER,
J. of Solid State Chem. 56, 288 (1985).

11 - M. VLASSE, J.P. CHAMINADE, J.M. DANCE, M. SAUX et P. HAGENMULLER,
J. of Solid State Chem., 41, 272 (1982).

12 - J. RENAUDIN,
Thèse de 3ème cycle, LE MANS (1984).

ANNEXE

Communication présentée à GRENOBLE en Juin 1985 au :

THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE STRUCTURE ON NON-CRYSTALLINE MATERIALS

Synthesis, characterization and crystallisation of the amorphous iron (iii) fluoride : FeF_3,xHF ($0.4<x<1$)

M. LEBLANC, G. FEREY, J.M. GRENECHE, A. LE BAIL
F. VARRET, R. DE PAPE and J. PANNETIER

Résumé - Un nouveau fluorure amorphe FeF_3,xHF ($0.4<x<1$), obtenu par réaction de HF gazeux sur $FeCl_3$ à 80-100°C pendant 20 h, est mis en évidence. La perte de HF, qui intervient au dessus de 100°C, et la cristallisation en Rh-FeF_3 vers 250-300°C, ont été suivies par ATG, ATD, diffraction de neutrons et spectroscopie Mossbauer. Un essai de modélisation de l'amorphe FeF_3,xHF est proposé à partir du spectre de rayons X à 20°C. Il conduit à un arrangement, en doubles feuillets de type ReO_3, d'octaèdres FeF_6 déformés qui s'accorde bien avec la cristallisation de FeF_3,xHF en Rh-FeF_3.

Abstract - A new amorphous fluoride FeF_3,xHF ($0.4<x<1$), obtained from the reaction of gaseous HF with $FeCl_3$ at 80-100°C during 20 h, is evidenced. The HF loss, above 100°C, and the crystallization to Rh-FeF_3 were characterized by DTA, TGA, neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy. An attempt to modelize the structure is proposed. The model, built from double ReO_3 type layers of FeF_6 octahedra, is in good agreement with the crystallisation of FeF_3,xHF to Rh-FeF_3.

I - INTRODUCTION

Several amorphous iron fluorides are known : FeF_3 /1/, FeF_3 /2/, $NaFeF_4$ and $KFeF_4$ /3/. All of them are prepared from high-temperature vapor deposition on a cold substrate. No attempt was made to use chemical reactions at very low temperature, leadding sometimes to poorly crystallized or amorphous materials.
We report here the synthesis, the characterization and the crystallization of a new amorphous iron(III) fluoride: FeF_3,xHF ($0.4<x<1$), obtained from a " soft chemistry " reaction.

II - SYNTHESIS, CHEMICAL AND THERMAL ANALYSES

A gaseous HF flow is passed in a monel tube over crystalline $FeCl_3$, held in a gold boat. The reaction is achieved after 20 hours at 80-100°C and 10-15g of a beige powder can be obtained at one time. Care must be taken to avoid the presence of moisture. The HF content of the material slightly differs from one experiment to another; several results of chemical analyses are reported in Table 1. Then, the chemical composition can be preferably expressed as FeF_3,xHF ($0.4<x<1$). No trace of iron(II) is evidenced, by contrast with the vapor deposits of amorphous iron fluorides precedently described /2,3/. The TGA and DTA curves appear in Fig. 1. The weight loss of sample 1 is approximately 12.3% between the room-temperature and 467°C; the estimate $x\simeq 0.8$ can be given. The theoretical weight loss corresponding to one HF per FeF_3 molecule is 15.0%.

Table I - Chemical analyses (weight %) of FeF_3,xHF.

	Sample 1	FeF_3,HF	Sample 2	FeF_3,0.4HF
Fe	42.2(1.4)	42.04	46.1(1.5)	46.21
F	56.7(2.3)	57.20	52.9(2.1)	53.45

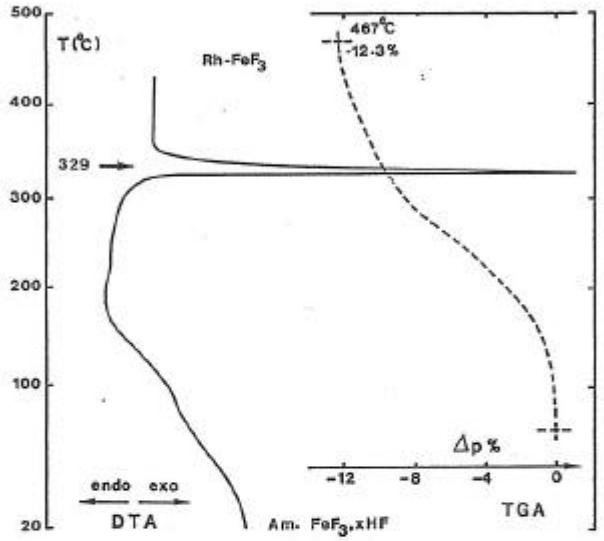


Fig. 1 - Thermal analysis of FeF_3,xHF (heating rate: 300°C/h, N_2, P=1 Atm, Du Pont 9900).

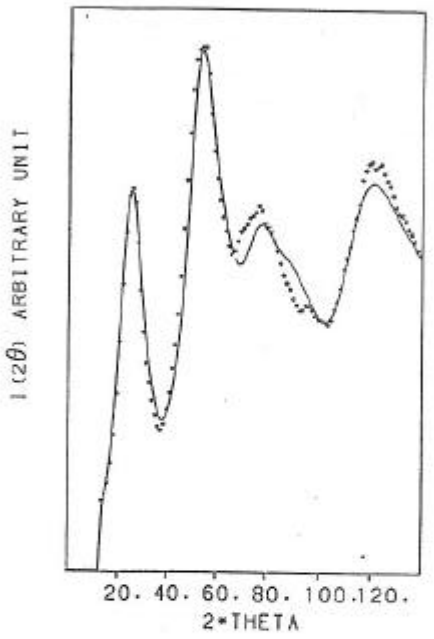


Fig. 2 - Observed (dots) and calculated (line) reduced interference functions of FeF_3,xHF (Cu Kα, 293K).

III - X-RAY, NEUTRON AND MOSSBAUER CHARACTERIZATION.

The X-ray (λ CuKα) (Fig. 2) and neutron (λ=2.518 A) diffraction spectra of FeF_3,xHF, at room-temperature clearly evidence the amorphous state of the material: only diffuse scattering is observed.

At room-temperature, the Mossbauer spectrum consists of a doublet with broad lines (Fig. 3). The data are fitted with a distribution of Lorentzian quadrupolar doublets centered around the mean value IS=0.48 $mm.s^{-1}$ *. The quadrupolar splitting distribution is given at Fig. 3b. At low temperature, the freezing of the spins extends over 10 degrees around 36 K. These two points corroborate the existence of an amorphous phase; the isomer shift is consistent with a six-fold coordination of Fe^{3+}. It must be noted that all the hyperfine Mossbauer data of FeF_3,xHF are close to those of the amorphous vapor deposited FeF_3 /2,4/.

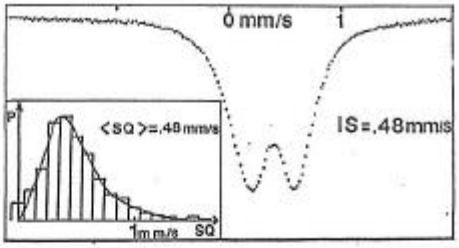


Fig. 3-a- Mossbauer spectrum of FeF_3,xHF at 295 K,
-b- distribution of the quadrupolar splitting.

* Relative to metallic Fe at room-temperature

IV - CRYSTALLIZATION

The heating of the amorphous FeF_3,xHF leads to the formation of the crystalline Rh-FeF_3 /5,6/. The crystallization was followed by TGA, DTA (Fig. 1), neutron diffraction (Fig. 4) and Mossbauer spectroscopy (Fig. 5).

The variations of the rate of crystalline Rh-FeF_3 are obtained :
- from the intensity,scaled to 1.00 at T>320°C, of the more intense (012) line of Rh-FeF_3 (hexagonal cell of R3c) in the neutron spectra;
- from the analysis of the Mossbauer spectra (Fig. 5) of samples quenched at 77 K after annealing at increasing temperatures during constant time intervals.

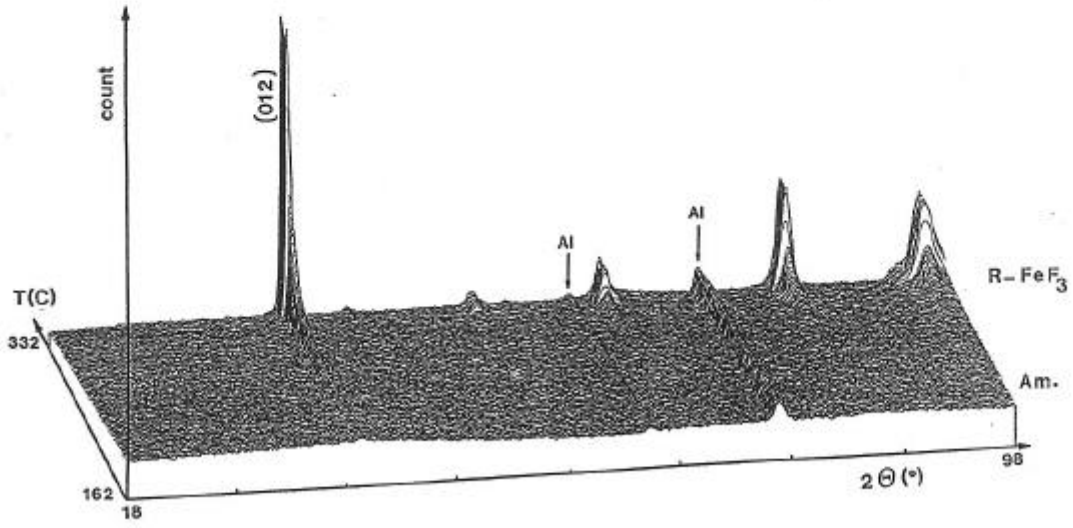


Fig. 4 - Temperature evolution of the transformation Am. FeF_3,xHF ==> Rh-FeF_3 under vacuum (λ=2.518 A, Δt=6mn, ΔT=1°C, D1B (ILL Grenoble)).

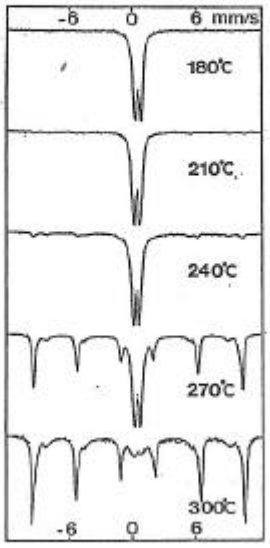


Fig. 5 - Mossbauer spectra obtained at 77 K after annealing FeF_3,xHF at the mentionned temperatures during 6 hours under vacuum.

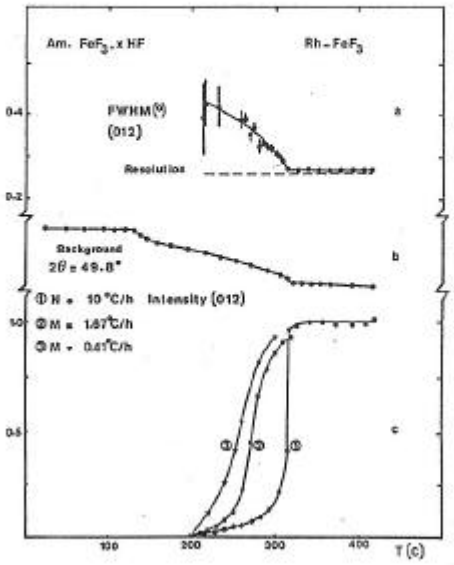


Fig. 6 - Background (b),intensity (c) and linewidth (a) of the (012) reflection in Fig. 4 (neutron spectra: N); Rh-FeF_3 rate from Mossbauer experiments (M).

It is concluded that :

- the loss of HF, revealed by TGA or DTA (Fig. 1) and background variation of the neutron spectra (Fig. 6b), is endothermic and occurs above 100°C. TGA shows that the HF loss is not still complete after crystallization (Fig. 1);
- the crystallization of Rh-FeF_3 is exothermic (estimated to 10 kcal.mole^{-1});
- both effects take place over large overlapping temperature ranges, depending on the experimental conditions. The temperature, corresponding to the maximum rate of Rh-FeF_3 formation, decreases with the heating rate: 316°C at 10°C/h, 270°C at 1.67°C/h (curves 1 and 2 respectively in Fig. 6c).

V - MODELLING

An attempt to modelize the structure of this new amorphous compound FeF_3,xHF is described, using the quasi-crystalline method proposed in section A19 of this conference /7/.

The structural types commonly encountered for MF_3 or AMF_4 compounds (A= alcaline, M= transition metal) were tested : hexagonal tungsten bronze /8/, Rh-FeF_3 /6/, $TlAlF_4$ /9/ or $KFeF_4$ /10/ and pyrochlore /11/ types. After refinement of positional and cell parameters, only one model, deriving from the ReO_3 type, gives satisfactory results between calculated and observed interference functions (Fig. 2) (SG: P-1, R= 0.054 -

$(\Sigma(Iobs-Ical)^2/\Sigma Iobs^2)^{1/2}$. The final atomic positions and pseudo-cell dimensions are given in Table II (hydrogen atoms were not located). A projection of the model along **b** appears at Fig. 7.

Of course, this model has to be understood as the best mean local atomic arrangement able to reproduce the X-ray interference function and its Fourier transform. The simulated and experimental reduced atomic distribution functions are compared (Fig. 8) and the agreement factor is $R = 0.174 = (\Sigma(Gobs-Gcalc)^2/\Sigma Gobs^2)^{1/2}$.

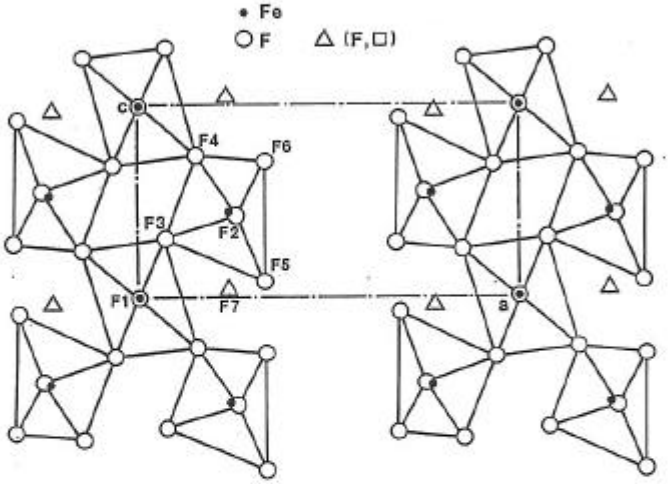


Fig. 7 - Representation of the model of the amorphous FeF_3,xHF

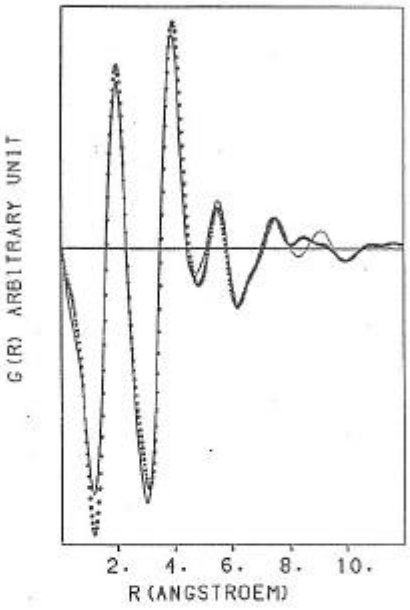


Fig. 8 - Observed (dots) and calculated (line) reduced atomic distribution functions G(r) of FeF_3,xHF (Cu Kα, 293 K).

Table II - Structural parameters of FeF_3,xHF in the quasi-crystalline method (e. s. d. in parentheses)

Cell dimensions: a = 10.84(2)A b = 3.730(4)A c = 5.350(7)A
α = 90.0 (1) β = 90.0 (1) γ = 85.0 (1)

Atomic positions:

	x	y	z
Fe1	0	0	0
Fe2	0.238(14)	0.078(11)	0.448(27)
F1	0	0.5	0
F2	0.256(44)	0.570(66)	0.436(77)
F3	0.073(23)	0.083(90)	0.312(58)
F4	0.153(27)	0.084(90)	0.741(27)
F5	0.333(23)	0.219(75)	0.088(77)
F6	0.329(29)	0.227(76)	0.710(21)
(F7,)	0.237(31)	0.600(69)	0.039(63)

Mean distances: <Fe1-F>=1.986A <Fe2-F>=1.932A <Fe-F>=1.95A

VI - CONCLUSION

This new amorphous FeF_3,xHF, synthetized by "soft chemistry" reaction, crystallizes to Rh-FeF_3: it differs from the previously described amorphous vapor deposited FeF_3, crystallizing mainly to HTB-FeF_3.
A modelization of FeF_3,xHF is proposed, using a quasi-crystalline method. The model consists of separated double layers Fe_3F_{11} : it is figured out that the loss of HF molecules (corresponding to F5 or F6) allows to link the layers, in order to build the framework of corner-sharing octahedra in Rh-FeF_3.
So, it is of interest to correlate the above structural results with the mechanism of formation and growth of Rh-FeF_3 particles. From this viewpoint, a kinetic study is undertaken by Mossbauer spectroscopy and neutron diffraction. A line profile analysis, suggested by the linewidth variations (Fig. 6a) in the neutron spectra, will be performed.

REFERENCES

/1/ Litterst, F. J., J. Physique Lett. **36** (1975) L-197.
/2/ Ferey, G., Leclerc, A. M., De Pape, R., Mariot, J. P. and Varret, F., Solid State Commun. **29** (1979) 477.
/3/ Ferey, G., Coey, J. M. D., Henry, M., Teillet, J., Varret, F. and Buder, R., J. Mag. Mag. Mat. **15-18** (1980) 1371.
/4/ Eibschutz, M., Lines, M. E., Van Uitert, L. G., Guggenheim, H. J. and Zydzik, G. J., Phys. Rev. **B29** (1984) 3843.
/5/ Hepworth, M. A., Jack, K. H., Peacock, R. D. and Westland, G. J. Acta Crystallogr. **10** (1967) 63.
/6/ Leblanc, M., Pannetier, J., Ferey, G. and De Pape, R., Rev. Chim. Miner. **22** (1985) 107.
/7/ Le Bail, A., Jacoboni, C. and De Pape, R., Section A19, Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Solids, Grenoble (1985).
/8/ Magneli, A., Acta Chem. Scand. **7** (1953) 315.
/9/ Brosset, C., Anorg. Allgem. Chem. **239** (1938) 301.
/10/ Heger, G., Geler, R. and Babel, D., Solid State Commun. **9** (1971) 335.
/11/ Babel, D., Pausewang, G. and Viebahn, W., Z. Naturforsch. **22b** (1967) 1219.
/12/ Lopez-Herrera, M. E., Varret, F., Calage, Y. and Ferey, G., J. Mag. Mag. Mat. **44** (1984) 304.

CONCLUSION GENERALE

L'E.X.A.F.S., la diffraction des neutrons, la modélisation convergent pour établir la coordinence octaédrique des éléments 3d dans nos verres fluorés. De façon analogue aux verres silicatés, pour lesquels la distance Si-O des tétraèdres SiO_4 est pratiquement constante, la distance Mt-F paraît très peu susceptible de varier ; l'angle F-Mt-F doit rester voisin de 90°. Dans les silicates, les tétraèdres SiO_4 sont associés exclusivement par sommets, la distribution des angles Si-O-Si est importante. Les octaèdres MtF_6 se connectent entre eux par 3 ou 4 de leurs sommets, les angles Mt-F-Mt sont vraisemblablement compris entre 125 et 180°. Si des liaisons entre octaèdres par arêtes n'ont pu être très clairement établies, leur occurence est probable dans les verres du type "$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$", en proportion inférieure vraisemblablement au quart des liaisons. Pour les gros cations, une coordinence unique n'est pas établie, leur environnement ne semble pas spécialement plus distordu dans les verres que dans certains composés cristallisés.

S'il existe un ordre chimique dans les verres fluorés, il n'y a aucune périodicité tridimensionnelle dans l'arrangement structural. Décrire ces verres en termes d'arrangement apériodique d'octaèdres liés par sommets, les gros cations étant en sites intersticiels est probablement correct, mais c'est un raccourci peu explicite. Malgré l'absence de périodicité qui caractérise (im)précisément les verres, le premier réflexe du chercheur confronté au problème de la structure des amorphes est de se raccrocher aux polymorphes cristallisés s'ils existent, ne serait-ce que pour établir des comparaisons. Ces polymorphes existent dans le cas des verres fluorés, l'établissement de leurs structures n'a précédé que de très peu la

découverte des verres ou même leur est postérieur. A peu de chose près, le même raccourci descriptif peut leur être appliqué : la structure des phases cristallines de même formulation que nos verres (ou voisine) est constituée par un arrangement périodique d'octaèdres associés en majorité par des sommets, les gros cations étant en sites intersticiels. Plus précisément, les arrangements anioniques compatibles avec l'existence en grand nombre de sites octaédriques sont des empilements du type hexagonal compact ou cubique faces centrées. En particulier, la structure de la variété cristallisée du verre "$BaCuFeF_7$" se décrit comme un empilement hexagonal compact, relativement peu déformé, d'ions F^- et Ba^{a+} strictement ordonnés. Il est difficile d'envisager pour le verre un arrangement radicalement différent. Rien ne s'oppose à ce que, localement, la même organisation puisse exister avec des variantes consécutives à des défauts dans l'arrangement des ions Ba^{a+}.

Cette vue explique peut-être le succès relatif des modèles quasicristallins au chapitre V. L'accord entre les fonctions d'interférence ou distributions atomiques observées et calculées est obtenu par un réajustement des paramètres qui définissent le modèle initial. Est-il raisonnable de chercher à interpréter la façon dont évolue le modèle initial, ou bien tout cela n'est-il qu'un artefact mathématique ; le problème se pose quelle que soit la méthode de simulation employée, il se posera toujours. Il est un fait qu'aucun de nos modèles ne cadre avec la régularité des octaèdres MtF_6 mise en évidence principalement par E.X.A.F.S.

La caractérisation des verres fluorés est en évolution constante et rapide. En ce qui concerne les problèmes de structure, il reste un long chemin à parcourir. En particulier, nous n'avons encore aucune information concernant les possibles hétérogénéités : fluctuations de composition, densité... ; dans la course pour atteindre les seuils d'atténuation théoriques ($\simeq 10^{-3}$ dB/km), ces problèmes risquent de prendre le relai des problèmes de purification chimique.

ANNEXE A

Fluoride glasses of 3d transition metals

C. Jacoboni, A. le Bail & R. de Pape

Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques — ERA 609, Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 Le Mans, Cedex (France)

Large vitreous areas have been found in PbF_2–MF_2–MF_3 systems (M = 3d transitional element). The chemical and thermal conditions of preparation are given. These glasses exhibit interesting physical properties: good infrared transparency up to 7·5 μm for 3 mm thickness, luminescence with rare earth ions, and spin glass behaviour for high Mn^{2+}/Fe^{3+} content. Furthermore, the octahedral coordination of 3d glass former ions gives a structural originality for these glasses as compared with fluoroberyllate or fluorozirconate glasses which are built on different coordinations.

Previously fluoroberyllate glasses have been studied because of their structural analogy with silicate glasses.[1–7] The logical continuation of the work was the replacement of the inconvenient BeF_2 with MgF_2[8] and recently studies on ZrF_4, HfF_4, or ThF_4 based fluoride glasses have shown a large diversity of glassy domains[9–12] and the potential of these materials for infrared transmission.

In 1978 Miranday[13,14] prepared a new family of fluoride glasses which differ from previous ones by the high content of 3d transition metal fluorides. The aim of this paper is to report on the properties of this class of fluoride glasses.

Experimental procedures

The handling of 3d transition element fluorides requires some precautions because of their sensitivity to hydrolysis by atmospheric water, which leads to the formation of oxides at temperatures higher than 300°C. Consequently, all operations (weighing, mixing, melting, and casting) were performed in dry boxes on line with an automated dryer unit.

The starting fluorides are prepared in the laboratory in different ways:

1. $PbO + 2HF \rightarrow PBF_2 + H_2O$
2. GaF_3:$GaOOH + HF_{aq} \rightarrow$

$$GaF_3, 3H_2O \xrightarrow[-3H_2O]{HF_{gas}} GaF_3$$

3. M_tF_2 and M_tF_3 (where M_t is a 3d transition element) were obtained from the action of HF_{gas} on anhydrous chlorides: the chlorides were obtained from commercial hydrated chlorides by dehydration under a dry ($N_2 + HCl$) stream.

The mixture of starting fluorides was placed in a covered platinum crucible and heated at between 600 and 900°C. The glass was cast on a preheated (200–250°C) bronze mould whose temperature was held for 30 min then cooled to room temperature at 200 degC/h.

Chemical studies

The first 3d transition metal glasses were found in the systems MF–M_tF_2–M_tF_3 with MF = LiF, NaF, KF, or RbF; M_tF_2 = PbF_2, CaF_2, SrF_2, CdF_2, or BaF_2, and M_tF_3 = FeF_3, CrF_3, VF_3, or GaF_3. Figure 1 shows the glassy domain in the NaF–SrF_2–CrF_3 system.

The second series of glasses were in the ternary systems PbF_2–$M_t^{II}F_2$–$M_t^{III}F_3$ with M_tF_2 = MnF_2, FeF_2, ZnF_2, or CuF_2 and M_tF_3 = FeF_3, CrF_3, VF_3, GaF_3, or InF_3. The wide glassy domains (quenching at 20 degC) of PbF_2–MnF_2–FeF_3 and PbF_2–MnF_2–InF_3 systems are shown in Figure 2. The combination of good stability with promising infrared transparency led to more complete chemical investigations.[15,16]

Many attempts to improve vitrification have been made, taking care to maintain the infrared transparency, by the addition or substitution of other fluorides have been made; Table 1 lists the best compositions obtained in the PbF_2–MnF_2–FeF_3 and PbF_2–MnF_2–GaF_3 systems together with their main physical characteristics. Figure 3 shows the variation of the infrared transparency of the $45PbF_2$, $20MnF_2$, $35FeF_3$ glass with composition: the replacement of part of the PbF_2 by CaF_2 does not improve the vitrification and beyond 5% the transmission de-

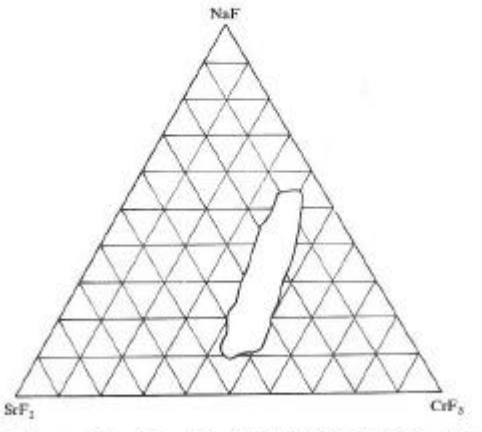


Figure 1. *Area of glass formation in the NaF–SrF_2–CrF_3 system*

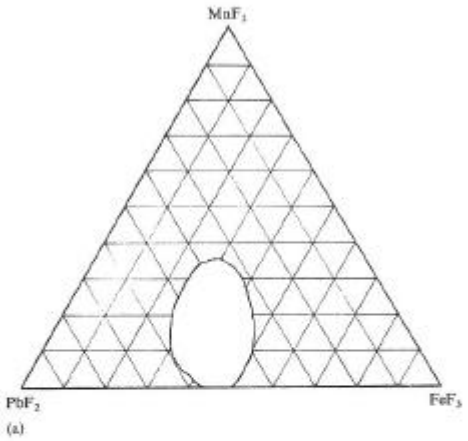


Figure 2. *Areas of glass formation in the PbF_2–MnF_2–FeF_3 (a) and PbF_2–MnF_2–InF_3 (b) systems*

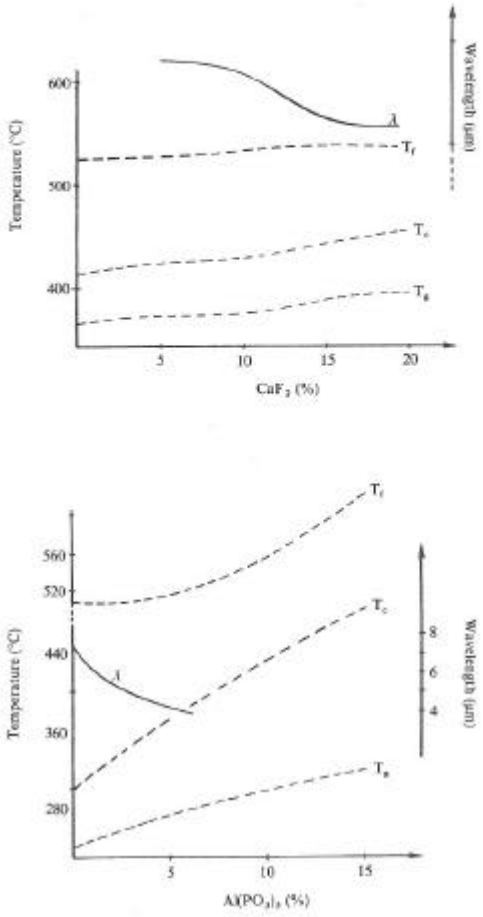


Figure 3. *Variation of the infrared transmission threshold with concentration of additives in the $45PbF_2$. $20MnF_2$. $35FeF_3$ glass*

Table 1. *Compositions and properties of the glasses studied*

Composition	*Size (mm)*	*Density ($g\ cm^{-3}$)*	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)	*Standard thickness, 3 mm Maximum transmittance for $\lambda > 2.5\ \mu m$ (%)*	*λ for $T > 50\%$ (μm)*	n_D	ν
$45PbF_2$, $20MnF_2$, $35FeF_3$ (base composition)	10 × 10 × 1	6·0						1·644	31
$45PbF_2$, $17MnF_2$, $35FeF_3$, $3CuF_2$, $2AlF_3$	22·9 × 14·4 × 4	5·9	243	304	525	70	7·3	1·643	31
$45PbF_2$, $17MnF_2$, $30FeF_3$, $3CuF_2$, $5YF_3 + 2AlF_3$	38·5 × 9·6 × 8·1	5·9	244	306	511	85	7·7	1·640	33
$45PbF_2$, $20MnF_2$, $30FeF_3$, $5YF_3$, $2AlF_3$	37 × 10·1 × 7·8	5·9	249	317	524	90	7·6	1·6395	31
$40PbF_2$, $20MnF_2$, $35FeF_3$, $5CaF_2 + 5AlF_3 + 2UF_4$	25·5 × 21 × 3·8	5·5	285	390	497	50	—	1·6115	29
$42PbF_2$, $17MnF_2$, $32FeF_3$, $3SrF_2 + 5YF_3 + 2AlF_3$	37 × 9·7 × 8	5·4	251	317	520	90	7·6	1·6275	34
	52 × 18 × 11·5							1·6322	34
$42PbF_2$, $17MnF_2$, $32FeF_3$, $3SrF_2$, $3CuF_2$, $2InF_3$, $1LaF_3 + 2AlF_3$	15·5 × 10 × 8·3		248	297	519	75	7·3	1·630	31
$45PbF_2$, $17MnF_2$, $27FeF_3$, $3CuF_2$, $3CrF_3$, $5YF_3 + 2AlF_3$	40 × 8·2 × 10		254	308	518	60	7·4	1·6445	33
*$42PbF_2$, $17MnF_2$, $30FeF_3$, $3SrF_2$, $3CuF_2$, $5YF_3 + 2AlF_3$	24 × 12·5 × 8·2	5·5	253	310	523	90	7·7	1·6345	33
$45PbF_2$, $20MnF_2$, $30FeF_3$, $5GaF_3 + 5YF_3 + 2AlF_3$	40 × 8 × 8	5·9	268	354	500	85	7·6	1·626	32
$36PbF_2$, $24MnF_2$, $40GaF_3$ (base composition)	23·5 × 14 × 3·7		278	399	521	80	4·3		
$36PbF_2$, $24MnF_2$, $40GaF_3 + 2Al(PO_3)_3$	20 × 14·2 × 3·3	5·2	270	340	513	75	7·9	1·5785	43
$36PbF_2$, $21MnF_2$, $36GaF_3$, $3CuF_2$, $4YF_3 + 2ZrF_4$	26 × 14 × 3·7	5·2	270	339	527	85	7·7	1·5795	41
$36PbF_2$, $22MnF_2$, $36GaF_3$, $2CoF_2$, $4YF_3 + 2ZrF_4$	18 × 13·7 × 4·8		263	341	515	85	7·9	1·5775	47
$36PbF_2$, $24MnF_2$, $36GaF_3$, $4YF_3 + 2ZrF_4$	22 × 13·6 × 3·6	5·3	272	349	521	85	7·9	1·5815	47
$36PbF_2$, $24MnF_2$, $36GaF_3$, $4YF_3 + 1\ UF_4$	22 × 18 × 7·8	5·6	273	336	526	98	7·9	1·5767	40
†$36PbF_2$, $24MnF_2$, $35GaF_3$, $5YF_3 + 2AlF_3$	21·9 × 13·6 × 3·3	5·2	275	341	532	91	7·8	1·5877	43
$36PbF_2$, $24MnF_2$, $33GaF_3$, $7YF_3 + 2AlF_3$	24·6 × 8 × 8	5·2	278	336	540	95	7·9	1·5730	41
$34PbF_2$, $22MnF_2$, $35GaF_3$, $2SrF_2$, $2CuF_2$, $5YF_3 + 2AlF_3$									

*glass PMF20 (see Figure 5)
†glass PMG13 (see Figure 5)

creases; whereas the addition of $Al(PO_3)_3$ makes the vitrification easier but it dramatically affects the infrared transparency.

The vitrification of PMF and PMG glasses may be improved while still maintaining good infrared properties by the replacement of PbF_2 by 3–5% SrF_2, the replacement of MnF_2 by 2–5% CuF_2 or ZnF_2, or the addition of 3–10% YF_3 or 2–5% AlF_3.

The limited solubility of ZrF_4 below a content of 10% in these glasses may indicate that the fluorozirconate glasses may be expected to have a different structure.

In the PbF_2–MF_2–MF_3 systems the best vitrification results are obtained in the order $Mn^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ and $Fe^{3+} > Ga^{3+} > V^{3+}$; the use of Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{3+} often leads to partially crystallised materials ('vitrocerams').

Characterisation of the glasses

The glasses are resistant to atmospheric moisture and may be kept at up to 200°C in air without damage. Their resistance to an aqueous solution depends on the pH, the attack being greater in an acidic medium. Other general physical properties of these glasses include a thermal expansion comparable to that of fluorozirconates ($\simeq 15 \times 10^{-6}$) and a low hardness ($200 < H_{V100} < 300$).

For some compositions, an excellent coating on pure or alloyed aluminium or copper is possible if the temperature of the metallic substrate is held 20 degC above the transition temperature. The adherence on iron or steel is very dependent upon the surface state.

The samples may be polished by abrasion on dry or oiled surfaces and cleaned by trichlorethylene or chloroform.

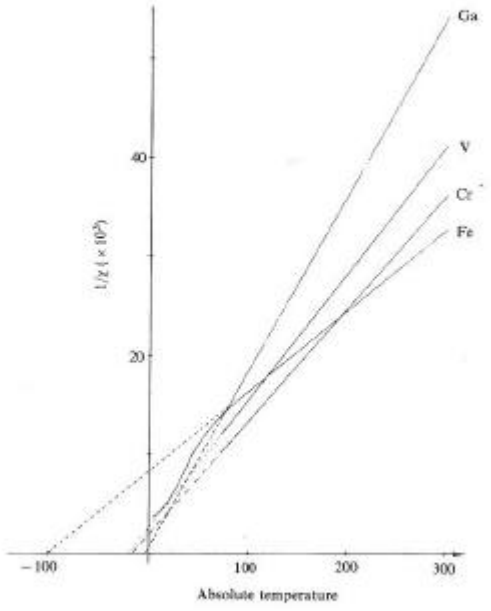


Figure 4. *Variation of magnetic susceptibility with temperature for $Pb_2MnM^{III}_1F_9$ glasses*

Magnetic properties

Magnetic studies on 3d transition metal fluoride glasses corroborate the predominance of superexchange antiferromagnetic interactions. Figure 4 shows the magnetic susceptibility of $2PbF$–MnF_2–MF_3 glasses with $M^{III} = V^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+}, or Ga^{3+}. Table 2 gives the Curie temperature and it can be shown that for d^5–d^5 (Mn^{2+}–Fe^{3+}) the first neighbour interactions are strongly antiferromagnetic.

Magnetic vitreous insulators with predominant superexchange antiferromagnetic interactions are frustrated systems because of their topological disorder. They may have a spin glass transition at low temperature. In the case of the PbF_2–MnF_2–FeF_3 and $2PbF_2$–MnF_2–FeF_3 glasses, such a transition has been found by ac susceptibility measurements at 11·77 and 5·26 K respectively. Extensive studies have been performed on these glasses.[17-20]

Table 2. *Curie temperatures of some of the glasses studied*

Glass	*Curie temperature (K)*
$PbMnFeF_7$	−190
$PbCuFeF_7$	−130
Pb_2MnFeF_9	−100
Pb_2MnCrF_9	−20
Pb_2MnVF_9	−20
Pb_2MnGaF_9	−10

Optical properties

Ultraviolet and visible

Except for Mn in $MnCrF_5$[21] the 3*d* transition metals in crystalline fluorides are always in octahedral coordination. The absorption spectra of glasses based on Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, or V^{3+} show complete analogy with those of crystalline compounds[14] and as the crystallochemical behaviour of Mn^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, and Ga^{3+} ions is similar to that of the above ions, we can consider our glasses as being composed of M_1F_6 octahedra linked together. Because of the charge transfer phenomenon for glasses based on Fe^{3+} and Ga^{3+}, the latter are more suitable for the visible region, but close to 0·28 μm there is a large absorption peak due to Pb^{2+} which closes the transparency window towards the ultraviolet.

Luminescence

These glasses are the first examples in fluorine chemistry of the coexistence of large amounts of 3*d* and 4*f* ions; this is of interest first for magnetism and second for optics because of their very low absorption in the far infrared (giving hopes of making optical fibres with weak Rayleigh scattering) together with low vibrational frequencies (which are a major condition for low multiphonon deexcitation, competing with luminescence). Luminescence studies were therefore under-

taken on Er^{3+} in the PbF_2–(Mn, Zn)F_2–GaF_3 glasses[22] and Mn^{2+}–Er^{3+} energy transfer was found for the manganese glass.

Infrared transparency

Very good transparency is maintained down to 7·5 μm in all the glasses studied up to a thickness of 3 mm (Figure 5) and hence these materials, specially the PMG glasses, are potential candidates for 2–6 μm windows. Tests on the possibility of making fibres are in progress.

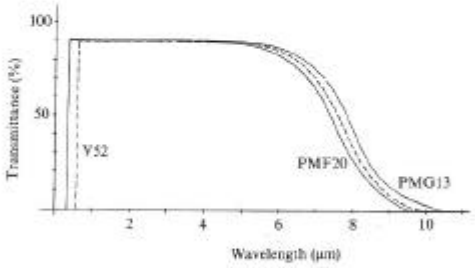


Figure 5. *Infrared window of PMF 20 and PMG 13 glasses (Table 1) compared to that of fluorozirconate glass V52*[23]

Structural considerations

Visible and ultraviolet absorption spectra unambiguously show that the 3*d* transition network forming ions are in octahedral coordination. Thus the structure of these glasses differs from that of fluorozirconate glasses in which the average coordination seems to be higher. The crystallochemical problem, therefore, is to account for a metastable vitreous state by the means of regular octahedral connections. The results of ^{19}F NMR on $2PbF_2$–MnF_2–FeF_3 glass with diamagnetic ion substitutions (Mn^{2+}/Zn^{2+} and Fe^{3+}/Ga^{3+}) are consistent with a corner-shared octahedral chain model with no Mn–Mn or Fe–Fe pairs.[19] This kind of reticulation agrees well, for average paramagnetic ion distances, with preliminary results from neutron diffraction experiments.[24]

Acknowledgement

Part of this work has been made under financial support of DRET (Division Optique).

References

1. Goldschmidt, V. M. (1926). *Skr. norske Vidensk-Akad. Mat.-naturv. Kl.* **8**, 7.
2. Roy, D. M., Roy, R. & Osborn, E. F. (1950). *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 185.
3. Imaoka, M. & Mizusawa, S. (1953). *J. Ceram. Ass. Japan* **61**, 13.
4. Heyne, G. (1933). *Angew. Chem.* **46**, 473.
5. Vogel, W. & Gerth, K. (1958). *Glastech. Ber.* **31**, 15.
6. Izumitani, T. & Terai, R. (1952). *Bull. Osaka Ind. Res. Inst.* **3**, 25.
7. Sun, K. H. & Callear, T. (1949). USP 2 466 506.
8. Sun, K. H. (1949). USP 2 466 509.
9. Poulain, M., Poulain, M., Lucas, J. & Brun, P. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 243.
10. Poulain, M., Chantanasinh, M. & Lucas, J. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 151.
11. Drexhage, M. G., Moynihan, C. T. & Saleh, M. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 213.
12. Guery, J., Courbion, C., Jacoboni, C. & De Pape, R. To be published in *Mater. Chem.*
13. Miranday, J. P., Jacaboni, C. & De Pape, R. (1979). *Rev. Chim. minér.* **16**, 277.
14. Miranday, J. P., Jacaboni, C. & De Pape, R. (1981). *J. Non-Cryst. Solids* **43**, 393.
15. Brevet ANVAR-CNRS Serie 23 no. 79–07785.
16. Contrat DRET, Division Optique (80/1045).
17. Renard, J. P., Miranday, J. P. & Varret, F. (1980). *Solid St. Commun.* **35**, 41.
18. Velu, E., Renard, J. P. & Miranday, J. P. (1981). *J. Physique* **42**, 237.
19. Dupas, C., Le Dang, K., Renard, J. P., Veillet, P., Miranday, J. P. & Jacoboni, C. (1981). *J. Physique* **42**, 1345.
20. Renard, J. P., Dupas, C., Velu, E., Jacoboni, C., Fonteneau, G. & Lucas, J. (1981). *Physica B* **108**, 1291.
21. Ferey, G., De Pape, R., Poulain, M., Grandjean, D. & Hardy, A. (1976). *Acta crystallogr.* **B33**, 1409.
22. Reisfeld, R., Katz, G., Spector, N., Jørgensen, C. K., Jacoboni, C. & De Pape, R. (1982). *J. Solid St. Chem.* **41**, 253.
23. Poulain, M. & Lucas, J. (1978). *Verres Réfract.* **32** (4), 505.
24. Le Bail, A., Courbion, G., Jacoboni, C. & De Pape, R. Accepted for publication in *J. Solid St. Chem.*

ERRATA

(Principales corrections)

page 5 : ...$\bar{R} = R_j + \sigma_d$, $\bar{R}$ correspondant...
...de connaître $\bar{R}$ ou σ_d...
...d'une valeur σ_d (ou $\bar{R}$)...

page 7 : ...$BaCuFeF_7$ 2,099-2,111

page 9 : ...structure perovskite (annexe du chapitre)...

page 10 : ...Les distances interatomiques...
...inhomogénéité...

page 11 : ...périodique...
...σ_i N_i...

page 16 : ...pour les verres (figures 13, 15, 17, 19, 21)...

page 23 : ...exp $(-2\sigma^2k^2)$...
...du fait de sa sélectivité...

page 28 : ...Na_2MgGaF_7...

page 29 : ...$e^{-2\sigma j^2k^2}$

page 31 : ...$a\sqrt{3}/2$ $a\sqrt{2}$ $a\sqrt{3}$

page 33 : ...liaison M-F...
...σ_M et σ_F...
...et σ_F très élevé...

page 46 : ...où l'on suppose...

page 49 : ...Angstroems...
...$a\sqrt{2}$ $a\sqrt{3}$ $a\sqrt{5}$...
...Fe-Fe si une plus grande...

page 50 : ...$a_c\sqrt{2}$...

page 52 : ...dans certains verres ; les résultats...

page 58 : ...diffraction des neutrons...
...chapitre II-IV...

page 59 : ...figure 2 ——> $\bar{b}Mt$...

page 73 : ...figures 21 et 23 ——> $\bar{b}Mt$...

page 74 : ...ce phénomène était moins sensible pour la différence
"Pb_2MnGaF_7" - Pb_2MnVF_7...

page 75 : ...figure 24 Cr (D)...

page 74 : ...ce phénomène était moins sensible pour la différence "Pb_2MnGaF_7" - Pb_2MnVF_7...

page 75 : ...figure 24 Cr (D)...

page 83 : ...en tant que...

page 84 : ...calculées...

page 85 : ...distribution...

page 102 : ...turbostratique...

page 107 : ...un autre cas concernant...

page 116 : ...Verre "$BaCuFeF_7$"
...n'autorise...

page 121 : ...approximation...

Conclusion Générale : ...arrangement apériodique d'octaèdre...

RESUME DE THESE

Le problème structural posé par les verres fluorés des éléments de transition 3d est abordé par EXAFS, diffraction (rayons X, neutrons) et modélisation.

L'étude concerne trois familles de verres dans des systèmes ternaires pour les formulations :

- "$Pb_2Mt^{II}Mt^{III}F_7$" ;

- "$M^{II}Mt^{II}Mt^{III}F_7$", M^{II} = Pb^{2+}, Ba^{2+} ;

- "$Na_6M^{II}_6Mt^{III}_7F_{40}$", M^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+} ;

où Mt^{II} = Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} et Mt^{III} = V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}.

Un environnement octaédrique est établi pour les divers Mt. Les octaèdres MtF_6 se connectent de façon prépondérante par sommets. Si l'environnement de Ba^{2+} et Pb^{2+} est très distordu, il ne l'est pas spécialement plus que dans certaines phases cristallines proches ou contenues dans les domaines vitreux.

Une méthode originale de simulation des fonctions d'interférence (rayons X, neutrons) est proposée. Elle dérive d'un procédé d'analyse globale des spectres de diffraction de poudres en termes de taille des cristallites et de distorsions du réseau.

Les meilleurs modèles d'organisation structurale des verres sont obtenus à partir des phases cristallines de formulation voisine ou identique. Leur point commun est un empilement compact des ions F^- et des gros cations dont les métaux de transition occupent les sites octaédriques.

MOTS-CLES

- Verres fluorés des éléments 3d
- Modélisation structurale des amorphes
- Diffraction
- Rietveld
- EXAFS
- Fluorures