



HAL
open science

Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées

Hélène Guengard

► **To cite this version:**

Hélène Guengard. Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1994. Français. NNT : 1994BOR10618 . tel-00140033

HAL Id: tel-00140033

<https://theses.hal.science/tel-00140033>

Submitted on 4 Apr 2007

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

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

N° d'ordre : 1181

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hélène GUENGARD**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE - SCIENCES DES MATERIAUX

Titre : Transitions de phases structurales dans des elpasolites fluorées

Soutenu le : 15 Novembre 1994

Après avis de : MME F. BOUREE
M M. MORENO

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM J. ETOURNEAU, Professeur
M. COUZI, Directeur de Recherche, CNRS
MME F. BOUREE, Ingénieur CEA
MM J.-C. CHAMPARNAUD-MESJARD, Professeur
J. GRANNEC, Professeur
M. MORENO, Professeur
A. TRESSAUD, Directeur de Recherche, CNRS

President
Rapporteur
Examineurs

A mes parents

A ma soeur, mon frère et toute ma famille

A tous ceux que j'aime

A Michel

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'université de Bordeaux I.

Je remercie Monsieur le Professeur J.ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueillie et d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Madame F.BOUREE, Ingénieur CEA au Laboratoire Léon Brillouin de Saclay, a bien voulu examiner ce travail et participer à ce jury de thèse. Je la remercie sincèrement.

Monsieur M.MORENO, Professeur à l'université de Santander en Espagne, m'a accueillie lors de mon séjour au sein de son équipe avec beaucoup de gentillesse et de disponibilité. Je le remercie d'avoir bien voulu examiner ce travail et participer à ce jury de thèse.

Monsieur J.-C.CHAMPARNAUD-MESJARD, Professeur à l'université de Limoges, m'a fait l'honneur de participer à ce jury de thèse. Je le remercie vivement.

Monsieur M.COUZI, Directeur de Recherche au CNRS a apporté à ce travail toute son expérience et ses compétences dans le domaine de la diffusion Raman. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour sa bienveillance et sa disponibilité à mon égard, ainsi que pour avoir bien voulu participer à ce jury de thèse.

Monsieur J.GRANNEC, Professeur à l'université de Bordeaux I et Monsieur A.TRESSAUD, Directeur de Recherche au CNRS, ont assuré la direction de cette thèse. Leur présence constante, leurs conseils et leur expérience ont constitué pour moi une aide précieuse dans mon travail. Je souhaite également leur exprimer ma gratitude pour tout ce qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois années et pour la gentillesse qu'ils m'ont toujours témoignée.

Monsieur P.GRAVEREAU m'a fait bénéficier de sa compétence dans le domaine de la cristallographie avec une disponibilité dont je le remercie vivement.

Monsieur L.LOZANO m'a apporté son aide permanente , notamment concernant les traitements sous fluor. Je le remercie sincèrement.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à Messieurs :

** T.ROISNEL pour son accueil au Laboratoire Léon Brillouin et sa participation aux études structurales par diffraction des neutrons*

** V.RODRIGUEZ pour les affinements structuraux dans l'hypothèse d'entités rigides*

** J.-P.CHAMINADE pour l'élaboration de monocristaux par la méthode de Bridgman*

** J.SENEGAS pour sa collaboration concernant les études RMN, J.-M.BOBE pour son aide précieuse au cours des expériences*

** J.-M.DANCE pour les études RPE*

Mes remerciements vont également à Messieurs J.-P.CAZORLA, B.DARRIET, A.DEMOURGUES, P.DURAND, L.FOURNES, F.GUILLEN, B.LESTIENNE, C.PARENT, J.PORTIER, L.RABARDEL, L.TRUT, J.-J.VIDEAU, J.VILLOT, F.WEILL.

Que tous les étudiants ou stagiaires qu'il m'a été donné de rencontrer au cours de ma thèse soient ici remerciés pour leur sympathie, et tout particulièrement Ezzedine BEN SALEM, Malika HAMADENE, Eric HARFMANN, Natàlia HUDAKOVA-TOMASOVICOVA, Fabrice MOGUET, Arlette OCAFRAIN, Aline ROUGIER et Sabine SARRAUTE.

Jean-François GERVAIS mérite une attention toute spéciale pour m'avoir supportée à ses côtés durant ces trois années avec une égale patience.

SOMMAIRE

	Pages
<i>INTRODUCTION</i>	1
<i>CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i>	5
<i>I- METHODES DE PREPARATION</i>	6
I-1- Fluorures de départ	6
I-1-1- Préparation sous courant de fluor	6
I-1-2- Elaboration sous courant de HF	6
I-1-3- Utilisation de NH_4HF_2	6
I-2- Synthèse des matériaux	7
I-3- Techniques de croissance cristalline	7
<i>II- ANALYSE STRUCTURALE</i>	9
II-1- Diffraction des rayons X	9
II-1-1- Etude des échantillons pulvérulents	9
II-1-2- Etudes sur monocristaux	11
II-2- Diffraction des neutrons	11
<i>III- MESURES THERMIQUES</i>	12
<i>IV- ETUDES SPECTROSCOPIQUES</i>	13
IV-1- Résonance paramagnétique électronique	13
IV-2- Mesures de luminescence	13
IV-3- Résonance magnétique nucléaire	13
IV-4- Diffusion Raman	14

CHAPITRE II : ETUDES STRUCTURALES	16
I- LA STRUCTURE TYPE ELPASOLITE	18
I-1- L'elpasolite prototype K_2NaAlF_6	18
I-2- Conditions de stabilité de la structure cubique	21
I-3- Domaines de solutions solides	22
II- AFFINEMENTS STRUCTURAUX DES PHASES A_2KMF_6 ($A = Rb, Tl$; $M = Ga, Sc, In, Y$)	26
II-1- Etudes sur poudres à température ambiante des phases Rb_2KMF_6 ($M = Ga, In$) cubiques	26
II-2- Affinements structuraux par diffraction des neutrons des trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6	32
II-2-1- Variété cubique ($T = 300K$)	32
II-2-2- Variété quadratique ($T = 240K$)	34
II-2-3- Variété monoclinique ($T = 150K$)	39
II-2-4- Affinements structuraux dans l'hypothèse d'entités ScF_6 rigides	42
II-3- Affinement structural sur poudre à température ambiante de la phase monoclinique Rb_2KYF_6	47
II-4- Affinement structural sur poudre à température ambiante de Tl_2KInF_6	52
III- SUBSTITUTIONS CATIONIQUES DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE : LES SOLUTIONS SOLIDES $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($-0,45 \leq x \leq 0,45$) et $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($-0,25 \leq x \leq 0,25$)	56
III-1- Limites des domaines et variation des paramètres de maille	56
III-2- Affinement structural sur poudre à température ambiante des composés $Rb_{1,60}K_{1,40}InF_6$ et $Rb_{2,40}K_{0,60}InF_6$	60
III-3- Affinement structural de $Tl_{2,2}K_{0,8}InF_6$ sur monocristal	62

	Pages
CHAPITRE III : TRANSITIONS DE PHASES DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE	67
I- LA SERIE Rb_2KMF_6	71
I-1- Evolution des températures de transition en fonction de la taille du cation trivalent	71
I-1-1- Les cations de petite taille	71
I-1-2- Les cations de taille intermédiaire	71
I-1-3- Les cations de grande taille	72
I-2- Influence de la pression sur les températures de transition	72
I-2-1- La loi d'évolution générale	72
I-2-2- Le cas particulier des elpasolites halogénées	75
II- INFLUENCE DES CATIONS MONOVALENTS : LES COMPOSES Rb_2KInF_6, Tl_2KInF_6 et Tl_2AgInF_6	78
II-1- Détection des transitions de phases par microcalorimétrie et diffraction X à basse température	78
II-1-1- Rb_2KInF_6	78
II-1-2- Tl_2KInF_6	81
II-1-3- Tl_2AgInF_6	82
II-2- Caractérisation par R.P.E	82
II-2-1- $Rb_2KInF_6 : Cr^{3+}$	82
II-2-2- $Tl_2KInF_6 : Fe^{3+}$	84
III- MESURES DE LUMINESCENCE	86
III-1- But de l'étude : propriétés optiques et transitions de phases	86
III-2- Détection des transitions de phases dans $Rb_2KInF_6 : Cr^{3+}$ par mesures de luminescence	87
III-2-1- Mesures de densité optique	87
III-2-2- Spectres d'absorption et d'émission	89

IV- INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS CATIONIQUES SUR LES TEMPERATURES DE TRANSITIONS DE PHASES	92
IV-1- Microcalorimétrie et diffraction X à basse température	92
IV-2- Influence de la taille des cations sur les températures de transitions de phases	96
CHAPITRE IV : MOUVEMENTS ATOMIQUES MIS EN JEU ET DYNAMIQUE DES TRANSITIONS DE PHASES	101
I- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU NOYAU ¹⁹F	103
I-1- La phase prototype K₂NaAlF₆	103
I-1-1- Etude sur poudre	103
I-1-2- Etude sur monocristal	106
I-2- Les composés Rb₂KInF₆ et Rb₂KYF₆	107
I-2-1- Résultats expérimentaux	107
I-2-1-a- Rb ₂ KInF ₆	107
I-2-1-b- Rb ₂ KYF ₆	107
I-2-2- Attribution de la valeur du second moment à basse température aux interactions en réseau rigide	110
I-2-3- Interprétation de la variation thermique du second moment	113
I-3- La phase Tl₂KInF₆	115
I-3-1- Résultats expérimentaux	115
I-3-2- Interprétation de la variation thermique du second moment	115
II- DIFFUSION RAMAN	119
II-1- Résultats expérimentaux : Spectres Raman de Rb₂KInF₆ et Rb₂KScF₆	119
II-1-1- Attribution des spectres à température ambiante	119
II-1-2- Variation thermique des spectres	123

II-2- Dynamique de réseau et transitions de phases dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6	128
II-2-1- Attribution des nouvelles composantes à basse température	128
II-2-2- Mécanismes de transitions de phases : displacifs ou ordre-désordre?	132
II-3- Evolution des mécanismes de transition au sein de la série Rb_2KMF_6	135
<i>CONCLUSION</i>	138
<i>ANNEXE I : Les transitions de phases structurales : généralités et classification</i>	141
<i>ANNEXE II : Spectroscopies RMN, RPE et Raman</i>	150
<i>LEGENDES DES FIGURES</i>	161
<i>LEGENDES DES TABLEAUX</i>	167

INTRODUCTION

La structure des composés de type elpasolite A_2BMX_6 dérive de celle de la perovskite AMX_3 par un ordre entre les cations B^+ et M^{3+} en site octaédrique, conduisant ainsi à un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres BX_6 et MX_6 alternés (1). Toutefois, de par la petite taille du cation M^{3+} , cette structure est généralement considérée d'un point de vue spectroscopique comme constituée d'octaèdres MX_6 isolés. Durant ces dernières années, de nombreux travaux ont porté sur l'étude des propriétés optiques de divers ions (Ce^{3+} (2), V^{3+} (3), Cr^{3+} (4,5)...) au sein de matrices elpasolites chlorées ou fluorées, et des applications dans le domaine des lasers ont été envisagées (6). Plus récemment, le fluorure Rb_2KInF_6 dopé au cérium s'est avéré être un matériau candidat pour la détection des neutrinos solaires (7).

Au-delà de ses propriétés attractives en tant que réseau hôte d'ions dopants, la structure elpasolite présente un intérêt plus fondamental dans le domaine des transitions de phases. Les mécanismes de transitions, attribués de façon générale à des modes de vibrations ou de rotations des entités octaédriques, sont encore mal élucidés dans les elpasolites fluorées A_2BMF_6 . L'étude de ces mécanismes de transitions s'avère tout particulièrement propice dans la série Rb_2KMF_6 , au sein de laquelle trois groupes se différencient en fonction de la taille du cation trivalent M^{3+} (8). Des travaux antérieurs avaient permis d'appréhender par diffusion Raman les processus dynamiques à l'origine des transitions de phases, exclusivement dans le cas d'un cation M^{3+} de petite taille (Fe^{3+}) ou de grande taille (Y^{3+}) (9).

Le but de notre étude consistait à compléter ces résultats, en les étendant en particulier à des cations trivalents de taille intermédiaire (In^{3+} , Sc^{3+}), afin de proposer un modèle relatif aux mécanismes de transitions dans cette série de composés. Nous avons pour cela été amenés à diversifier les techniques d'analyse, qui seront présentées dans la première partie de ce mémoire.

Un second chapitre sera consacré aux études structurales, à diverses températures, de composés de formules générales Rb_2KMF_6 et Tl_2KInF_6 . Les répartitions cationiques au sein des domaines de solutions solides $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ seront étudiées.

L'influence sur les températures de transitions de paramètres tels que la taille du cation trivalent, la pression et les substitutions cationiques sera abordée au cours de la troisième partie.

Un quatrième chapitre traitera de l'aspect dynamique des transitions de phases structurales. Dans un premier temps, les mouvements des atomes de fluor seront mis en évidence par résonance magnétique nucléaire du noyau ^{19}F . La nature de ces mouvements (displacifs ou ordre-désordre) sera ensuite précisée à partir des expériences de diffusion Raman.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION

1- D.Babel

"Structure and bonding", Vol.3, 1, Berlin, Heidelberg, New-York Springer-Verlag (1967)

2- B.F.Aull et H.P.Jensen

Phys. Rev., B34(10), 6647 (1986)

3- C.Reber, H.U.Güdel, G.Meyer, T.Scheild et C.A.Daul

Inorg.chem., 28, 3249 (1989)

4- L.Dubicki, J.Ferguson et B.van Oosterhout

J.Phys.C, 13, 2791 (1980)

5- J.F.Dolan, L.A.Kappers et R.H.Bartram

Phys.Rev., B33, 7339 (1986)

6- S.Mroczkowski et P.Dorain

Journal of the Less-Common Metals, 110, 259 (1985)

7- T.Gaewdang

Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I (1993)

8- I.N.Flerov, A.Tressaud, K.S.Aleksandrov, M.Couzi, M.V.Gorev, J.Granec,

S.V.Melnikova, J.P.Chaminade, S.V.Misyul et V.N.Voronov

Ferroelectrics, 124, 309 (1991)

9- S.Khairoun

Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I (1985)

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I- METHODES DE PREPARATION

I-1- Fluorures de départ

Les fluorures de sodium, potassium, rubidium, thallium et césium sont des produits commerciaux titrant 99,9%. Ils sont desséchés sous vide dynamique à 150°C avant réaction.

Les autres fluorures de départ sont préparés au laboratoire (1.1) à partir de carbonates, de chlorures ou d'oxydes.

I-1-1- Préparation sous courant de fluor

Le fluorure d'argent est obtenu à partir du carbonate Ag_2CO_3 traité sous courant de fluor gazeux. Afin d'éviter une oxydation de l'argent monovalent, la réaction s'effectue à température relativement basse (50°C) et sous un courant de fluor dilué à 20% avec de l'argon.

I-1-2- Elaboration sous courant de HF

CrF_3 et FeF_3 sont préparés à partir des chlorures anhydres correspondants sous courant de fluorure d'hydrogène en nacelle d'or, à 600°C pour CrF_3 et 400°C pour FeF_3 .

I-1-3- Utilisation de NH_4HF_2

Les trifluorures AlF_3 , GaF_3 , InF_3 , ScF_3 et YF_3 sont obtenus après chauffage à 200°-400°C en creuset de platine d'un mélange de NH_4HF_2 en excès et des oxydes correspondants. Un traitement sous courant de HF gazeux à 700°C est nécessaire pour éliminer toute trace résiduelle d'oxyde ou d'oxyfluorure (1.2).

Tous ces fluorures présentant un caractère hygroscopique plus ou moins marqué, leur stockage et leur manipulation s'effectuent en boîte à gants sous atmosphère sèche.

I-2- Synthèse des matériaux

Les composés sont préparés par des méthodes classiques de synthèse à l'état solide, à partir de mélanges en proportions stoechiométriques des fluorures binaires. Les réactions s'effectuent en tube de platine scellé, pendant 15 heures, à des températures variant de 500°C à 800°C selon le système étudié. Chaque produit est ensuite homogénéisé par broyage, puis est recuit à température appropriée. Tous les refroidissements sont effectués par trempe.

I-3- Techniques de croissance cristalline

La méthode de croissance cristalline de Bridgman a conduit à l'obtention de monocristaux de grande taille (Fig.I.1-a).

De 10 à 20 grammes de produit sont introduits dans un creuset de platine rhodié à 10% (Fig.I.1-b). Le creuset est porté 50°C au-dessus de la température de fusion du composé, puis refroidi lentement par déplacement au sein d'un gradient de température à une vitesse de 1,7mm/h. L'ensemble de croissance cristalline mis au point au laboratoire par J.P. Chaminade comprend deux fours indépendants superposés et séparés par une zone isolante (Fig.I.2). Un système, mû par un moteur électrique, permet la translation lente du creuset dans le gradient thermique créé par les deux fours.

Cette méthode se caractérise par un contact permanent entre la paroi du creuset et l'interface liquide-solide. La forme du cristal dépend par conséquent de la forme du creuset, la pointe tronconique de celui-ci permettant de sélectionner une direction unique de croissance. Un inconvénient demeure néanmoins inhérent à la méthode : au cours du refroidissement, le contact entre le creuset et le cristal crée des contraintes internes. Le bloc cristallin comporte alors des fissures telles que celles observées sur le cliché de la Figure I.1.a.

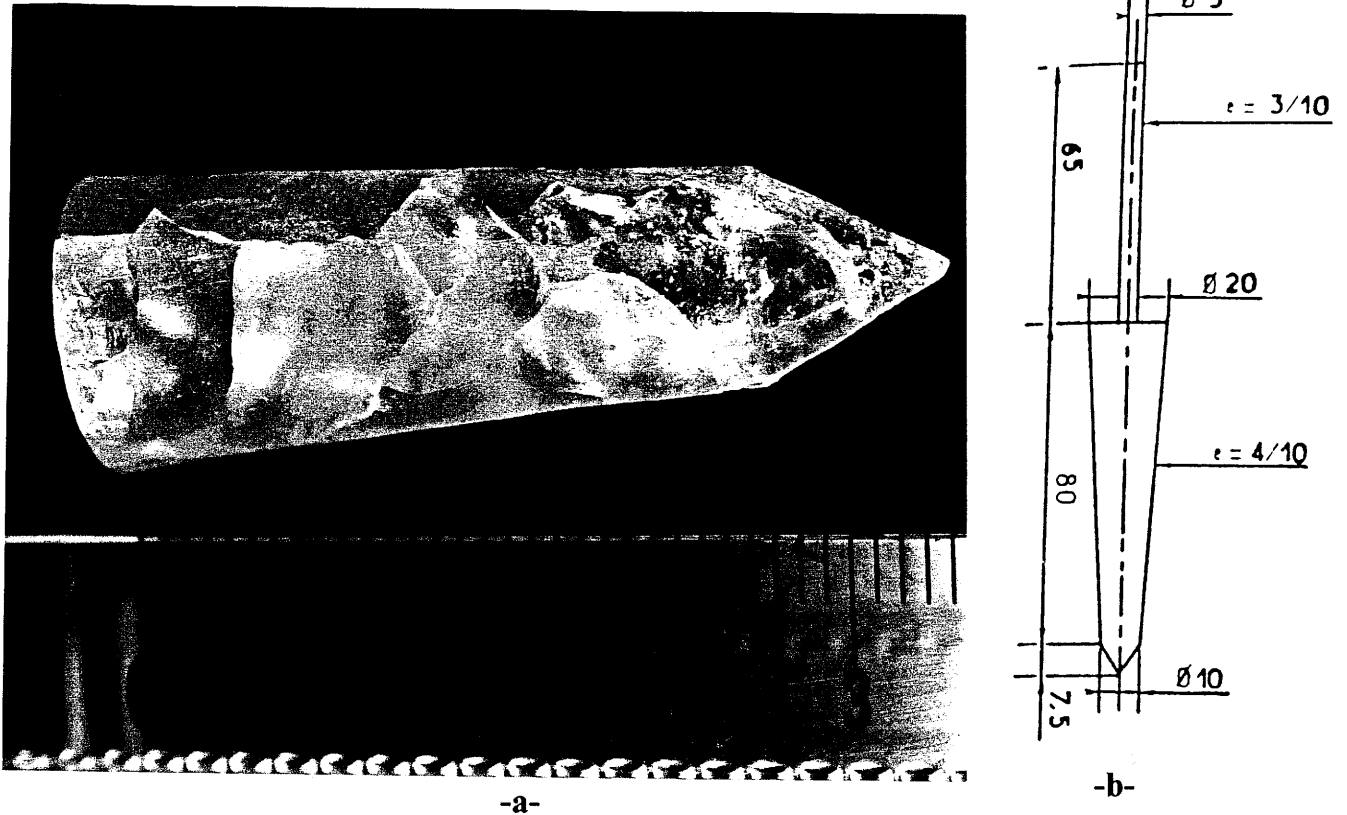


Figure I.1 : Bloc cristallin de Rb_2KInF_6 (a) obtenu par la méthode de Bridgman dans un creuset de platine rhodié à 10% (b)

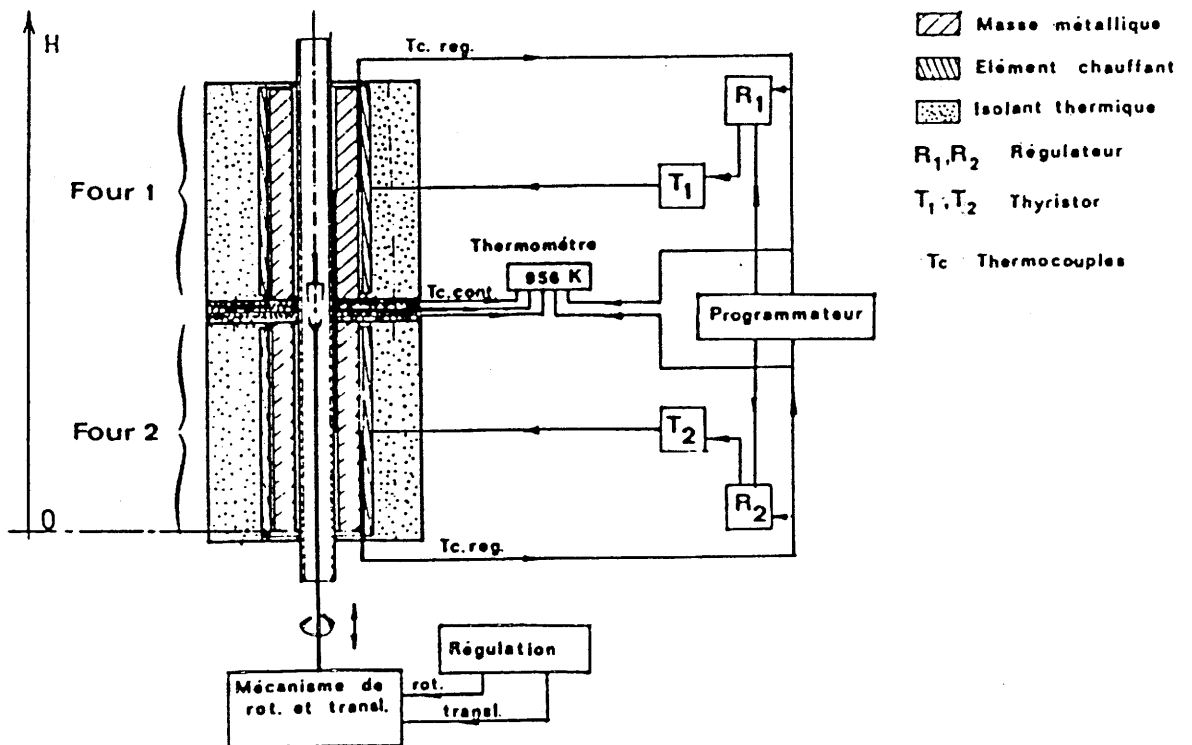


Figure I.2 : Schéma de principe de l'ensemble de croissance cristalline

II- ANALYSES STRUCTURALES

II-1- Diffraction des rayons X

II-1-1- Etude des échantillons pulvérulents

Les diagrammes de diffraction X sur poudre à température ambiante ont été enregistrés sur un spectrogoniomètre Philips PW 1050 utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre. En raison de l'hygroscopicité de la plupart des composés, la caractérisation est effectuée à l'aide d'une cellule spéciale, conçue au laboratoire par L.Trut, pouvant être remplie en boîte à gants (Fig.I.3). Les acquisitions en balayage continu permettent l'identification des phases formées. D'autres types d'acquisition ont été effectuées avec un pas angulaire $\Delta 2\theta = 0,02^{\circ}$ et un temps de comptage variable selon l'exploitation envisagée du diffractogramme :

- ◆ Un temps de comptage de 10 ou 15 secondes permettant d'accéder à une meilleure résolution a été utilisé pour la détermination des limites des domaines de solutions solides et l'affinement des paramètres cristallins (avec dans ce dernier cas recalage des raies de diffraction par rapport à un étalon de silicium).

- ◆ Un affinement de la structure cristalline peut être effectué à partir d'un diffractogramme de poudre par la méthode des profils de Rietveld (1.3). La méthode proposée par Rietveld consiste à affiner le profil global d'un diffractogramme, au lieu d'affiner séparément chaque raie ou chaque paquet de raies. L'affinement d'un modèle initial s'effectue par la méthode des moindres carrés en minimisant la fonction $M = \sum_i w_i [y_{i(\text{obs})} - (1/c y_{i(\text{cal})})]^2$, w_i = poids attaché à l'observation y_i , $y_{i(\text{obs})}$ = ordonnée d'un point du profil expérimental, $y_{i(\text{cal})}$ = somme en ce même point de toutes les contributions des raies de Bragg avoisinantes, c = facteur d'échelle.

Les programmes d'affinement utilisés sont DBW3.2S (1.4) ou FULLPROF (1.5). Les divers paramètres ajustables ainsi que les facteurs de véracité permettant de juger de la qualité de l'affinement sont définis dans le tableau I.1.

Paramètres ajustables au cours de l'affinement	Paramètres structuraux	<i>Paramètres de maille</i> <i>Positions atomiques</i> <i>Facteurs d'agitation thermique</i>
	Paramètres de profil	<i>Facteur d'échelle</i> <i>Décalage à l'origine</i> <i>Forme des raies</i> : η , paramètre de fonction Pseudo-Voigt $PV = \eta L + (1 - \eta) G$ <i>Largeur à mi-hauteur</i> : $H_k^2 = U \text{tg}^2 \theta_k + V \text{tg} \theta_k + W$ (1.6) <i>Asymétrie</i>
Facteurs de véracité	$R_I = \sum_i I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}} / \sum_i I_{\text{obs}}$ pour les profils intégrés $R_P = \sum_i Y_{\text{iobs}} - Y_{\text{ical}} / \sum_i Y_{\text{iobs}}$ pour les profils $R_{wp} = [\sum_i w_i (Y_{\text{iobs}} - Y_{\text{ical}})^2 / \sum_i w_i (Y_{\text{iobs}})^2]^{1/2}$ pour les profils pondérés	

Tableau I.1 : Définition des paramètres ajustables et des facteurs de véracités utilisés au cours d'affinement par la méthode de Rietveld

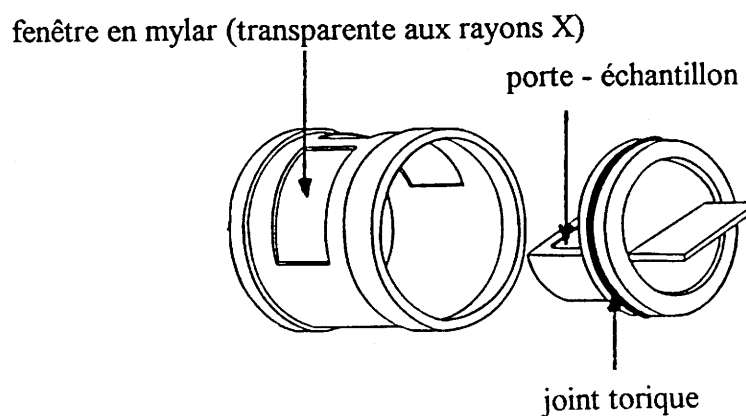


Figure I.3 : Représentation de la cellule spéciale pour produits hygroscopiques

Un spectrogoniomètre Philips PW 1380 équipé d'un cryostat permet d'effectuer des enregistrements pour des températures comprises entre 77K et 300K.

II-1-2- Etude sur monocristaux

Des clichés préliminaires (cristal tournant, Buerger, Weissenberg) permettent la détermination du groupe spatial et le calcul des paramètres de maille. L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 utilisant la radiation K_{α} du molybdène. L'appareillage comporte une unité de variation thermique permettant d'effectuer des relevés dans le domaine de température 100K - 800K.

L'affinement de la structure est effectué grâce au programme SHELX-76 (1.7). Les facteurs de véracité utilisés sont :

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

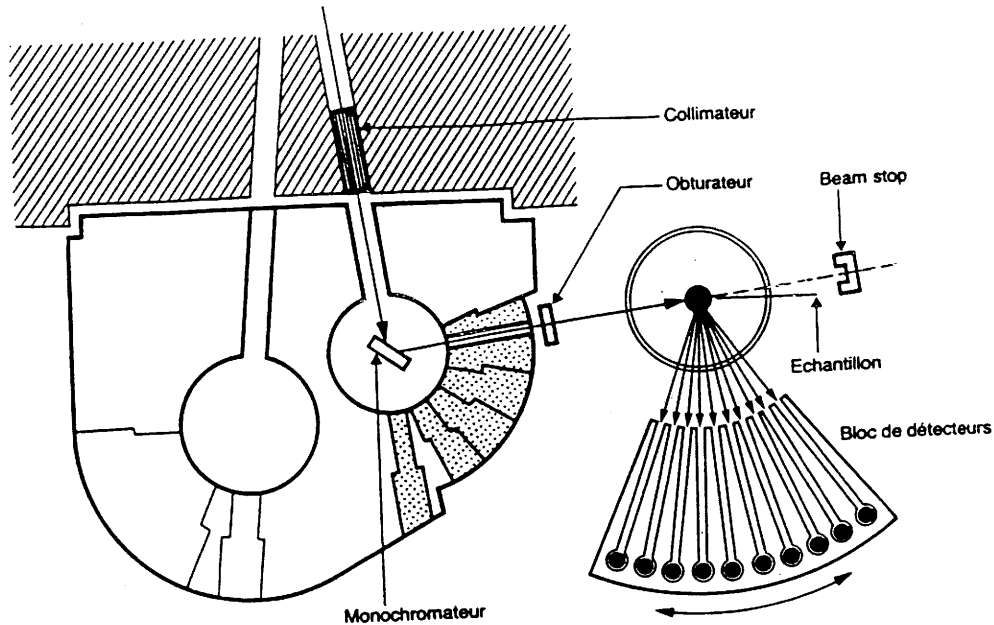
$$R_w = [\Sigma w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$$

F_o = facteurs de structure observés, F_c = facteurs de structure calculés

II-2- Diffraction de neutrons

Les expériences de diffraction de neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (C.E Saclay) sur un diffractomètre à multicompteur pour poudres à haute résolution de type 3T.2 (Fig.I.4).

L'énergie incidente des neutrons thermiques est sélectionnée grâce à un cristal de germanium orienté selon le plan (335), donnant un flux d'environ $5.10^5 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($\lambda = 1,2772\text{\AA}$). Les 20 détecteurs à l'hélium sont espacés de 3° et se déplacent avec un pas de $0,05^\circ$. Les affinements structuraux font appel à la méthode des profils de Rietveld (cf § II-1).



**Figure I.4 : Schéma du diffractomètre pour poudres à haute résolution
(Type 3T.2)**

III- MESURES THERMIQUES

Les températures de fusion ont été déterminées par analyse thermique différentielle (A.T.D).

La technique de microcalorimétrie a permis la détection des températures de transition de phases, ainsi que la mesure des enthalpies de transformation dans un domaine de température compris entre 100K et 300K. La poudre est préalablement disposée, en boîte sèche, dans un creuset en aluminium. L'enceinte intérieure du calorimètre est placée sous atmosphère d'hélium. La vitesse de chauffe utilisée est de 3 K/min.

Des études thermodynamiques ont été entreprises dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe des Professeurs Aleksandrov et Flerov de l'Institut de Physique Kirensky de Krasnoyarsk (Russie) :

- ◆ Des mesures de chaleurs spécifiques ont été effectuées grâce à un calorimètre adiabatique fonctionnant dans le domaine de température 90K-310K.

- ◆ L'influence de la pression hydrostatique sur les températures de transition de phases a été étudiée. Une pression comprise entre 0 et 0.6 GPa est appliquée sur l'échantillon par un piston cylindrique connecté à un surpresseur.

IV- ETUDES SPECTROSCOPIQUES

IV-1- Résonance paramagnétique électronique

Les spectres R.P.E ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker 200 tt, fonctionnant en bande X (9-10 GHz). Cet instrument est équipé d'un cryostat permettant d'effectuer des mesures pour des températures variant de 4,2K à 300K.

IV-2- Mesures de luminescence

Les mesures de luminescence ont été effectuées au D.C.I.T.T.Y.M à Santander (Espagne), grâce à un fluorimètre Jobin-Yvon modèle JY-3D fonctionnant avec une lampe d'excitation au xenon dans un domaine compris entre 200 et 900 nm. Les deux monochromateurs (excitation et émission) possèdent une résolution d'environ 2Å.

Le signal est détecté au moyen d'un photomultiplicateur Hamamatsu R928S et d'un voltmètre digital avec sortie analogique. L'ensemble du système est gouverné par un ordinateur Hewlet-Packard (HP 9000), permettant en outre l'automatisation du système de régulation thermique à travers une interface HP-IB avec le régulateur de température du cryostat en circuit fermé.

IV-3- Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire du noyau ^{19}F a été étudiée grâce à un spectromètre Bruker MSL-200 ($B_0 = 4.7$ Tesla). La poudre est préalablement introduite en boîte à gants dans un tube de verre de 35 mm de hauteur et 2 mm de diamètre intérieur. Le domaine de température accessible à l'expérience s'étend de 120K à 400K.

IV-4- Diffusion Raman

Les enregistrements ont été effectués sur un spectromètre DILOR Z24 couplé à un laser à argon ionisé Spectra-Physics modèle 171. La raie d'émission excitatrice possède une longueur d'onde de 514,5 nm et une puissance d'environ 300mW. Le système de détection comporte un photomultiplicateur d'électrons Hamamatsu refroidi, couplé à un système de comptage de photons. La résolution spectrale varie de 1 à 3 cm^{-1} . Le dispositif de variation thermique se compose d'un cryostat à azote DILOR modèle C4N, où le cristal est entièrement plongé dans une atmosphère d'azote gazeux. Les enregistrements peuvent être effectués entre 80K et 300K.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- 1.1- J.Granec et L.Lozano
dans "Inorganic Solid Fluorides" (P.Hagenmuller, Ed., Academic Press), 2,
17 (1985)
- 1.2- J.Granec
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université Bordeaux I (1970)
- 1.3- H.M.Rietveld
J.Appl.Cryst., 2, 65 (1969)
- 1.4- D.B.Wiles et R.A.Young
J.Appl.Cryst., 14, 149 (1981)
- 1.5- J.Rodriguez-Carvajal
FULLPROF (I.L.L), Grenoble (1990)
- 1.6- G.Caglioti, A.Paoletti et F.P.Ricci
Nucl. Instrum.Methods, 3, 223 (1958)
- 1.7- G.M.Sheldrick
SHELX-76 : Program for crystal structure determination, Cambridge (1976)

CHAPITRE II

ETUDES STRUCTURALES

Les composés de la série Rb_2KMf_6 présentent diverses variétés allotropiques en fonction de la température. Selon la taille du cation M^{3+} considéré, la symétrie de la variété stable à température ambiante peut être soit cubique (type elpasolite), soit plus basse. Une première étape vers la compréhension des mécanismes de transitions de phases qui interviennent dans ces composés consiste à étudier les caractéristiques structurales des variétés présentes de part et d'autre des températures de transitions.

Ce deuxième chapitre, exclusivement réservé aux affinements structuraux, constitue une base pour la suite de notre étude.

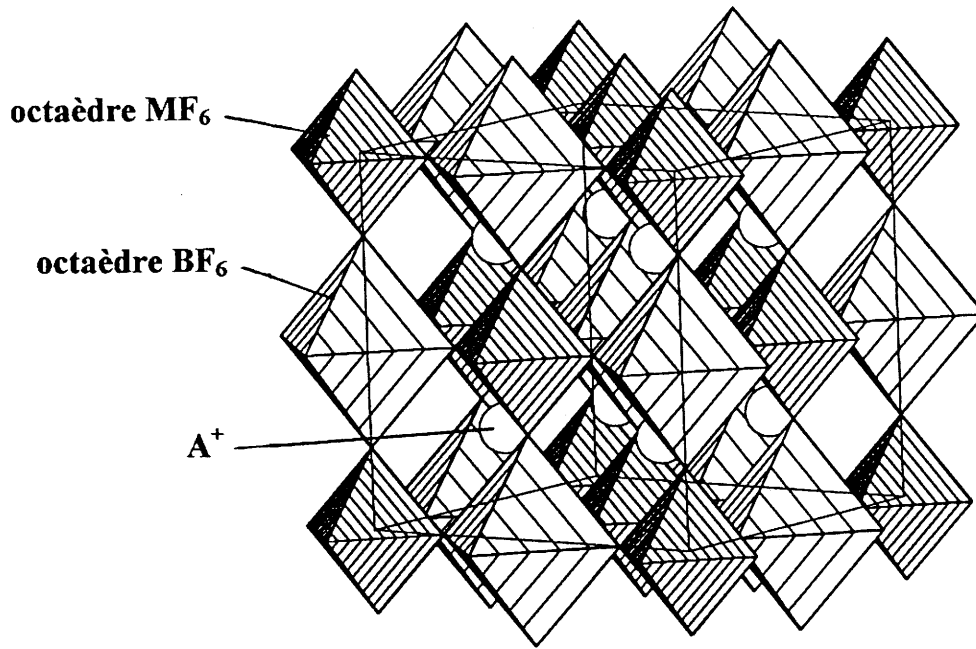
I- LA STRUCTURE TYPE ELPASOLITE

I-1- L'elpasolite prototype K_2NaAlF_6

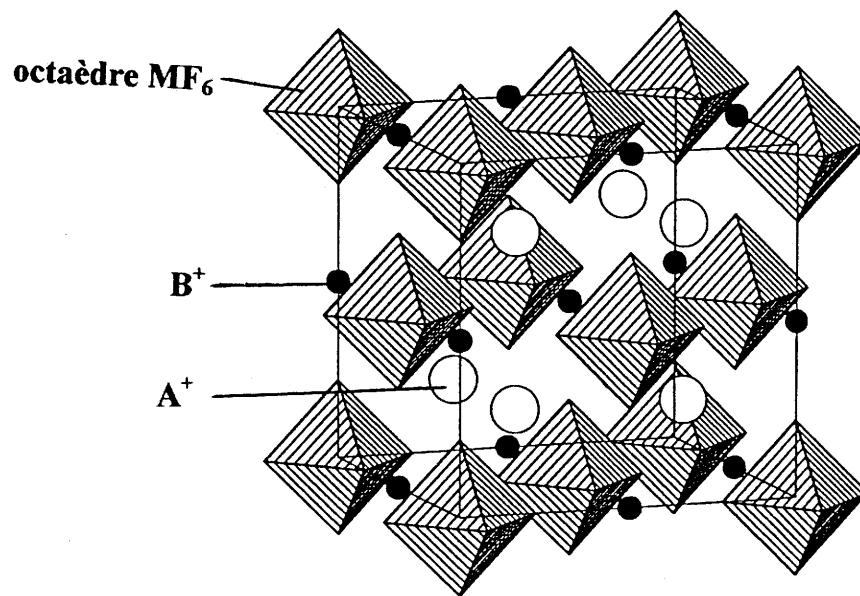
Le minéral elpasolite K_2NaAlF_6 a été annoncé pour la première fois en 1883 (2.1). Une structure cubique simple (groupe spatial Pa3) a été proposée par Frondel en 1948 sur la base des premières données de diffraction X sur poudre obtenues à partir d'un échantillon de minéral naturel (2.2). Des études ultérieures ont mentionné pour l'elpasolite une structure très proche de celle de la cryolite Na_3AlF_6 (2.3 à 2.5). Ces auteurs annonçaient une distorsion par rapport à la symétrie cubique, liée à la rotation des octaèdres $(AlF_6)^{3-}$. L'existence de cette distorsion n'a pas été confirmée par la suite, et les études les plus récentes ont attribué au composé K_2NaAlF_6 une structure cubique à faces centrées (groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $a = 8,12 \text{ \AA}$) (2.6).

La structure de l'elpasolite dérive de celle de la perovskite par un ordre entre les cations Al^{3+} et Na^+ localisés en sites octaédriques (Fig.II.1a). La charpente tridimensionnelle d'octaèdres $(AlF_6)^{3-}$ et $(NaF_6)^{5-}$ alternés peut se décrire également comme un réseau cubique à faces centrées de groupements $(AlF_6)^{3-}$ isolés, si l'on tient compte des tailles relatives des cations Na^+ et Al^{3+} (Fig.II.1b). Les gros cations K^+ , en coordinence [12] par rapport au fluor, occupent tous les sites tétraédriques formés par les octaèdres $(AlF_6)^{3-}$.

Un affinement structural à partir des données de diffraction X sur poudre a été proposé (2.7), permettant ainsi de préciser la valeur de la position x du fluor en site 24e (x,0,0), ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotropes des différents atomes (tableau II.1). Les principales distances interatomiques calculées à partir de cet affinement sont présentées dans le tableau II.2, où elles sont comparées à la somme des rayons ioniques. Le paramètre de la maille est plus faible que la somme des distances interioniques, alors que la distance K-F présente une valeur supérieure à la somme des rayons ioniques. Ces observations nous amènent à envisager l'existence de phases de structure type elpasolite hors des conditions idéales de stabilité de la maille cubique, qui impliqueraient le contact cation-anion.



-a-



-b-

Figure II.1 : Représentation de la structure elpasolite (A_2BMF_6)

$a = 8,1220(1)\text{\AA}$ $R = 4,5\%$					
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (\AA^2)
K	8c	0,25	0,25	0,25	2,0(1,0)
Na	4b	0,5	0,5	0,5	2,2(2,4)
Al	4a	0	0	0	1,3(1,6)
F	24e	0,219(7)	0	0	2,3(1,5)

Tableau II.1 : Affinement structural sur poudre de K_2NaAlF_6 : Paramètre de maille, facteur de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes (2.7).

Atomes	d(\AA)	$\Sigma r(\text{\AA})$
K - F	12 x 2,88(5)	2,741
Na - F	6 x 2,28(6)	2,350
Al - F	6 x 1,78(5)	1,865

Tableau II.2 : Principales distances interatomiques dans K_2NaAlF_6 comparées à la somme des rayons ioniques (cf §I-2)

I-2- Conditions de stabilité de la structure cubique

La stabilité du réseau cubique se traduit par le facteur de Goldschmidt modifié :

$$t' = \frac{\sqrt{2}(r_{A^+} + r_{F^-})}{(r_{B^+} + r_{M^{3+}} + 2r_{F^-})}$$

t' est calculé à partir d'un rayon ionique du fluor de 1,33Å. Les rayons des ions B^+ et M^{3+} sont tirés des tables de Shannon et Prewitt (2.8). Le rayon du cation A^+ est calculé à partir de la valeur proposée par Arhens (2.9), empiriquement multipliée par 1,06 pour tenir compte de la coordinence [12] (2.10).

Bien que la condition stricte de stabilité corresponde à $t'=1$, K_2NaAlF_6 présente un facteur de Goldschmidt de 0,920. De nombreuses elpasolites, pour lesquelles t' est compris entre 1 et 0,88 demeurent ainsi cubiques jusqu'à très basse température. Pour des valeurs de t' inférieures, la trop petite taille du cation A^+ entraîne une distorsion de la maille. Lorsque t' est supérieur à 1 on observe différents polytypes hexagonaux dont les séquences d'empilements des plans compacts sont intermédiaires entre celles d'un cubique à faces centrées et d'un hexagonal compact (2.11).

Les composés pour lesquels le facteur t' est voisin de la limite inférieure de stabilité de la maille cubique ($0,80 \leq t' \leq 0,88$) possèdent la particularité de présenter des transitions de phases structurales. La série Rb_2KMF_6 est particulièrement propice à l'observation de tels phénomènes, t' pouvant varier de 0,807 à 0,877 lorsque la taille de l'élément trivalent varie en passant de Bi^{3+} à Cr^{3+} .

Notons que les tailles relatives des cations ne constituent pas le seul critère associé aux transitions de phases dans les elpasolites. En effet, la configuration électronique du cation trivalent peut également entraîner une distorsion de la maille, dans le cas d'un effet Jahn-Teller associé par exemple à une configuration d^4 (2.12) ou d^7 à spin faible (2.13).

I-3- Domaines de solutions solides

Une étude antérieure du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6$ (2.14) n'avait permis d'isoler qu'un seul composé intermédiaire de composition K_2NaAlF_6 (Fig. II.2). Une solution solide continue existe entre l'elpasolite K_2NaAlF_6 et la variété cubique de haute température de la cryolite Na_3AlF_6 ($T_{\text{tr}} = 560^\circ\text{C}$). La température de transition de Na_3AlF_6 diminue avec l'ajout de K_2NaAlF_6 . Au-dessous de cette température, un mélange de phases $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_2\text{NaAlF}_6$ est observé. Des domaines biphasés existent également entre K_2NaAlF_6 et les deux variétés allotropiques de K_3AlF_6 . Les difficultés qui ont accompagné la détermination structurale de l'elpasolite trouvent probablement leur source dans l'existence, à température ambiante, de ces domaines biphasés de part et d'autre de la composition K_2NaAlF_6 .

L'étude du système $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Rb}_3\text{AlF}_6$ (2.14) n'a pas permis d'isoler de composé défini, mais a mis en évidence l'existence d'un large domaine de solution solide cubique autour de la composition Rb_2KAlF_6 (Fig.II.3).

De façon plus générale, l'étude de diverses substitutions cationiques dans des composés de formule A_2BMF_6 ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{B} = \text{Li, Na, K, Rb}$; $\text{M} = \text{V, Ga, Y, La}$) (2.15 à 2.17) conclut à l'existence de composés définis uniquement dans le cas où $\text{B} = \text{Li}$ ou Na . Lorsque la différence de taille entre les cations monovalents diminue ($\text{B} = \text{K, Rb}$), les composés A_2BMF_6 apparaissent plutôt comme des points particuliers de solutions solides. Des substitutions diverses entre les cations A^+ et B^+ , ou entre les cations M^{3+} et d'autres éléments trivalents peuvent être envisagées, tout en conservant la maille cubique. Nous nous intéresserons ultérieurement, au cours de ce travail, à l'influence des substitutions entre cations monovalents sur les transitions de phases.

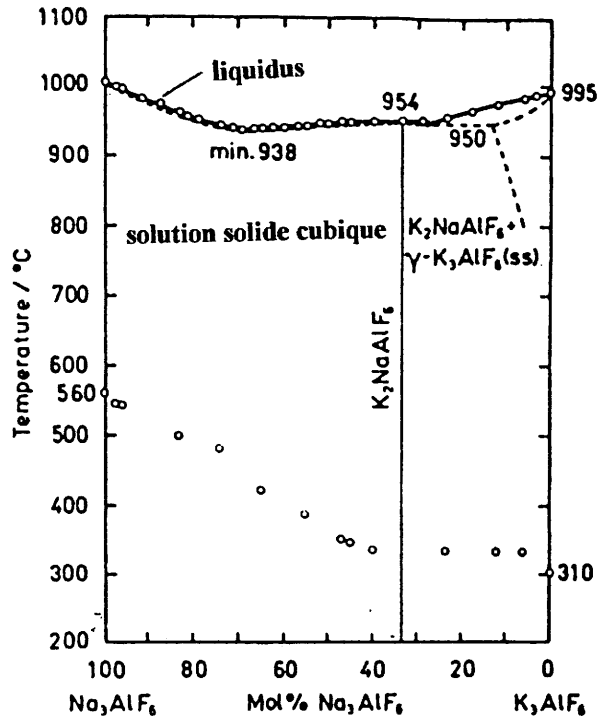


Figure II.2 : Diagramme de phases du système Na_3AlF_6 - K_3AlF_6 (2.14)

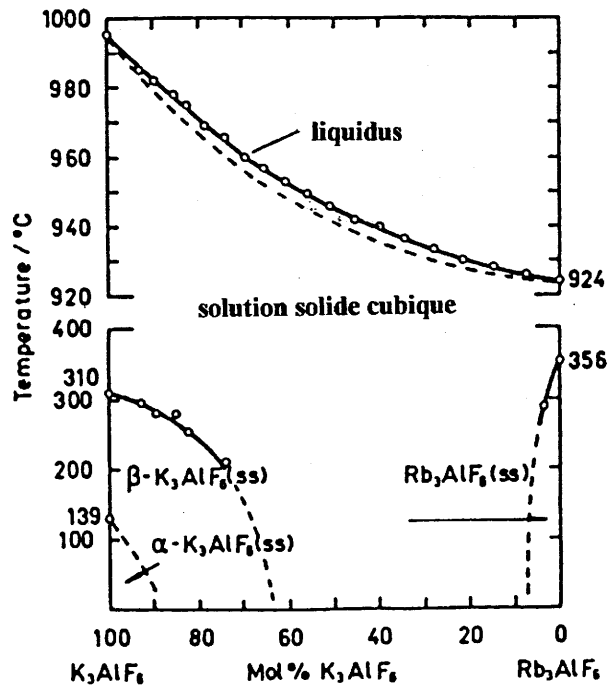
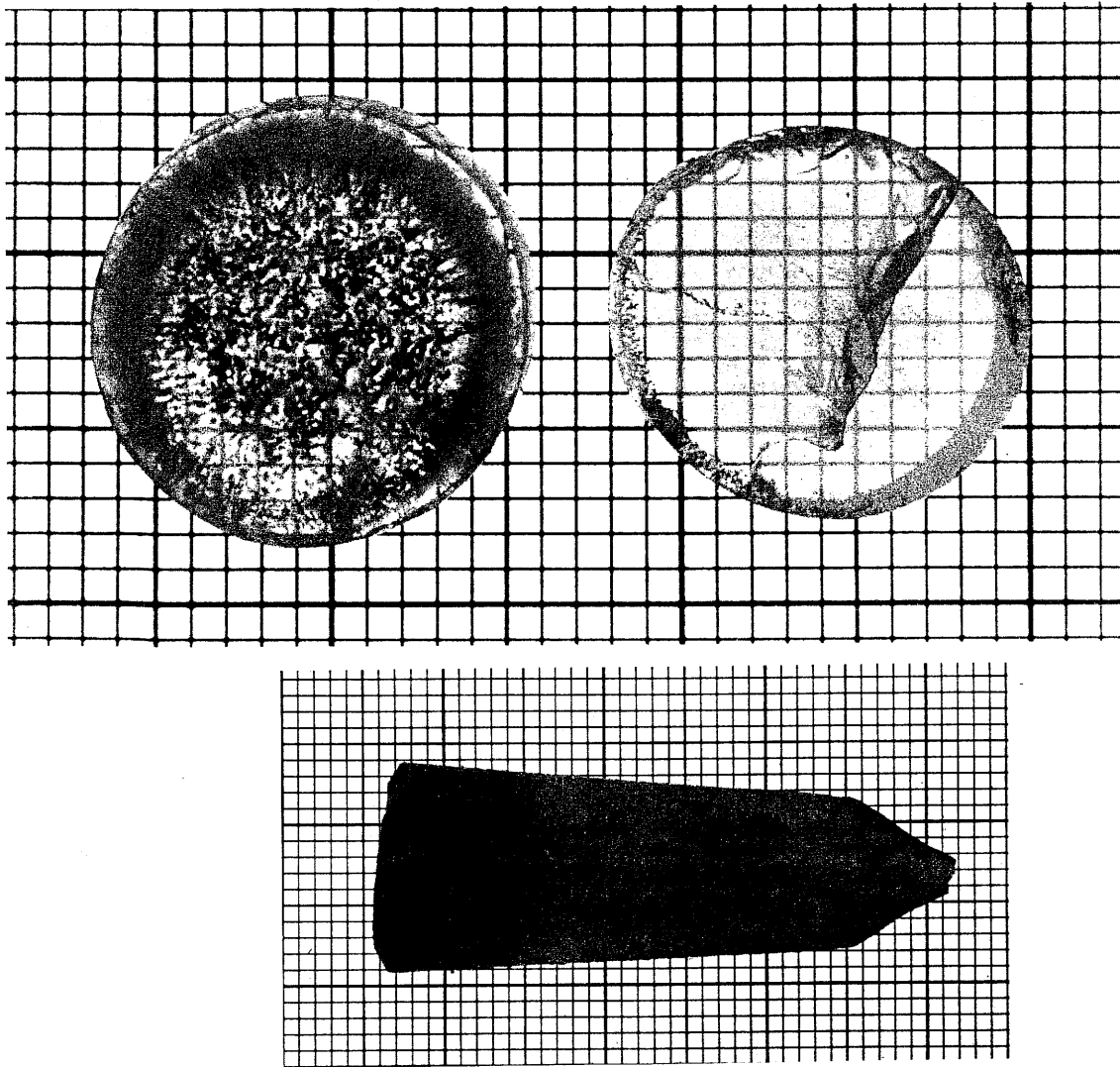


Figure II.3 : Diagramme de phases du système K_3AlF_6 - Rb_3AlF_6 (2.14)



a/ Vues en coupe

b/ Diffractogrammes de rayons X

Figure II.4 : Vues en coupe et diffractogrammes de rayons X du bloc de croissance cristalline de K_2NaAlF_6 obtenu par la méthode de Bridgman

	Rb₂KGaF₆	Rb₂KInF₆
<i>Symétrie</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>Longueur d'onde</i> <i>Domaine angulaire</i> <i>Pas angulaire</i> <i>Temps de comptage</i>	Cubique Fm $\bar{3}$ m ; Z = 4 CuK _{α1,2} (K _{α2} / K _{α1} = 0,5) 15° < 2 θ < 120° 0,02° 40 secondes	
<i>Paramètre de maille (Å)</i> <i>Nombre de réflexions</i> <i>Nombre de paramètres</i> <i>η (Pseudo-Voigt)</i> <i>R_P</i> <i>R_{WP}</i> <i>R_I</i>	8,817(1) 82 20 0,341 0,061(1) 0,081(1) 0,032(1)	9,098(1) 96 20 0,381 0,064(1) 0,083(1) 0,041(1)

Tableau II.3 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille et facteurs de reliabilité obtenus à l'issue de l'affinement Rietveld des phases Rb₂KMF₆ (M = Ga, In)

		Rb₂KGaF₆				Rb₂KInF₆			
Atome	Site	x	y	z	B_{iso}(Å²)	x	y	z	B_{iso}(Å²)
Rb	8c	0,25	0,25	0,25	1,39(3)	0,25	0,25	0,25	2,36(3)
K	4b	0,5	0,5	0,5	1,00(7)	0,5	0,5	0,5	1,41(7)
M (Ga,In)	4a	0	0	0	0,12(4)	0	0	0	0,47(2)
F	24e	0,214(1)	0	0	2,55(7)	0,222(1)	0	0	6,1(1)

Tableau II.4 : Positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb₂KGaF₆ et Rb₂KInF₆

Le bloc cristallin de K_2NaAlF_6 que nous avons obtenu par la méthode de Bridgman présente dans sa partie supérieure de nombreuses inclusions, absentes dans la partie inférieure (Fig.II.4a). Un diffractogramme de rayons X effectué après broyage d'une partie du cristal nous indique la présence de deux phases dans la partie présentant des inclusions (Fig.II.4b). La phase majoritaire s'indexe dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ de l'elpasolite avec pour paramètre de maille $a = 8,12(2)\text{Å}$. Les raies les moins intenses s'indexent également dans ce groupe spatial avec un paramètre $a \approx 8,4\text{Å}$ et peuvent être attribuées à une phase plus riche en potassium. Une partie transparente du cristal a été broyée en vue d'effectuer l'enregistrement d'un diffractogramme de rayons X : seules les raies d'indexation de la phase cubique de type elpasolite ($a = 8,12(2)\text{Å}$) sont présentes (Fig.II.4b). Les clichés (Buerger, Weissenberg, cristal tournant) réalisés à partir d'un éclat cristallin provenant de cette même zone du bloc de croissance ont confirmé la symétrie cubique avec pour paramètre de maille $a = 8,11(1)\text{Å}$, ainsi que les règles d'extinction du mode F.

II- AFFINEMENTS STRUCTURAUX DES PHASES A_2KMF_6 ($A = Rb, Tl ; M = Ga, Sc, In, Y$)

II-1- Etudes sur poudres à température ambiante des phases Rb_2KMF_6 ($M = Ga, In$) cubiques

Les structures des composés Rb_2KMF_6 ($M = Ga, In$) ont été affinées par la méthode des profils de Rietveld sur la base des données structurales de l'elpasolite prototype K_2NaAlF_6 (cf §-I-1). Les conditions d'acquisition ainsi que les paramètres de maille et les facteurs de reliabilité obtenus sont donnés dans le tableau II.3. Les facteurs de véracité témoignent, à première vue, d'une qualité comparable pour ces deux affinements. Le tableau II.4 présente les positions atomiques affinées et les facteurs d'agitation thermique isotropes. Si les facteurs B demeurent corrects dans Rb_2KGaF_6 , nous remarquons en revanche dans Rb_2KInF_6 une agitation thermique sensiblement plus élevée des atomes de rubidium et une augmentation très marquée de

Hypothèse I : F en 24e (x,0,0) a = 9,098(1)Å R _P = 0,064 ; R _{WP} = 0,083 ; R _I = 0,041						Hypothèse II : F en 96j (x,0,z) a = 9,098(1)Å R _P = 0,057 ; R _{WP} = 0,076 ; R _I = 0,024				
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Rb	8c	0,25	0,25	0,25	2,36(3)	8c	0,25	0,25	0,25	0,58(3)
K	4b	0,5	0,5	0,5	1,41(7)	4b	0,5	0,5	0,5	2,54(3)
In	4a	0	0	0	0,47(2)	4a	0	0	0	1,38(6)
F	24e	0,222(1)	0	0	6,1(1)	96j/4	0,223(1)	0	0,045(1)	1,48(13)

Tableau II.5 : Paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes dans Rb₂KInF₆

Atomes	Rb ₂ KGaF ₆		Rb ₂ KInF ₆	
	d(Å)	Σr(Å)	d(Å)	Σr(Å)
Rb - F	12 x 3,133(5)	2,888	12 x 3,239(6)	2,888
K - F	6 x 2,522(5)	2,710	6 x 2,553(6)	2,710
M - F (M = Ga, In)	6 x 1,887(5)	1,950	6 x 2,070(6)	2,120

Tableau II.6 : Principales distances interatomiques dans Rb₂KInF₆ et Rb₂KGaF₆

celle des atomes de fluor. La valeur anormalement élevée, $B_F = 6,1(1) \text{ \AA}^2$, témoigne de mouvements importants des atomes de fluor dans la structure.

Des études antérieures sur monocristaux de Rb_2KFeF_6 , K_2NaCrF_6 et $\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$ avaient mis en évidence une forte anisotropie d'agitation thermique pour les atomes de fluor (2.18). Les courbes d'isodensité électronique permettaient d'attribuer aux atomes de fluor une délocalisation en position 96j ($x,0,z$). Un atome de fluor peut ainsi occuper quatre positions autour de sa position moyenne située sur l'arête (Fig.II.5). Nous avons utilisé cette hypothèse pour l'affinement structural de Rb_2KInF_6 .

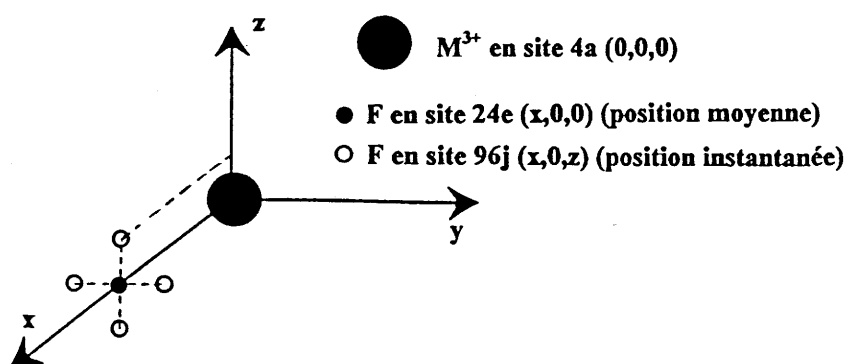


Figure II.5 : Schématisation de la délocalisation des atomes de fluor dans Rb_2KInF_6

Le tableau II.5 permet de comparer les résultats obtenus (Hypothèse II) à ceux de l'affinement précédent (Hypothèse I), où les atomes de fluor se situaient en site 24e ($x,0,0$). Entre les hypothèses I et II, les facteurs de reliabilité R_p , R_{wp} et R_1 chutent respectivement de 0,064 à 0,057, de 0,083 à 0,076 et de 0,041 à 0,024. Les mouvements des atomes de fluor semblent bien pris en compte dans l'hypothèse II, leur facteur d'agitation thermique chutant de $6,1(1)$ à $1,48(13) \text{ \AA}^2$.

La figure II.6 présente les diffractogrammes expérimentaux et calculés des composés Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6 .

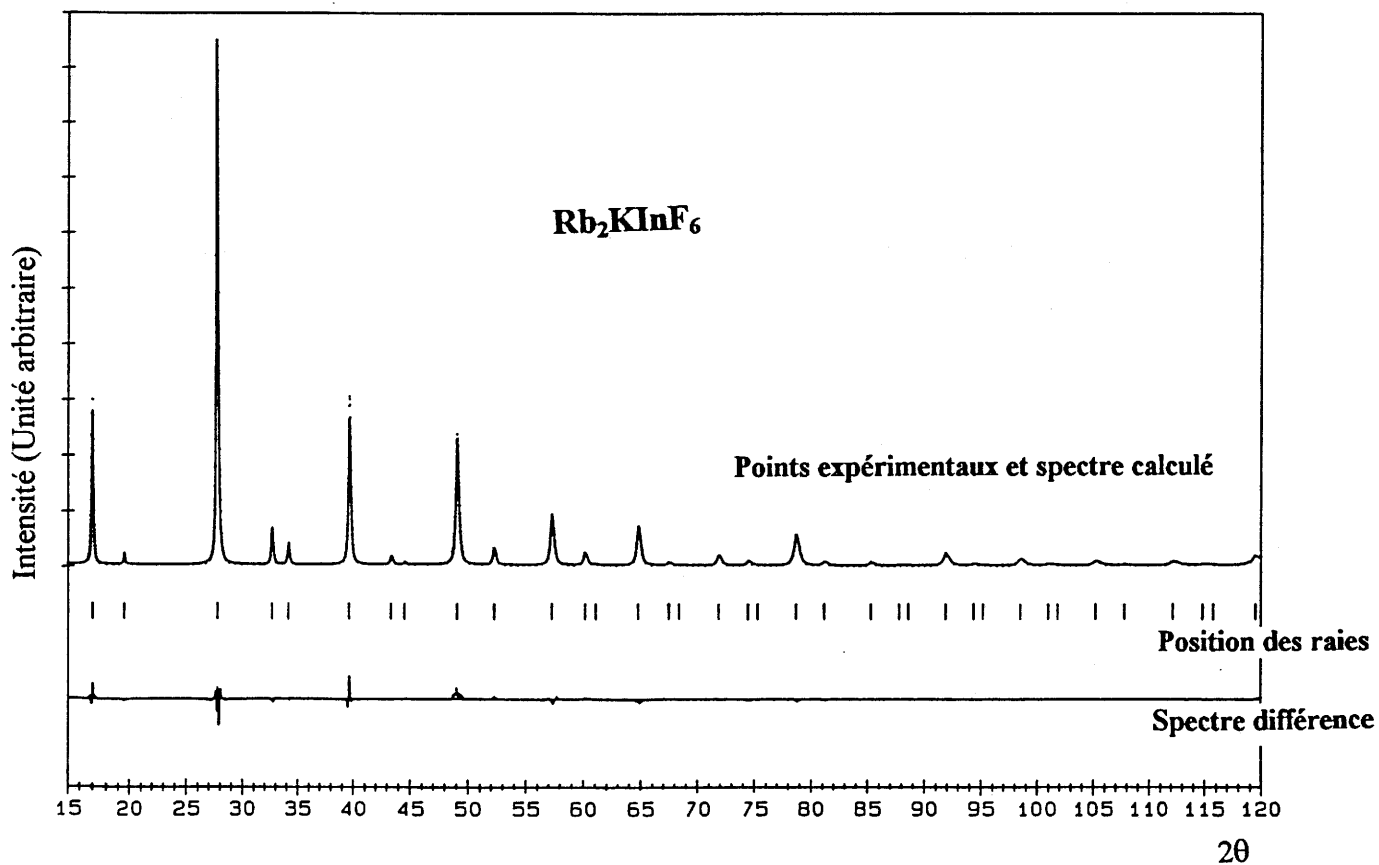
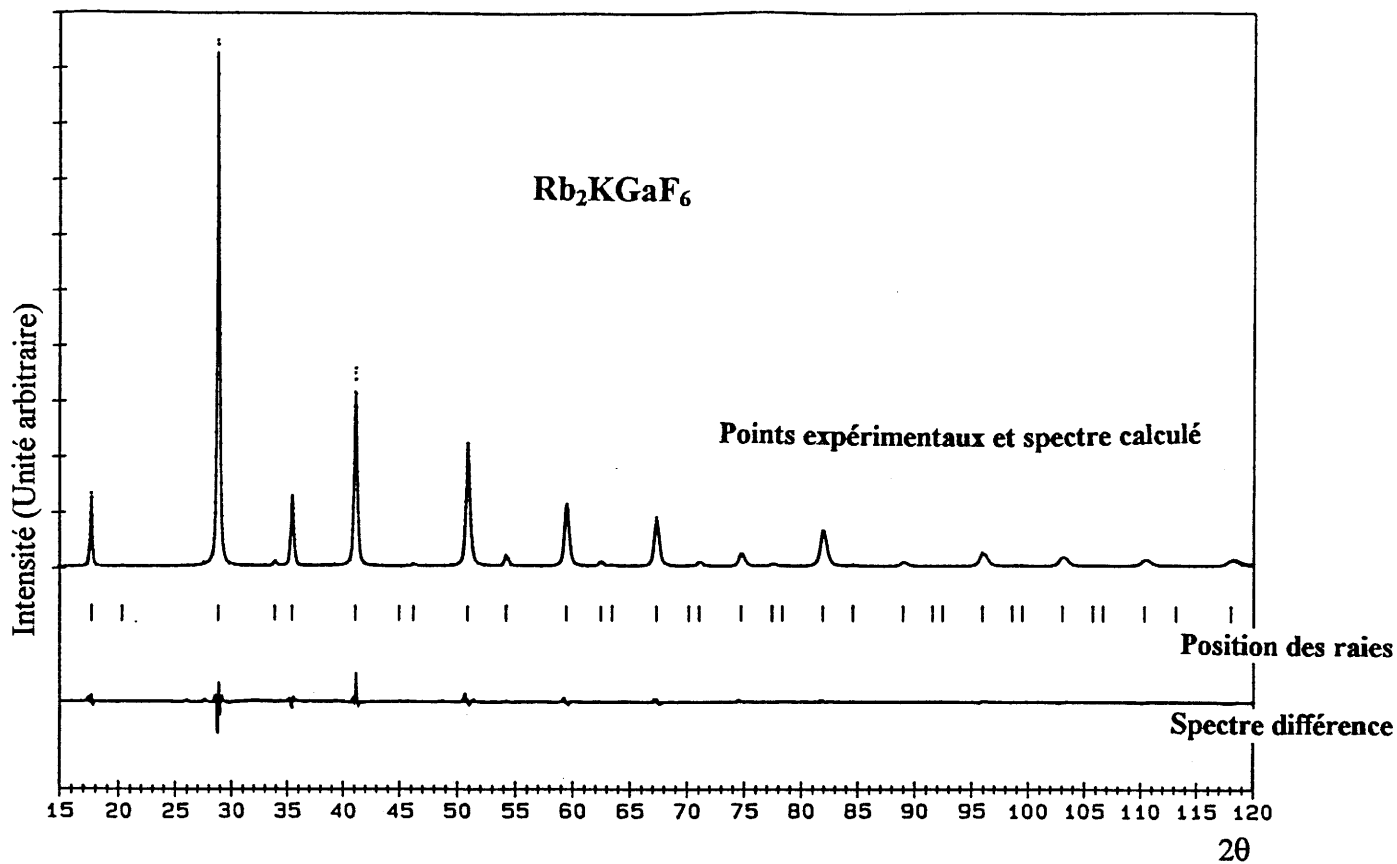


Figure II.6 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb₂KGaF₆ et Rb₂KInF₆ à 300K

Rb_2KGaF_6 possède un facteur de Goldschmidt $t' = 0,876$ situé à la limite de stabilité observée pour les phases cubiques (cf §-I-2). Sa structure à température ambiante peut être affinée à partir des positions atomiques de l'elpasolite prototype. Le facteur de Goldschmidt de Rb_2KInF_6 , $t' = 0,845$, s'éloigne des limites de stabilité de la phase cubique. La structure de ce composé à température ambiante diffère de celle de l'elpasolite prototype par un désordre des atomes de fluor autour de leur position moyenne située sur l'arête.

Les principales distances interatomiques dans Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6 sont présentées dans le tableau II.6. La délocalisation du fluor en position $(x, 0, z)$ conduisant à deux valeurs extrêmes pour la distance Rb-F, nous en avons donné une valeur moyenne. L'augmentation de la taille du cation trivalent entraîne bien entendu une augmentation du paramètre de maille, qui s'accompagne d'un déplacement de la position moyenne du fluor sur l'arête ($x_F = 0,214$ dans Rb_2KGaF_6 et $0,223$ dans Rb_2KInF_6). La distance K-F se trouve ainsi assez peu modifiée par la taille du cation trivalent. La distance Rb-F varie en revanche de façon notable entre Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6 , traduisant ainsi l'écart plus marqué de la structure par rapport à un empilement compact lorsque t' diminue. Pour les deux composés étudiés, la distance Rb-F s'avère largement supérieure à la valeur théorique. La valeur de $\Delta = [d_{\text{Rb-F}} - (r_{\text{A}^+} + r_{\text{F}^-})]$ est de $0,245(5)$ Å dans Rb_2KGaF_6 et de $0,351(6)$ Å dans Rb_2KInF_6 . En revanche, les valeurs des distances cations-anions le long de l'arête sont plus faibles que la somme des rayons ioniques.

La maille cubique semble ainsi être le siège de deux interactions compétitives. La taille trop faible du cation A^+ par rapport aux dimensions du site qu'il occupe tend à réduire le paramètre de maille. D'autre part, les rayons ioniques des cations B^+ et M^{3+} situés sur l'arête s'opposent à une trop forte diminution du paramètre. La structure du composé résulte d'un compromis entre les deux types d'interactions. Dans Rb_2KInF_6 , l'instabilité trop importante qui découle de ces deux influences contradictoires se traduit par un désordre des atomes de fluor autour de l'arête.

Symétrie Groupe d'espace Paramètre de maille Longueur d'onde Domaine angulaire Nombre de réflexions						Cubique $Fm\bar{3}m$; $Z = 4$ $9,019(1)\text{Å}$ $1,2272\text{Å}$ $5^\circ < 2\theta < 125^\circ$ 88				
Hypothèse I : F en 24e (x,0,0) $R_p = 0,064$; $R_{wp} = 0,081$; $R_1 = 0,136$ Nombre de paramètres : 14						Hypothèse II : F en 96j (x,0,z) $R_p = 0,050$; $R_{wp} = 0,057$; $R_1 = 0,053$ Nombre de paramètres : 15				
Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$
Rb	8c	0,25	0,25	0,25	2,27(6)	8c	0,25	0,25	0,25	2,30(4)
K	4b	0,5	0,5	0,5	2,8(2)	4b	0,5	0,5	0,5	1,77(9)
Sc	4a	0	0	0	0,83(3)	4a	0	0	0	0,94(3)
F	24e	0,222(1)	0	0	6,2(1)	96j/4	0,223(1)	0	0,045(1)	1,84(7)

Tableau II.7 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de fiabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes dans Rb_2KScF_6 à 300K

Atomes	d(Å)	$\Sigma r(\text{Å})$
Rb - F	12 x 3,199(5)	2,888
K - F	6 x 2,51(1)	2,710
Sc - F	6 x 2,001(5)	2,075

Tableau II.8 : Principales distances interatomiques dans Rb_2KScF_6 à 300K (F en position 96j(x,0,z))

II-2- Affinements structuraux par diffraction des neutrons des trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6

Le composé Rb_2KScF_6 présente deux transitions de phases successives selon la séquence proposée par Flerov et al. (2.19) :

$$\begin{array}{ccccc}
 T_{tr1} = 223K & & T_{tr2} = 252K & & \\
 \textit{monoclinique} & \Leftrightarrow & \textit{quadratique} & \Leftrightarrow & \textit{cubique} \\
 P12_1/n1, P112_1/n & & I4/m, I4/mmm & & Fm\bar{3}m
 \end{array}$$

Les symétries des différentes phases ont été déterminées à partir de mesures optiques de biréfringence, et les groupes spatiaux sont proposés par ces auteurs sur la base des règles d'extinction observées sur films ou diffractogrammes de rayons X. La transition cubique/quadratique étant du second ordre, le groupe $I4/mmm$ peut être exclu par des considérations de théorie des groupes. Nous avons entrepris d'affiner, sur la base de ces informations, la structure des trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6 à partir des données de diffraction des neutrons sur poudre. L'affinement structural de Rb_2KInF_6 décrit au § II-1 nous a montré l'importance des mouvements atomiques des atomes de fluor. La diffraction des neutrons nous a par conséquent semblé plus appropriée que la diffraction des rayons X pour l'obtention d'informations concernant les positions de ces atomes légers.

II-2-1- Variété cubique (T = 300K)

Les résultats de l'affinement de la phase cubique de Rb_2KScF_6 sont comparables à ceux obtenus précédemment pour Rb_2KInF_6 . Le tableau II.7 présente les conditions d'acquisition, les paramètres de maille, les facteurs de reliabilité et les positions atomiques obtenus. Un facteur d'agitation thermique isotrope élevé pour les atomes de fluor en site 24e (x,0,0) ($B_F = 6,2(9) \text{ \AA}^2$) implique la prise en compte d'une délocalisation possible de ces atomes en site 96j (x,0,z). Nous retrouvons, comme pour Rb_2KInF_6 , l'image d'une structure au sein de laquelle des atomes de fluor occupent statistiquement un quart des sites 96j autour de leur position moyenne située sur l'arête de la maille cubique (Fig.II.7a, page 38).

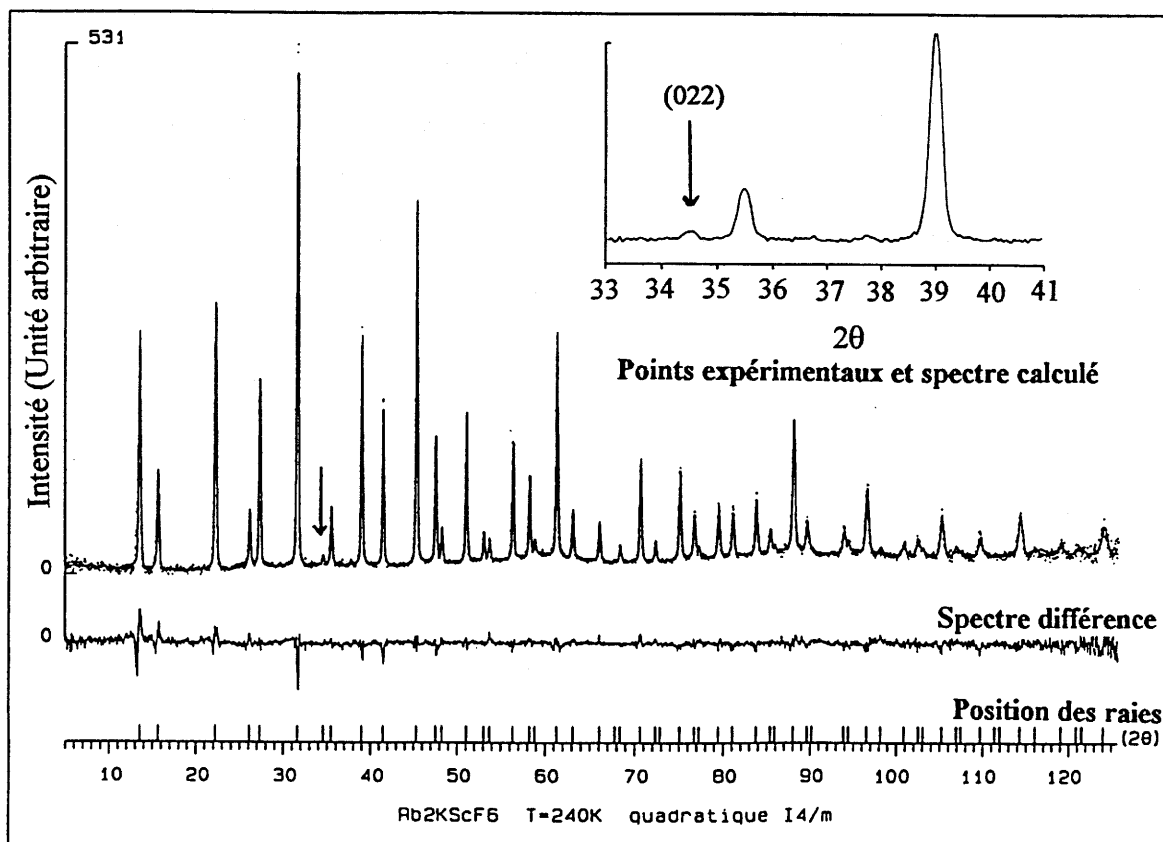
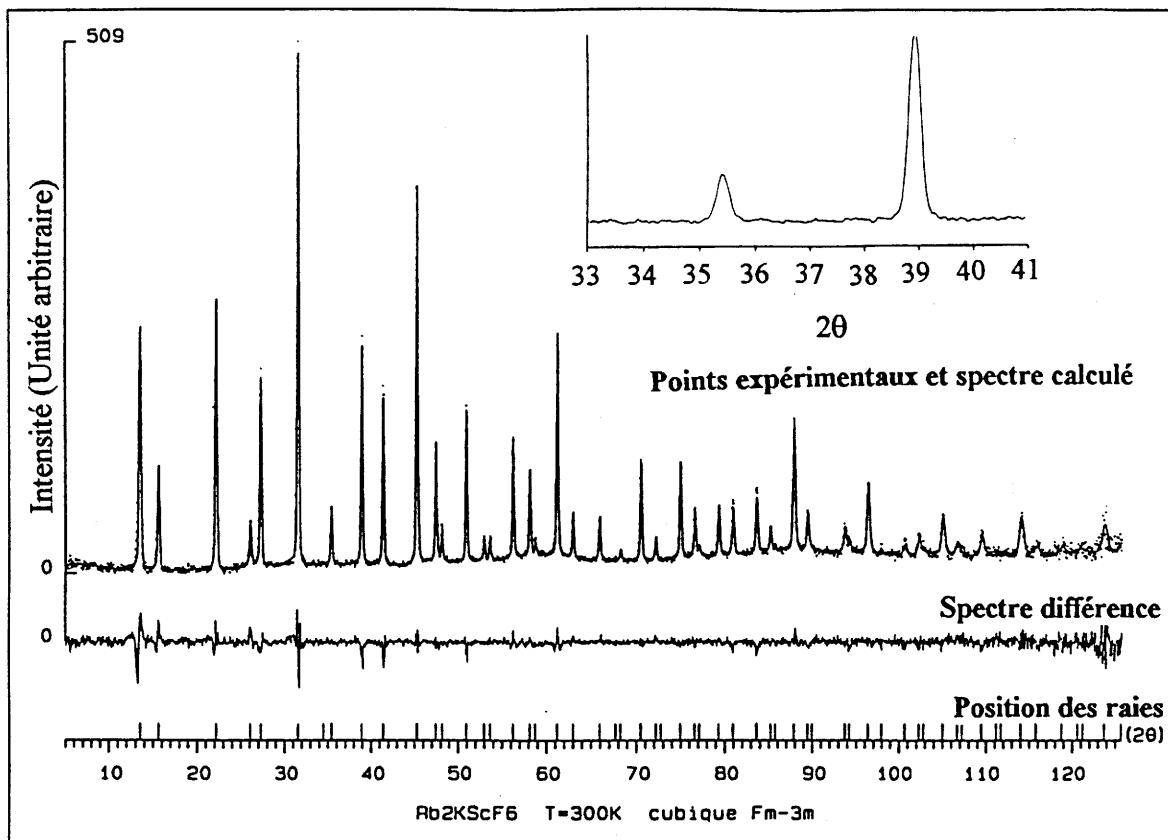


Figure II.8 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb₂KScF₆ à 300K et 240K

Les principales distances interatomiques sont présentées dans le tableau II.8. La valeur du facteur de Goldschmidt de Rb_2KScF_6 , $t' = 0,856$, est intermédiaire entre celles de Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6 (respectivement 0.876 et 0.845). La valeur de $\Delta = 0,311(5)\text{Å}$, qui traduit l'écart entre le rayon ionique du rubidium et la taille du site qu'il occupe, est également comprise entre celles précédemment obtenues pour Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6 (respectivement $0,245(5)\text{Å}$ et $0,351(6)\text{Å}$).

II-2-2- Variété quadratique (T = 240K)

Le diffractogramme obtenu à 240K ne diffère de celui enregistré à 300K que par la présence d'une raie de faible intensité pour une valeur angulaire $2\theta \approx 34,5^\circ$, ainsi que par de légères variations d'intensité de certaines raies (Fig. II.8). La nouvelle raie est indexable aussi bien dans un système cubique (avec pour indices (222)) que quadratique (avec pour indices (022)). Toutefois, un affinement effectué dans le groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ à partir des positions atomiques obtenues à 300K ne permet pas de prendre en compte cette raie. Le choix du groupe spatial $\text{I4}/\text{mmm}$ permet de dissocier les atomes de fluor axiaux F1 en $(0,0,z)$ des atomes de fluor équatoriaux F2 en $(x,x,0)$. Un affinement tenté dans cette hypothèse diverge rapidement, ce qui confirme bien les conclusions de Flerov et al.(2.19). Le choix du groupe spatial $\text{I4}/\text{m}$ permet d'introduire pour les atomes de fluor équatoriaux une position $(x,y,0)$, plus en accord avec le site $96j(x,0,z)$ occupé statistiquement par les atomes de fluor dans la variété cubique. Un premier affinement, mené dans cette hypothèse, conduit aux paramètres de maille et aux facteurs de reliabilité présentés dans le tableau II.9 en même temps que les conditions d'acquisition. Nous remarquons que $a_q \approx a_c\sqrt{2}/2$ et $c_q \approx a_c$. La relation entre les mailles cubique et quadratique est schématisée à la figure II.9.

L'agitation thermique des atomes de fluor F1 est très anormalement élevée : $B_{\text{F}_1} = 14,3(6)\text{Å}^2$. Nous avons alors envisagé pour ces atomes, par analogie avec les observations effectuées dans la variété cubique, une occupation statistique de la position générale $16i(x,y,z)$ du groupe spatial $\text{I4}/\text{m}$.

Symétrie Groupe d'espace Paramètres de maille (Å)		Quadratique I4/m ; Z = 2 a = 6,367(1) ; c = 9,011(1)								
Longueur d'onde Domaine angulaire Nombre de réflexions		1,2272Å 5° < 2θ < 125° 306								
Hypothèse I : F ₁ en 4e (0,0,z) R _P =0,068 ; R _{WP} =0,086 ; R _I =0,130 Nombre de paramètres : 12		Hypothèse II : F ₁ en 16i (x,y,z) R _P =0,061 ; R _{WP} =0,075 ; R _I =0,105 Nombre de paramètres : 14								
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Rb	4d	0,5	0	0,25	1,96(6)	4d	0,5	0	0,25	1,69(6)
K	2b	0	0	0,5	0,25(13)	2b	0	0	0,5	0,43(13)
Sc	2a	0	0	0	2,21(1)	2a	0	0	0	2,51(1)
F1	4e	0	0	0,252(3)	14,3(5)	16i/4	0,922(2)	0,034(2)	0,214(1)	0,47(13)
F2	8h	0,242(1)	0,179(1)	0	1,86(5)	8h	0,247(1)	0,196(1)	0	2,32(6)

Tableau II.9 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb₂KScF₆ à 240K

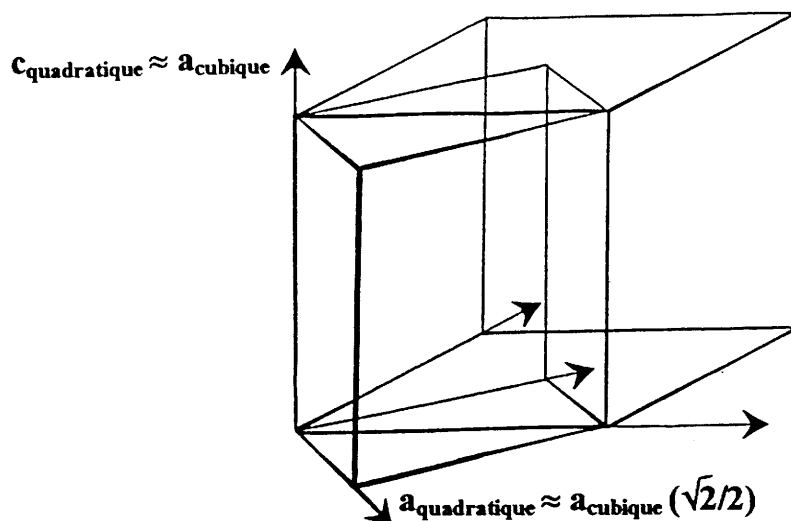


Figure II.9 : Relation entre les mailles cubique et quadratique de Rb_2KScF_6

Les résultats obtenus figurent également dans le tableau II.9. Dans ce cas, le facteur d'agitation thermique isotrope très bas des atomes de fluor F_1 ($B_{F_1} = 0,47(13) \text{ \AA}^2$) et les facteurs de véracité relativement élevés ($R_1 = 0,105$) témoignent de la qualité moyenne d'un tel affinement. Par ailleurs, le calcul des principales distances interatomiques (Tableau II.10) traduit une distorsion importante de l'octaèdre ScF_6 . Or, les expériences de diffusion Raman (cf Chapitre IV §II-2-1) ne révèlent aucune distorsion appréciable de ces groupements. Nous reviendrons sur cette divergence au cours du paragraphe II-2-4.

Il semble malgré tout que cet affinement constitue une assez bonne approche de la structure de la variété quadratique : forte agitation thermique des atomes de fluor F_1 autour de l'axe et blocage des fluors équatoriaux dans une position particulière. Cette hypothèse possède en outre l'avantage d'être déductible de la structure de la variété cubique. A 300K, les six atomes de fluor constituant l'octaèdre occupent statistiquement des positions situées autour des axes. Dans la variété quadratique, quatre de ces atomes restent bloqués dans une de ces positions, alors que les deux atomes de fluor axiaux demeurent fortement agités autour de la direction z , dans un plan perpendiculaire à l'axe 4 (Fig. II.7.b).

Atomes	d(Å)
Rb - F1	2 x 3,184(1)
Rb - F2	4 x 3,012(4)
	4 x 3,410(4)
K - F1	2 x 2,352(24)
K - F2	4 x 2,624(6)
Sc - F1	2 x 2,269 (23)
Sc - F2	4 x 1,916(6)

**Tableau II.10 : Principales distances interatomiques
dans Rb_2KScF_6 à 240K**

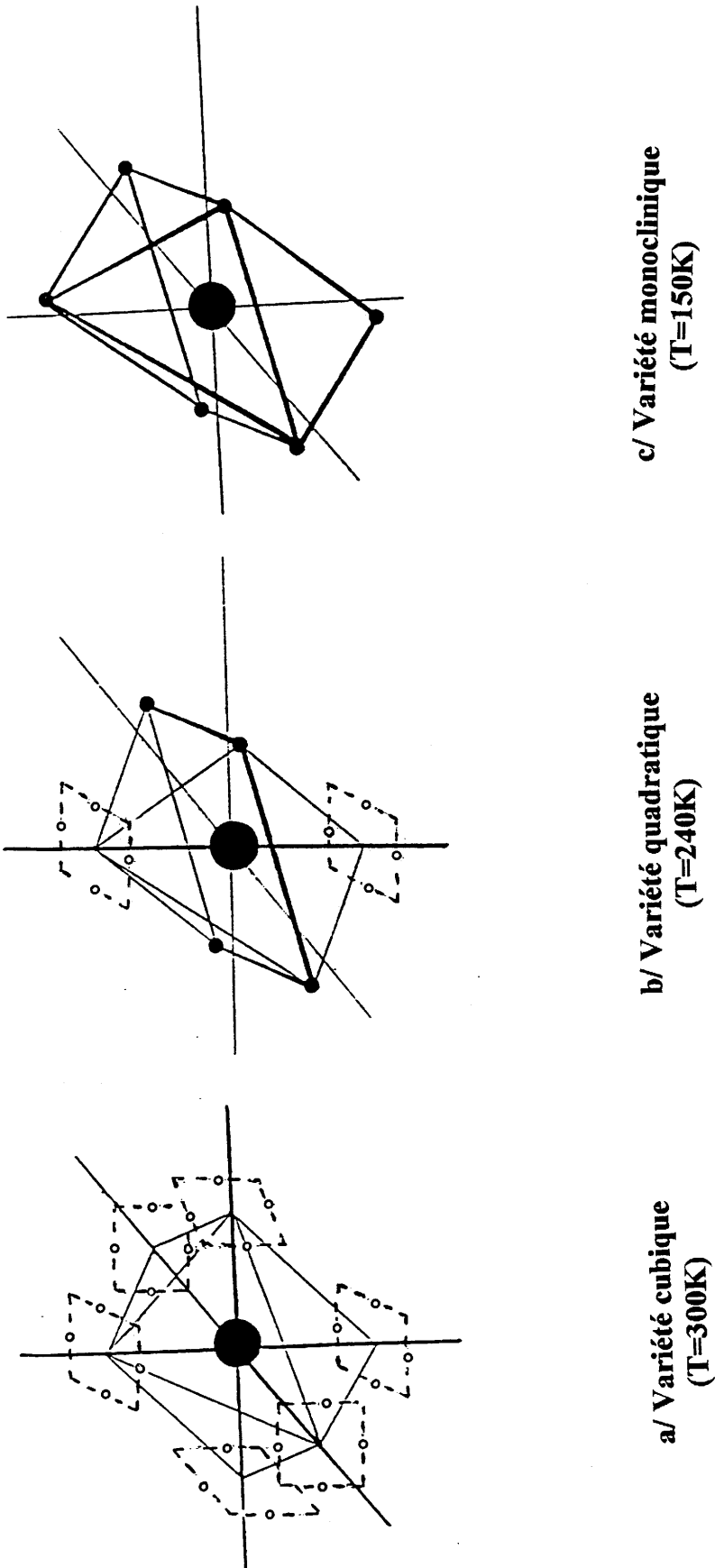


Figure II.7 : Schématisation des positions atomiques du fluor au sein de l'octaèdre ScF_6 dans les trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6

II-2-3- Variété monoclinique (T = 150K)

Le diffractogramme obtenu à 150K est donné à la figure II.10. Il présente de nombreuses raies supplémentaires par rapport à ceux des variétés cubique ou quadratique et s'indexe dans un système monoclinique avec pour paramètres de maille $a = 6,36 \text{ \AA}$, $b = 6,35 \text{ \AA}$, $c = 8,99 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,06^\circ$. Les deux groupes spatiaux $P1\ 2_1/n1$ et $P11\ 2_1/n$ ont été proposés par Flerov et al (2.19). La raie de faible intensité d'indexation (210) ou (120) observée pour une valeur angulaire $2\theta \approx 25^\circ$ (Fig. II.8) permet de trancher entre ces deux hypothèses. En effet, l'orientation de l'axe 2_1 selon c dans $P11\ 2_1/n$ entraîne la condition d'existence $h + k = 2n$ pour les réflexions d'indexation $(hk0)$: la réflexion (210) est interdite dans ce groupe spatial. L'affinement des données de diffraction des neutrons à 150K a par conséquent été effectué dans le groupe spatial $P1\ 2_1/n1$. Les conditions d'acquisition et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau II.11. La maille reste très proche de la maille cubique avec $a_m \approx b_m \approx a_c(\sqrt{2}/2)$; $c_m \approx a_c$ et β proche de 90° .

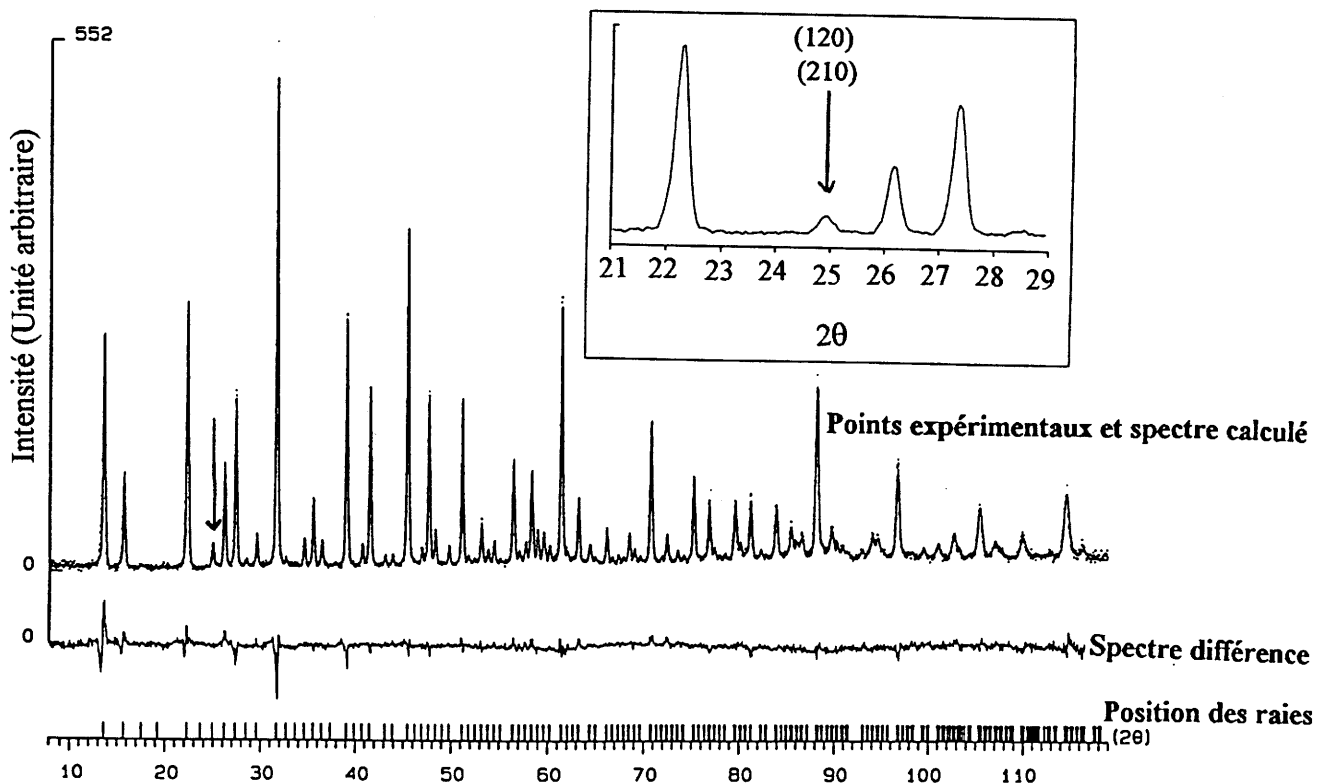


Figure II.10 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb_2KScF_6 à 150K

<p><i>Symétrie</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>Paramètres de maille (Å)</i></p>		<p>Monoclinique $P12_1/n1$; $Z = 2$ $a = 6,363(1)$ $b = 6,349(1)$ $c = 8,991(1)$ $\beta = 90,09(1)^\circ$ $1,2272 \text{Å}$ $5^\circ < 2\theta < 125^\circ$ 1144 31</p>			
<p><i>Longueur d'onde</i> <i>Domaine angulaire</i> <i>Nombre de réflexions</i> <i>Nombre de paramètres</i></p>					
<p>R_p R_{wp} R_I</p>		<p>0,064 0,072 0,098</p>			
Atome	Site	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$
Rb	4e	0,498(2)	0,978(1)	0,251(2)	1,09(5)
K	2c	0	0	0,5	0,73(9)
Sc	2a	0	0	0	0,60(4)
F1	4e	0,937(2)	0,015(1)	0,220(1)	1,10(13)
F2	4e	0,244(1)	0,188(1)	0,024(1)	1,60(17)
F3	4e	0,814(2)	0,263(1)	0,972(1)	1,87(16)

Tableau II.11 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de fiabilité, positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb_2KScF_6 à 150K

Les atomes de fluor axiaux F_1 occupent maintenant une position 4e (x,y,z) bien déterminée. Dans le plan équatorial, deux types d'atomes de fluor se distinguent. Le passage de la maille quadratique précédemment décrite à cette maille monoclinique peut se décrire comme résultant d'un blocage des atomes de fluor axiaux dans une des positions auparavant statistiquement occupées, accompagné d'un léger basculement de l'octaèdre (Fig. II.7.c). Les atomes de rubidium occupent une position générale 4e (x,y,z) traduisant un léger déplacement par rapport à la position occupée dans les phases cubique et quadratique.

Nous remarquons que les cations K^+ et Sc^{3+} en sites octaédriques ont conservé leurs positions dans les trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6 . Les principales distances interatomiques ainsi que les principales valeurs angulaires sont présentées dans le tableau II.12. Les ions K^+ et Sc^{3+} conservent un environnement octaédrique peu distordu. Les ions Rb^+ ne possèdent plus une coordinence [12] comme dans la phase cubique, mais leur environnement est constitué d'un antiprisme d'Archimède d'ions F^- légèrement distordu (Fig. II.11).

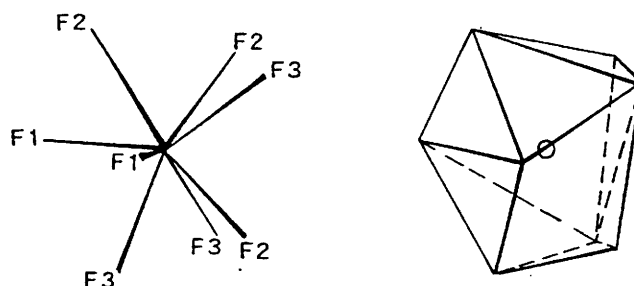


Figure II.11 : Environnement de l'ion Rb^+ dans Rb_2KScF_6 à 150K

Atomes	d(Å)	Atomes	Angles (°)
Rb - F1	2,82(1)	$F_1 - Sc - F_1$	1 x 180
Rb - F1	2,98(1)		
Rb - F2	2,93(1)		
Rb - F2	3,14(1)	$F_1 - Sc - F_2$	1 x 91,14(68)
Rb - F2	3,15(1)		1 x 88,86(66)
Rb - F3	2,83(1)		1 x 87,97(61)
Rb - F3	3,07(1)		1 x 92,03(64)
Rb - F3	3,21(1)		
Sc - F1	2 x 2,02(1)		
Sc - F2	2 x 1,97(1)		
Sc - F3	2 x 2,06(1)		
K - F1	2 x 2,55(1)		
K - F2	2 x 2,57(1)		
K - F3	2 x 2,51(1)		

Tableau II.12 : Principales distances interatomiques et valeurs angulaires de l'octaèdre ScF_6 dans Rb_2KScF_6 à 150K

II-2-4- Affinements structuraux dans l'hypothèse d'entités ScF_6 rigides

Les affinements structuraux des trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6 qui viennent d'être présentés ont montré que la séquence de transitions de phase $\text{P12}_1/\text{n1} \Leftrightarrow \text{I4/m} \Leftrightarrow \text{Fm3m}$ est provoquée essentiellement par des mouvements de rotation des octaèdres ScF_6 .

Deux cas peuvent se présenter : la rotation est de type diffusif, ou bien s'effectue par sauts successifs avec franchissement d'une barrière de potentiel. Une étude structurale antérieure déjà signalée (2.18), avait permis d'établir pour les composés Rb_2KFeF_6 , K_2NaCrF_6 et $\text{Rb}_2\text{NaFeF}_6$ des cartes de densité électronique qui privilégient l'hypothèse d'un modèle de sauts statistiques des octaèdres.

D'autre part, les expériences de diffusion Raman, qui seront développées dans le Chapitre IV ne révèlent aucune distorsion marquée des octaèdres ScF_6 , aussi bien dans la phase quadratique que dans la phase monoclinique. Ces mêmes investigations permettent de proposer l'intervention d'un processus ordre-désordre dans le mécanisme de transition de phases.

Dans ce contexte, la résolution structurale des différentes variétés de Rb_2KScF_6 a été réalisée dans un second temps à l'aide du programme principal FULLPROF (cf Chapitre I) et d'un sous-programme permettant de traiter le cas d'objets rigides (2.20). Nous avons ajusté au cours de ces affinements trois angles de rotation nécessaires pour décrire l'orientation des octaèdres réguliers ScF_6 , ainsi qu'une distance unique entre les atomes de scandium et de fluor. Nous avons envisagé un modèle de sauts statistiques de ces entités octaédriques rigides dans les variétés cubique et quadratique.

<i>Symétrie</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>Paramètres de maille</i>		cubique $Fm\bar{3}m$ $a = 9,020(1)\text{Å}$				
<i>Distance Sc-F (Å)</i>		2,023(10)				
<i>Nombre de réflexions</i>		88				
<i>Nombre de paramètres</i>		16				
R_p		0,055				
R_{wp}		0,070				
R_I		0,065				
Atome	Site	Taux d'occupation	x	y	z	$B_{iso}(\text{Å}^2)$
Rb	8c	1	0,25	0,25	0,25	2,37(1)
K	4b	1	0,5	0,5	0,5	1,74(1)
Sc	4a	1	0	0	0	0,93(1)
F	192i	0,125	0,221(1)	0,009(2)	0,038(1)	1,80(1)

Tableau II.13 : Données structurales du composé Rb_2KScF_6 à 300K dans la phase cubique (octaèdres ScF_6 rigides)

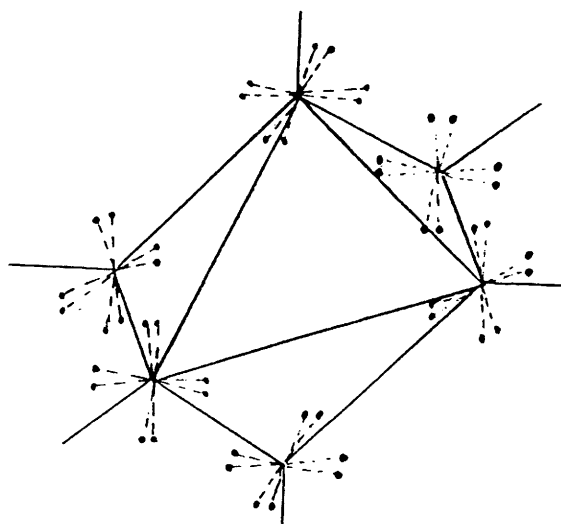


Figure II.12 : Schématisation de la position moyenne et des positions instantanées d'un octaèdre ScF_6 dans la variété cubique de Rb_2KScF_6

Nous avons résolu la structure de la phase cubique en plaçant les atomes de fluor dans la position générale $192\text{ l } (x,y,z)$. Les résultats de l'affinement se trouvent dans le tableau II.13. La position générale xyz engendre pour chaque atome de fluor 8 positions autour de la position moyenne située sur l'axe (Figure II.12). Nous remarquons que les atomes de fluor situés en position générale xyz s'écartent très peu de la position particulière $x0z$: la valeur de $y = 0,009(2)$ demeure très faible. En d'autres termes, les atomes de fluor sont pratiquement localisés sur les sites $96\text{ j } (x,0,z)$ qui décrivent quatre positions instantanées équivalentes.

A 300K, dans la position instantanée, les liaisons Sc - F et F - K ne sont pas colinéaires. En fait, en raison de la symétrie cubique, l'atome de fluor est nécessairement situé sur l'arête, mais il s'agit d'une position moyenne résultant de la superposition des huit positions énergétiquement équivalentes visualisées sur la figure II.12.

Les résultats de l'affinement de la variété quadratique de Rb_2KScF_6 à 240K, toujours dans l'hypothèse des octaèdres rigides, sont présentés dans le tableau II.14. Les atomes de fluor axiaux occupent quatre positions autour de la position moyenne située sur l'axe c . Les quatre autres atomes de fluor constituant l'octaèdre occupent la moitié des positions générales $16\text{ i } (x,y,z)$, qui sont situées de part et d'autre du plan miroir équatorial (Figure II.13).

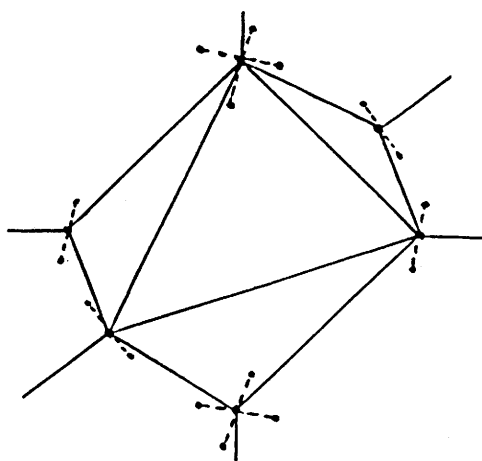


Figure II.13 : Schématisation de la position moyenne et des positions instantanées d'un octaèdre ScF_6 dans la variété quadratique de Rb_2KScF_6

<i>Symétrie</i>		quadratique				
<i>Groupe d'espace</i>		I4/m				
<i>Paramètres de maille</i>		a=6,370(1)Å, c=9,005(2)Å				
<i>Distance Sc-F (Å)</i>		2,023(10)				
<i>Nombre de réflexions</i>		306				
<i>Nombre de paramètres</i>		16				
<i>R_p</i>		0,055				
<i>R_{wp}</i>		0,070				
<i>R_f</i>		0,065				
Atome	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Rb	4d	1	0,5	0	0,25	2,17(5)
K	2b	1	0	0	0,5	1,41(12)
Sc	2a	1	0	0	0	0,96(4)
F1	16i	0,25	0,055(4)	0,015(7)	0,221(3)	1,97(10)
F2	16i	0,5	0,204(2)	0,239(2)	0,966(10)	1,97(10)

Tableau II.14 : Données structurales du composé Rb₂KScF₆ à 240K dans la phase quadratique (octaèdres ScF₆ rigides)

Les octaèdres présentent une rotation moyenne d'environ 5° autour de l'axe cristallographique c, et de l'ordre de 9° autour des axes a et b.

La délocalisation des atomes de fluor équatoriaux de part et d'autre du plan miroir permet de maintenir rigide l'octaèdre ScF₆ lors du mouvement rotationnel autour de l'axe c. Nous n'avons pas envisagé cette hypothèse lors de l'affinement présenté au §II-2-2, et nous obtenions alors un octaèdre ScF₆ fortement distordu, en désaccord avec les résultats de diffusion Raman. L'affinement mené dans l'hypothèse d'entités octaédriques rigides permet de mieux prendre en considération les mouvements de ces groupements, et ainsi de mieux définir les positions atomiques du fluor.

<i>Symétrie</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>Paramètres de maille</i> <i>Distance Sc-F (Å)</i> <i>Nombre de réflexions</i> <i>Nombre de paramètres</i> <i>R_P</i> <i>R_{WP}</i> <i>R_I</i>		monoclinique P12 ₁ /n1 a=6,363(1)Å, b=6,349(1)Å, c=8,993(1)Å β=89,90(1)° 2,176(10) 1144 29 0,065 0,081 0,105			
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Rb	4e	0,504(2)	0,021(1)	0,250(2)	1,2(1)
K	2d	0	0	0,5	0,7(1)
Sc	2a	0	0	0	0,7(1)
F1	4e	0,058(3)	0,011(2)	0,221(2)	1,4(2)
F2	4e	0,748(3)	0,189(2)	0,029(2)	1,4(2)
F3	4e	0,184(2)	0,256(3)	0,969(2)	2,0(2)

Tableau II.15 : Données structurales du composé Rb₂KScF₆ à 150K dans la phase monoclinique (octaèdres ScF₆ rigides)

Le Tableau II.15 présente les résultats obtenus pour l'affinement de la phase monoclinique de groupe spatial P12₁/n1 à 150K avec des octaèdres réguliers. Nous pouvons remarquer que la déformation élastique de la maille monoclinique est extrêmement faible ($a \approx b$ et $\beta \approx 90^\circ$). Ce point conforte l'image d'une structure constituée par un ensemble d'octaèdres ScF₆ isolés pouvant effectuer des mouvements de rotation avec une certaine liberté, et qui sont à l'origine des transitions de phases. L'angle d'inclinaison des octaèdres par rapport à l'axe c est d'environ 9°. Il est légèrement supérieur à l'angle de rotation moyenne des octaèdres autour de cet axe

dans la variété quadratique. Les angles d'inclinaison par rapport aux axes a et b, d'environ 7° , demeurent proches de leur valeur instantanée dans la phase quadratique.

Le "gel" des positions équivalentes sur lesquelles s'effectuent les sauts statistiques des octaèdres dans la phase quadratique conduit à la variété monoclinique. Dans cette dernière phase, les octaèdres pourraient occuper, suivant le domaine ferroélastique considéré, une des quatre positions instantanées de l'octaèdre dans la phase quadratique.

Nous remarquons par ailleurs que la distance Sc-F est plus élevée à 150K ($2.176(10)\text{\AA}$) qu'à 240K ou 300K ($2,023(10)\text{\AA}$), sans qu'il nous soit possible d'interpréter cette différence.

II-3- Affinement structural sur poudre à température ambiante de la phase monoclinique Rb_2KYF_6

Le composé Rb_2KYF_6 possède un facteur de Goldschmidt de 0,828, relativement éloigné de la limite inférieure de stabilité de la phase cubique : sa structure est distordue à température ambiante. La transition de phases :

$$T_{tr} = 398\text{K}$$

monoclinique \leftrightarrow cubique

a été précédemment annoncée (2.21, 2.22). Le diffractogramme de rayons X obtenu à 300K s'indexe dans le système monoclinique avec pour paramètres de maille $a=6,53\text{\AA}$, $b=6,58\text{\AA}$, $c=9,27\text{\AA}$ et $\beta=90,1^\circ$. L'existence de deux raies convoluées de très faible intensité d'indexation (210) et (120) nous a permis d'exclure l'hypothèse du groupe spatial $P112_1/n$, en relation avec les résultats obtenus sur la phase monoclinique de Rb_2KScF_6 (cf §-II-2-3).

Les résultats de l'affinement effectué dans le groupe spatial $P12_1/n1$, ainsi que les conditions d'acquisition, sont présentés dans le tableau II.16. Nous avons utilisé comme coordonnées initiales celles de la cryolite, qui cristallise dans le même groupe d'espace (2.23). Les positions atomiques affinées restent relativement proches de celles annoncées pour Na_3AlF_6 , avec toutefois une inversion du signe de l'abscisse des atomes.

<p><i>Symétrie</i> <i>Groupe d'espace</i> <i>Paramètres de maille</i> <i>(Å)</i></p>		<p>Monoclinique P12₁/n1 ; Z = 2 a = 6,537(1) b = 6,590(1) c = 9,282(1) β = 90,03(1)°</p>			
<p><i>Longueur d'onde</i> <i>Domaine angulaire</i> <i>Pas angulaire</i> <i>Temps de comptage</i></p>		<p>CuK_{α1,2}(K_{α2}/ K_{α1} = 0,5) 15° < 2θ < 120° 0,02° 40 secondes</p>			
<p><i>Nombre de réflexions</i> <i>Nombre de paramètres</i> <i>η (Pseudo-Voigt)</i></p>		<p>657 36 0,127</p>			
<p><i>R_p</i> <i>R_{wp}</i> <i>R_i</i></p>		<p>0,051 0,068 0,032</p>			
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Rb	4e	0,498(1)	0,973(1)	0,253(1)	2,50(4)
K	2c	0	0	0,5	1,45(8)
Y	2a	0	0	0	0,85(3)
F1	4e	0,925(2)	0,02(1)	0,222(2)	3,5(3)
F2	4e	0,257(2)	0,208(2)	0,033(2)	2,7(3)
F3	4e	0,835(2)	0,295(2)	0,963(2)	3,3(3)

Tableau II.16 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de fiabilité, positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb₂KYF₆ à température ambiante

La structure consiste en un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres KF_6 et YF_6 inclinés et associés par leurs sommets. Les cations Rb^+ sont localisés entre les octaèdres : leur environnement est constitué par un antiprisme d'Archimède d'ions F^- distordu, comme dans la phase monoclinique de basse température de Rb_2KScF_6 (cf §-II-2-3).

Les principales distances interatomiques sont regroupées dans le tableau II.17. Cet affinement conduit à une distorsion relativement importante de l'octaèdre YF_6 , en contradiction avec les résultats de diffusion Raman (2.22).

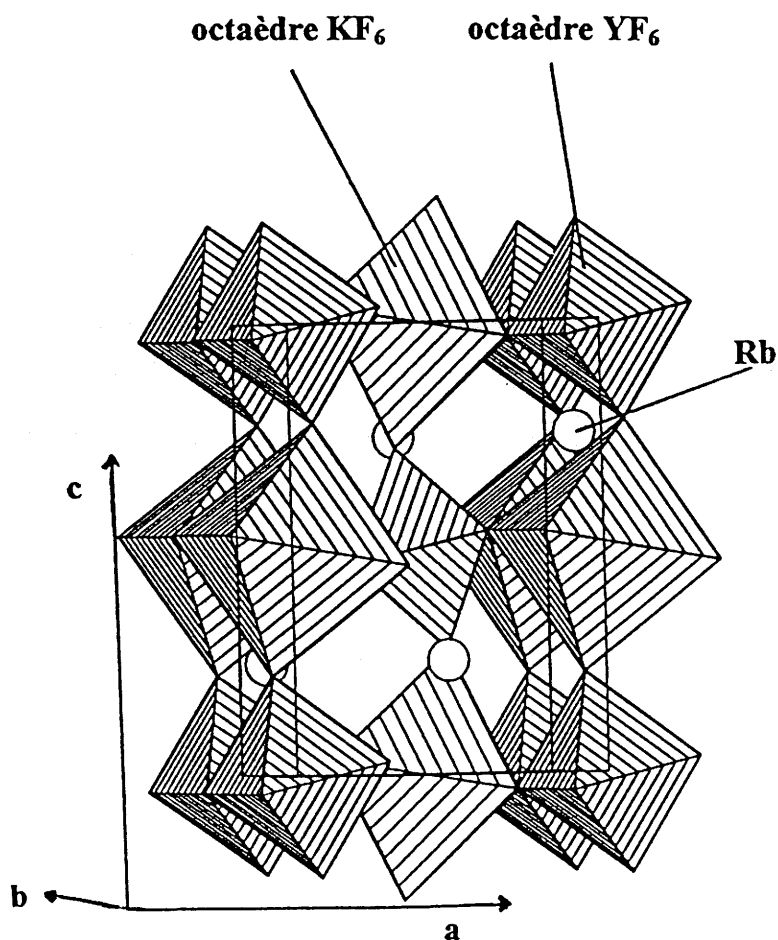


Figure II.14 : Représentation de la structure cristalline de Rb_2KYF_6 à température ambiante

Atomes	d(Å)	Atomes	d(Å)
Y - F1	2 x 2,12(1)	Rb - F1	2,82(1)
Y - F2	2 x 2,19(1)	Rb - F1	3,00(1)
Y - F3	2 x 2,25(1)	Rb - F2	3,00(1)
		Rb - F2	3,12(1)
		Rb - F2	3,32(1)
K - F1	2 x 2,63(1)	Rb - F3	2,69(1)
K - F2	2 x 2,51(1)	Rb - F3	3,08(1)
K - F3	2 x 2,59(1)	Rb - F3	3,44(1)

Tableau II.17 : Principales distances interatomiques dans Rb_2KYF_6

Nous avons par conséquent entrepris, comme pour Rb_2KScF_6 , un calcul en maintenant rigides les entités YF_6 . Les résultats de cet affinement sont présentés dans le tableau II.18, et visualisés sur la figure II.15. Les valeurs des angles d'inclinaison de l'octaèdre YF_6 par rapport aux axes cristallographiques sont comparables à celles obtenues pour les octaèdres ScF_6 dans la variété monoclinique de Rb_2KScF_6 : environ 9° par rapport à l'axe c, et 7° par rapport aux axes a et b.

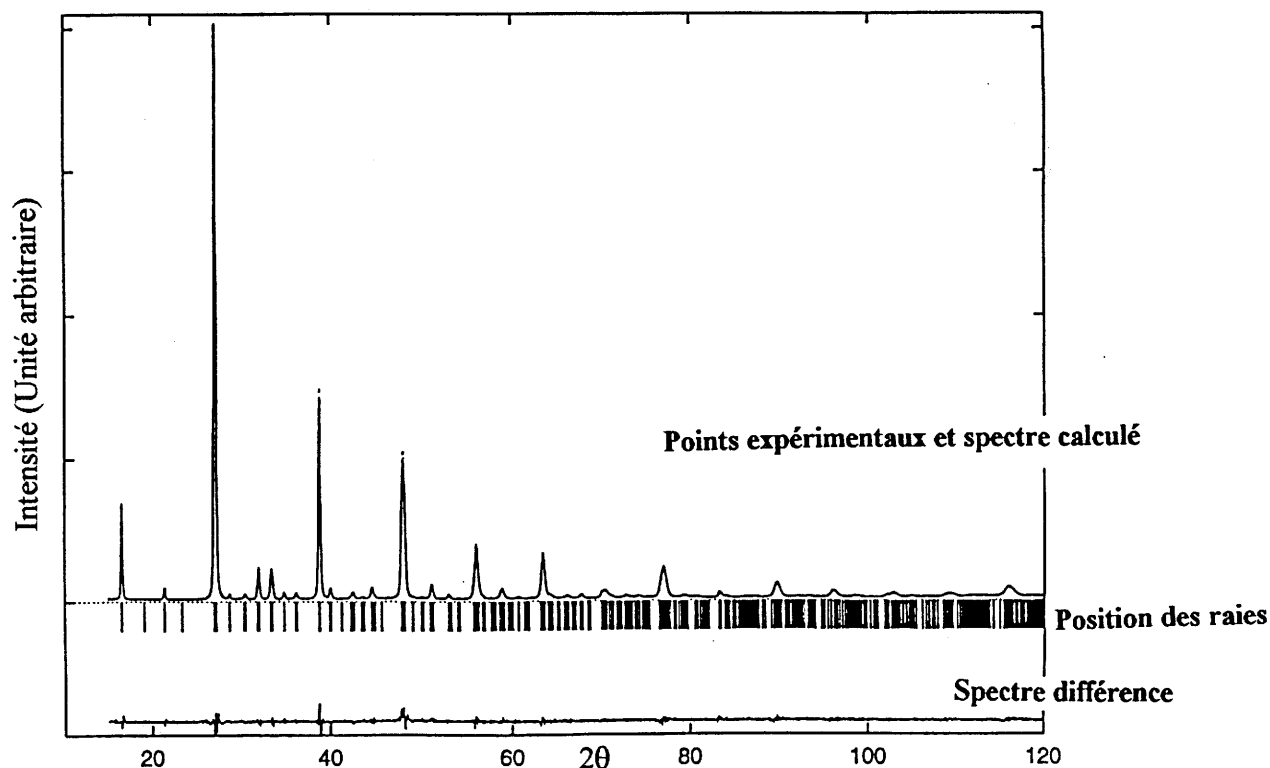


Figure II.15 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb_2KYF_6 à température ambiante

<i>Symétrie</i>		monoclinique			
<i>Groupe d'espace</i>		P12 ₁ /n1			
<i>Paramètres de maille</i>		a=6,537(1)Å, b=6,590(1)Å, c=9,282(1)Å			
<i>Distance Y-F (Å)</i>		β=90,03(1)° 2,176(10)			
<i>Nombre de réflexions</i>		657			
<i>Nombre de paramètres</i>		29			
<i>R_p</i>		0,058			
<i>R_{wp}</i>		0,078			
<i>R_f</i>		0,044			
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Rb	4e	0,506(1)	0,972(1)	0,255(1)	2,5(1)
K	2d	0	0	0,5	1,4(1)
Sc	2a	0	0	0	1,1(1)
F1	4e	0,069(2)	0,015(1)	0,229(3)	3,1(4)
F2	4e	0,178(2)	0,183(3)	0,035(3)	3,4(5)
F3	4e	0,727(3)	0,274(2)	0,964(2)	3,8(5)

Tableau II.18 : Données structurales du composé Rb₂KYF₆ à température ambiante (octaèdres YF₆ rigides)

II-4- Affinement structural sur poudre à température ambiante de Tl_2KInF_6

En raison de la température de fusion peu élevée de TlF ($T_F = 322^\circ\text{C}$), la synthèse du composé Tl_2KInF_6 a nécessité une montée en température par paliers tous les 50°C entre 200°C et 400°C . Le produit obtenu est de couleur gris clair, alors que toutes les phases du rubidium précédemment étudiées étaient des poudres de couleur blanche. Le diffractogramme de rayons X de Tl_2KInF_6 s'indexe dans un système cubique de mode F, avec un paramètre de maille $a = 9,1 \text{ \AA}$.

Cette elpasolite a fait l'objet d'un affinement structural par la méthode des profils de Rietveld (Figure II.16). Les conditions d'acquisition et les données structurales affinées sont présentées dans le tableau II.19. L'agitation thermique élevée des atomes de fluor en site 24e ($x, 0, 0$) nous a amené à prendre en considération une occupation partielle du site 96j ($x, 0, z$), en relation avec les résultats obtenus pour les variétés cubiques de Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 .

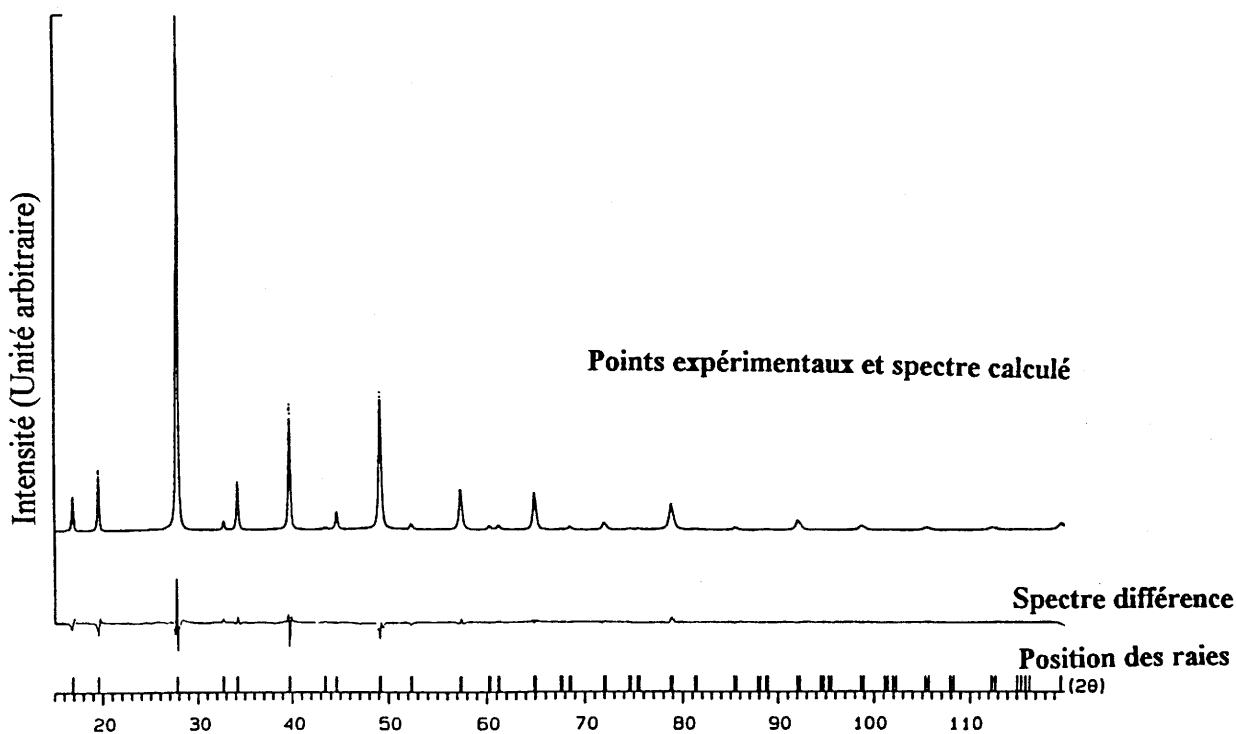


Figure II.16 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Tl_2KInF_6 à température ambiante

<p><i>Symétrie</i> Groupe d'espace Paramètre de maille (Å)</p> <p><i>Longueur d'onde</i> <i>Domaine angulaire</i> <i>Pas angulaire</i> <i>Temps de comptage</i></p> <p><i>Nombre de réflexions</i></p>		<p>Cubique Fm$\bar{3}$m ; Z = 4 9,088(1)</p> <p>CuK$\alpha_{1,2}$(Kα_2/Kα_1 = 0,5) 5° < 2θ < 125° 0,02° 40 secondes</p> <p>94</p>										
<p><i>Hypothèse I : F en 24e (x, 0, 0)</i> R_P=0,065 ; R_{WP}=0,085 ; R_I = 0,058 Nombre de paramètres : 20</p>		<p><i>Hypothèse II : F en 96j (x, 0, z) (Tl_{1,89}K_{0,11})(K_{0,89}Tl_{0,11})InF₆</i> R_P=0,050 ; R_{WP}=0,066 ; R_I = 0,022 Nombre de paramètres : 23</p>										
Atome	Site	x	y	z	B _{iso} (Å ²)	Atome	Site	Taux d'occupation	x	y	z	B _{iso} (Å ²)
Tl	8c	0,25	0,25	0,25	3,65(4)	Tl1	8c	0,945	0,25	0,25	0,25	3,14(3)
K	4b	0,5	0,5	0,5	-1,7(1)	K1	" "	0,055	" "	" "	" "	" "
In	4a	0	0	0	0,86(5)	K2	4b	0,890	0,5	0,5	0	2,86(4)
F	24e	0,230(1)	0	0	11,3(3)	Tl2	" "	0,110	" "	" "	" "	" "
						In	4a	1,000	0	0	0	1,05(4)
						F	96j	0,250	0,223(1)	0	0,056(1)	2,80(25)

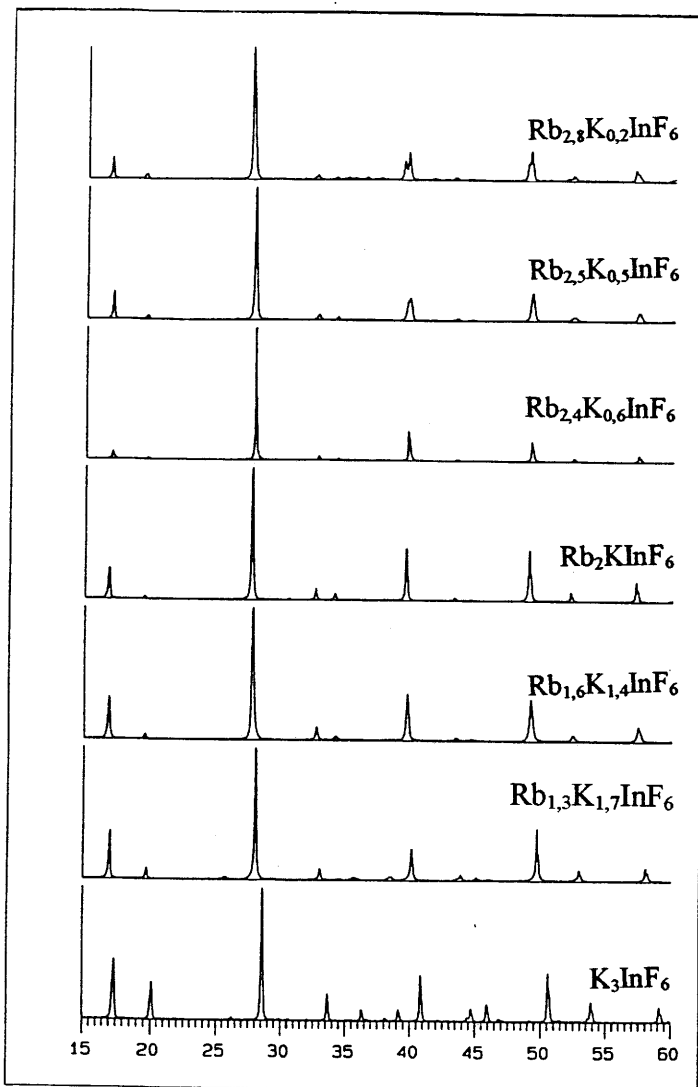
Tableau II.19 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques affines et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Tl₂KInF₆ à température ambiante

Par ailleurs, la valeur négative de l'agitation thermique des atomes de potassium nous a conduit à envisager un échange entre cet ion et les autres cations, plus lourds, présents dans la structure. L'échange entre les cations K^+ et In^{3+} conduit à des facteurs d'agitation thermique isotropes négatifs sur le site de l'indium. L'hypothèse d'une telle distribution cationique est donc à exclure. Les résultats obtenus en envisageant un échange potassium-thallium s'avèrent plus satisfaisants. Ils conduisent à un taux de substitution du potassium par le thallium de 11%. La formulation du composé serait donc $(Tl_{1,89}K_{0,11})(K_{0,89}Tl_{0,11})InF_6$.

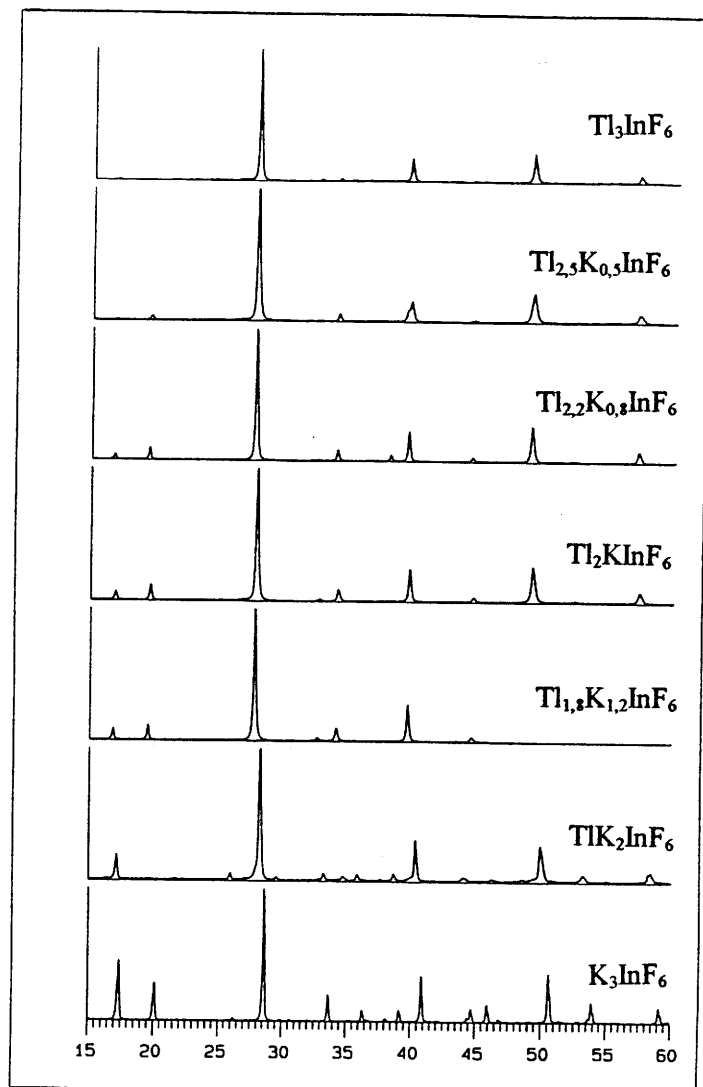
Les principales distances interatomiques dans Tl_2KInF_6 sont données dans le tableau II.20. La valeur de Δ , traduisant l'écart entre le rayon ionique du thallium et les dimensions du site de coordinence [12] est de $0,354(6)\text{\AA}$. Les rayons ioniques du rubidium et du thallium étant très voisins, les composés Tl_2KInF_6 et Rb_2KInF_6 possèdent des valeurs de Δ très proches (respectivement $0,354(6)\text{\AA}$ et $0,351(6)\text{\AA}$). La polarisabilité importante de l'ion Tl^+ pourrait expliquer la présence de thallium en environnement octaédrique dans Tl_2KInF_6 .

Atomes	d(Å)	$\Sigma r(\text{\AA})$
Tl1 _[12] - F	12 x 3,242(6)	2,888
K1 _[12] - F	12 x 3,242(6)	2,740
K2 _[6] - F	6 x 2,568(6)	2,710
Tl2 _[6] - F	6 x 2,568(6)	2,830
In _[6] - F	6 x 2,089(6)	2,130

Tableau II.20 : Principales distances interatomiques et somme des rayons ioniques dans Tl_2KInF_6



**Figure II.17 : Spectres de diffraction X
dans le système $\text{Rb}_3\text{InF}_6 - \text{K}_3\text{InF}_6$**



**Figure II.18 : Spectres de diffraction X
dans le système $\text{Tl}_3\text{InF}_6 - \text{K}_3\text{InF}_6$**

III- SUBSTITUTIONS CATIONIQUES DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE :
LES SOLUTIONS SOLIDES $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($-0,45 \leq x \leq +0,45$) et $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$
($-0,25 \leq x \leq +0,25$)

III-1- Limites des domaines et variation des paramètres de maille

Les différentes compositions $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ont été synthétisées à une température de 700°C, puis broyées et recuites à 800°C. Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction X en acquisition pas à pas avec un temps de comptage de 15 secondes. Pour $-0,4 \leq x \leq +0,4$, toutes les raies de diffraction s'indexent dans le système cubique F. La structure type elpasolite semble être conservée. Seule une variation d'intensité des raies est observable au sein de ce domaine. Pour $x \leq -0,5$ et $x \geq 0,5$ des raies supplémentaires apparaissent (Fig. II.17). Leur intensité s'accroît lorsque l'on se rapproche des compositions extrêmes Rb_3InF_6 et K_3InF_6 : cette présence implique vraisemblablement un domaine biphasé. Les limites du domaine de la solution solide cubique de type elpasolite correspondent à des valeurs de $x = \pm 0,45(5)$.

Les composés de formule générale $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ont été synthétisés par chauffage par paliers tous les 50°C jusqu'à une température maximale de 400°C pour $-0,5 \leq x \leq 1$. Les phases plus riches en potassium ont été préparées à une température de 500°C, avec un recuit à 600°C pour K_3InF_6 . Le domaine de solution solide cubique de type elpasolite de formule $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ s'étend de $x = -0,25$ à $+0,25$: il est donc moins étendu que dans le système précédent. Comme pour $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$, nous observons à l'intérieur de la solution solide $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ une évolution de l'intensité des raies de diffraction. Pour des compositions plus riches en potassium ou en thallium, des raies supplémentaires non indexables dans la maille cubique F apparaissent (Fig. II.18).

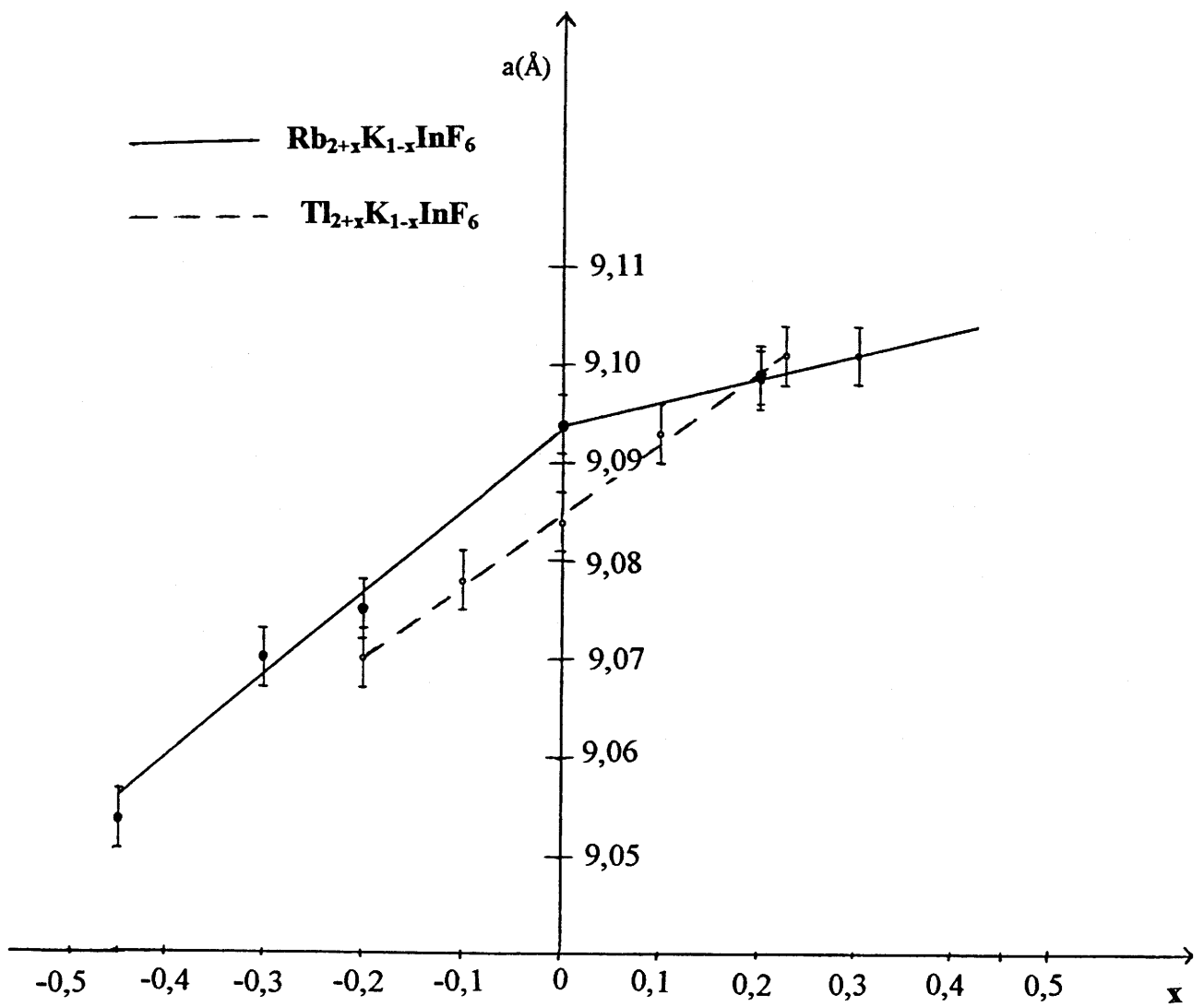


Figure II.19 : Variation des paramètres de maille au sein des domaines de solution solide $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

Afin de déterminer l'évolution des paramètres de maille au sein de ces domaines de solution solide, nous avons effectué des acquisitions en pas à pas avec un temps de comptage de 10 secondes dans un domaine angulaire $90^\circ < 2\theta < 120^\circ$. Une acquisition effectuée dans les mêmes conditions avec un échantillon de silicium de paramètre $a = 5,43088(4)\text{\AA}$ à 25°C (2.24) permet de tracer la courbe d'étalonnage $\Delta(2\theta) = f(2\theta)$ du diffractomètre. Les positions des pics de diffraction sont déterminées à l'aide du programme de déconvolution DESOMPV (2.25), puis corrigées grâce à la courbe d'étalonnage.

La variation des paramètres cristallins au sein des domaines de solution solide $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ est présentée à la figure II.19. De part et d'autre de la composition stoechiométrique Rb_2KInF_6 , le paramètre de maille évolue linéairement avec x , la pente étant plus élevée du côté des phases plus riches en potassium. Il semble donc plus aisé de réduire les dimensions de la maille en substituant un cation de taille plus faible au rubidium en coordinence [12] que de dilater la maille en remplaçant l'ion K^+ en coordinence [6] par un cation plus volumineux. L'occupation d'un site de dimension trop importante par l'ion Rb^+ en coordinence [12] dans Rb_2KInF_6 , traduite par la valeur de $\Delta = d_{\text{Rb-F}} - (r_{\text{A}^+} + r_{\text{F}^-}) = 0,351(6)\text{\AA}$, peut expliquer un tel comportement. La stabilité de l'empilement cubique implique que la distance Rb-F n'augmente pas dans des proportions trop importantes, ce qui limite l'accroissement du paramètre de maille.

A l'intérieur du domaine de solution solide $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$, le paramètre de maille évolue de façon linéaire.

		Rb _{1,6} K _{1,4} InF ₆	Rb _{2,4} K _{0,6} InF ₆		
<i>Symétrie</i>			Cubique		
<i>Groupe d'espace</i>			Fm $\bar{3}$ m ; Z = 4		
<i>Longueur d'onde</i>			CuK $\alpha_{1,2}$ (K α_2 /K α_1 = 0,5)		
<i>Domaine angulaire</i>			15° < 2 θ < 120°		
<i>Pas angulaire</i>			0,02°		
<i>Temps de comptage</i>			40 secondes		
<i>Paramètre de maille (Å)</i>		9,058(1)	9,103(1)		
<i>Nombre de réflexions</i>		92	96		
<i>Nombre de paramètres</i>		21	21		
<i>η (Pseudo-Voigt)</i>		0,647	0,391		
<i>R_P</i>		0,071(1)	0,077(1)		
<i>R_{wp}</i>		0,104(1)	0,102(1)		
<i>R_I</i>		0,035(1)	0,054(1)		
<i>Atome</i>	<i>Site</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B_{iso} (Å²)</i>
Rb1	8c	0,25	0,25	0,25	4,1(5)
K1	"	"	"	"	"
K2	4b	0,5	0,5	0,5	7,15(16)
Rb2	"	"	"	"	"
In	4a	0	0	0	1,01(4)
F	96j/4	0,224(1)	0	0	3,94(24)
		0,224(1)	0,222(1)	0,045(1)	
			0,25	0,25	
			"	"	
			0,5	0,5	
			"	"	
			0	0	
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		
			"		
			0		
			0,95(3)		
			2,24(18)		
			0,050(1)		
			2,94(5)		
			"		
			1,94(8)		
			"		
			0,25		
			"		
			0,5		</

III-2- Affinement structural sur poudre à température ambiante des composés $\text{Rb}_{1,60}\text{K}_{1,40}\text{InF}_6$ et $\text{Rb}_{2,40}\text{K}_{0,60}\text{InF}_6$

Afin de définir l'évolution des distances interatomiques en fonction de x dans les composés de formule générale $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$, nous avons entrepris un affinement par la méthode des profils de Rietveld de $\text{Rb}_{1,60}\text{K}_{1,40}\text{InF}_6$ et $\text{Rb}_{2,40}\text{K}_{0,60}\text{InF}_6$. Les conditions d'acquisition, ainsi que les résultats des affinements sont donnés dans le tableau II.21. L'agitation thermique des atomes de fluor et des cations monovalents augmente de façon générale lorsque l'on s'écarte de la composition stoechiométrique Rb_2KInF_6 (tableau II.22). Cet effet est particulièrement marqué dans la phase la plus riche en rubidium, $\text{Rb}_{2,40}\text{K}_{0,60}\text{InF}_6$, où l'agitation thermique isotrope des cations monovalents en site octaédrique atteint $7,15(16) \text{ \AA}^2$.

Les principales distances interatomiques dans ces trois composés sont présentées dans le tableau II.23. La délocalisation du fluor en position (x, 0, z) conduisant à deux valeurs extrêmes pour la distance $\text{Rb}_{[12]}-\text{F}$, nous en avons donnée une valeur moyenne. Cette distance demeure supérieure à la somme des rayons ioniques pour les trois compositions de la solution solide qui ont été étudiées. Elle diminue toutefois de façon marquée dans la phase la plus riche en potassium, en raison de la présence d'ions K^+ dans le site cristallographique de coordinence [12]. Pour des raisons analogues, la distance $\text{K}_{[6]}-\text{F}$ s'accroît avec le taux de rubidium. L'augmentation des distances entre les atomes de fluor et les cations monovalents lorsque x croît de -0,40 à +0,40 s'accompagne d'une diminution de la distance $\text{In}-\text{F}$.

Atome	Site	$\text{Rb}_{1,6}\text{K}_{1,4}\text{InF}_6$	Rb_2KInF_6	$\text{Rb}_{2,4}\text{K}_{0,6}\text{InF}_6$
Rb1 K1	8c	2,94(5) "	0,58(3)	4,1(5)
K2 Rb2	4b	1,94(8)	2,54(3)	7,15(16) "
In	4a	0,95(3)	1,38(6)	1,01(4)
F	96j/4	2,24(18)	1,48(13)	3,94(24)

Tableau II.22 : Facteurs d'agitation thermique isotropes des composés $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

Atomes	d(Å)			$\Sigma r(\text{Å})$
	$Rb_{1,6}K_{1,4}InF_6$	Rb_2KInF_6	$Rb_{2,4}K_{0,6}InF_6$	
Rb1 _[12] - F K1 _[12] - F	3,227(6) "	3,239(6)	3,241(6)	2,888 2,740
K2 _[6] - F Rb2 _[6] - F	2,541(6)	2,553(6)	2,564(6) "	2,710 2,830
In _[6] - F	2,079(6)	2,070(6)	2,062(6)	2,130

Tableau II.23 : Principales distances interatomiques et somme des rayons ioniques dans les composés $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$

<u>Données cristallographiques</u>	
Symétrie	cubique
Conditions d'existence	hkl : h+k, k+l = 2n
Groupe d'espace	Fm $\bar{3}$ m
Paramètres de maille	a = 9,098(1)Å
<u>Conditions d'acquisition des données</u>	
Radiation	Mo K α
Gamme de balayage	0,2° < 2 θ < 90°
Mode de balayage	ω
Angle de balayage	1,2 + 0,35tg θ
Gamme de mesures	-16 ≤ h ≤ +16 -16 ≤ k ≤ +16 0 ≤ l ≤ +16
Réflexions : mesurées	1200
utilisées pour l'affinement	130
coefficient d'absorption	$\mu = 470,8 \text{ cm}^{-1}$

Tableau II.24 : Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données du cristal $Tl_{2,2}K_{0,8}InF_6$

III-3- Affinement structural de $Tl_{2,2}K_{0,8}InF_6$ sur monocristal

La croissance cristalline de Tl_2KInF_6 par la méthode de Bridgman a donné un bloc présentant de nombreuses fissures, ainsi que des zones de couleur plus ou moins claire ou grisée.

Une partie de ce bloc a été grossièrement broyée, et un éclat cristallin a été choisi pour effectuer l'étude structurale. Les clichés préliminaires (cristal tournant, Buerger et Weissenberg) ont confirmé pour ce cristal une symétrie cubique, avec vérification des conditions d'extinction du mode F, et un paramètre de maille voisin de 9,1 Å. Le tableau II.24 résume les caractéristiques cristallographiques et les conditions d'enregistrement des données. Avant tout calcul, les intensités subissent une correction de Lorentz-polarisation, puis une correction d'absorption.

Un facteur d'agitation thermique isotrope initialement négatif sur le site du potassium nous a conduit à envisager un échange thallium-potassium tel que celui observé lors de l'affinement de Tl_2KInF_6 sur poudre.

En libérant les taux d'occupation des sites des ions Tl^+ et K^+ , nous sommes parvenus à une composition $Tl_{2,20}K_{0,80}InF_6$ pour ce monocristal. L'affinement converge alors vers une valeur de $R=0,052$ pour 130 réflexions, avec des facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau II.25. Seuls les atomes de fluor présentent une anisotropie d'agitation thermique avec des valeurs relativement proches de U_{11} et U_{22} (respectivement 0,039 et 0,061), alors que la valeur plus élevée de $U_{33} = 0,188$ traduit une agitation importante dans le plan (100).

Les ions monovalents en site octaédrique possèdent une agitation thermique plus importante que les autres cations, ce qui rejoint les observations effectuées dans $Rb_{2,40}K_{0,60}InF_6$.

Atome	Site	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Tl1	8c	0,25	0,25	0,25	0,042(1)	0,042(1)	0,042(1)	0	0	0
K1	4b	0,5	0,5	0,5	0,050(2)	0,050(2)	0,050(2)	0	0	0
Tl2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
In	4a	0	0	0	0,011(1)	0,011(1)	0,011(1)	0	0	0
F	96j/4	0,212(2)	0	0,045(7)	0,039(10)	0,061(20)	0,188(65)	0	0,054(2)	0

Tableau II.25 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope de Tl_{2,2}K_{0,8}InF₆

Les principales distances interatomiques calculées à partir de cet affinement sont données dans le tableau II.26, où figurent à titre de comparaison les distances interatomiques dans Tl_2KInF_6 issues de l'affinement sur poudre (cf Chapitre II § II-4). La distance moyenne $Tl_{[12]}-F$ n'est que légèrement plus élevée dans $Tl_{2,20}K_{0,80}InF_6$ que dans Tl_2KInF_6 . La distance $K_{[6]}-F$ s'accroît également, en raison de la présence d'ions Tl^+ dans le site octaédrique. Cette augmentation des distances entre atomes de fluor et cations monovalents s'accompagne d'une diminution de la distance In-F.

Atomes	d(Å)		$\Sigma r(\text{Å})$
	Tl_2KInF_6	$Tl_{2,2}K_{0,8}InF_6$	
$Tl_{[12]} - F$	3,242(6)	3,248(6)	2,888
$K_{[12]} - F$	"	"	2,740
$K_{[6]} - F$	2,568(6)	2,652(6)	2,710
$Tl_{[6]} - F$	"	"	2,830
$In_{[6]} - F$	2,089(6)	1,972(6)	2,130

Tableau II.26 : Principales distances interatomiques et somme des rayons ioniques dans $Tl_{2,2}K_{0,8}InF_6$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- 2.1- W.Cross et W.F.Hilleband
U.S.Geol.Surv.Bull., 20,57 (1883)
- 2.2- C.Frondel
Amer.Miner., 33, 84 (1948)
- 2.3- A.F.Wells
Structural Inorganic Chemistry, 369-371, Oxford University Press, London (1962)
- 2.4- R.G.Wyckoff
Crystal Structures, 2nd Edn, 3, 373-380, Interscience, New-York (1965)
- 2.5- J.B.Goodenough et J.M.Longo
Crystallographic and magnetic properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds (Edited by Landolt-Bornstein), 3(4a), 168-170, Springer Berlin (1970)
- 2.6- L.R.Morss
J.Inorg.Nucl.Chem, 36, 3876 (1974)
- 2.7- H.E.Swanson, H.F.McMurdie, M.C.Morris,E.H.Evans et B.Paetzkin
U.S. National Bureau of Standards Monograph 25, 9, 43 (1971)
- 2.8- R.D.Shannon et C.T.Prewitt
Acta Cryst., B25, 925 (1969)
- 2.9- L.H.Ahrens
Geochim. et Cosmochim. Acta, 2, 155 (1952)
- 2.10- D.Babel, R.Haegele, G.Pausewang et F.Wall
Mat. Res. Bull., 8, 1371 (1973)
- 2.11- D.Babel et A Tressaud
dans Inorganic Solid Fluorides, (P.Hagenmuller, Ed., Academic Press), 3 (1985)
- 2.12- P.Köller, W.Massa et D.Reinen
Z.anorg.allg.Chem, 446, 131 (1978)
- 2.13- A.Tressaud, S.Khairoun, J.M.Dance et P.Hagenmuller

- Z. anorg. allg. Chem, 517, 43 (1984)
- 2.14- K.Grojtheim, J.L.Holm et S.A.Mikhaïel
Acta Chemica Scandinavica, 27, 1299 (1973)
- 2.15- J.C.Cretenet
C.R.Acad.Sc., 268C, 2092 (1969)
- 2.16- J.P.Besse, M.Capestan et A. Védrine
C.R.Acad.Sc., 269C, 764 (1969)
- 2.17- A.Védrine, J.P.Besse, G.Baud et M.Capestan
Rev. Chim. Miner., 7, 593 (1970)
- 2.18- W.Massa, D.Babel, M.Epple et W.Rüdorff
Rev. Chim. Miner., 3, 508 (1986)
- 2.19- I.N.Flerov, M.V.Gorev, S.V.Melnikova, S.V.Misyul, V.N.Voronov et
K.S.Aleksandrov
Fiz.Tverd.Tela, 34,2185 (1992)
- 2.20- V.Rodriguez
Communication privée
- 2.21- A.Tressaud, S.Khaïroun, J.P.Chaminade et M.Couzi
Phys. Stat. Sol., 98a, 417 (1986)
- 2.22- M.Couzi, S.Khaïroun et A.Tressaud
Phys. Stat. Sol., 98a, 423 (1986)
- 2.23- F.C.Hawtorne et R.B.Ferguson
Canadian Mineralogist, 13, 377 (1975)
- 2.24- Etalon pour diffraction des rayons X, fiche JCDS-ICDD n° = 27-1402
- 2.25- R.Van der Müll et B.Lestienne
Laboratoire de Chimie du solide du CNRS, Université de Bordeaux I

CHAPITRE III

TRANSITIONS DE PHASES DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE

De nombreux composés de type elpasolite présentent des transitions de phases structurales ferroélastiques (Tableau III.1). Dans cet ensemble de composés chlorés, bromés ou fluorés, la série Rb_2KMF_6 se distingue non seulement par une large gamme de températures de transition en fonction du cation M^{3+} considéré et par des valeurs d'entropies de transition élevées, mais également par des variations positives ou négatives des températures de transition sous l'effet de la pression. Une étude permettant de préciser l'influence de ces différents facteurs dans cette série d'elpasolites a par conséquent été entreprise. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'Institut de Physique Kirensky de Krasnoyarsk (Russie).

La substitution du rubidium par le thallium et du potassium par l'argent, ainsi que l'étude de solutions solides $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$ et $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ nous permettront d'appréhender également l'influence de la nature ou de la taille des cations monovalents sur les températures de transitions de phases.

	T_{tr} (K)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	dT_{tr}/dP (K.GPa ⁻¹)	Réf.
<i>Cs₂NaPrCl₆</i>	153	1,745	48	3.1
<i>Cs₂NaNdCl₆</i>	132	2,077	44	
<i>Cs₂NaBiCl₆</i>	100	1,662	28	
<i>Cs₂NaYBr₆</i>	139	1,911	45	3.2
<i>Cs₂NaTmBr₆</i>	102	1,745		
<i>Rb₂NaDyF₆</i>	190	1,994		3.3
<i>Cs₂RbDyF₆</i>	251	1,662		
<i>Cs₂KDyF₆</i>	170	1,662		
<i>Rb₂KDyF₆</i>	281	3,324	-38	
<i>Rb₂KYF₆</i>	298	2,992		3.4
<i>Rb₂KScF₆</i>	223 / 252	4,238 / 1,662	16,6 / 3,2	3.5
<i>Rb₂KFeF₆</i>	170	9,141	131	3.4
<i>Rb₂KCrF₆</i>	153	10,803		

Tableau III.1 : Transitions de phases structurales dans quelques composés de structure type elpasolite

M^{3+}	r_M^{3+} (Å)	t'	T_{tr} (K)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	Réf.
Bi	1,030	0,807	380	5,485	3.6
Tb	0,923	0,823	410	5,568	3.7
Dy	0,912	0,825	381	4,321	3.3
Ho	0,901	0,828	392		3.7
Y	0,892	0,828	398	2,992	3.4
Er	0,890	0,830	395	7,894	3.8
Lu	0,848	0,836	356 / 360	4,321 /	3.9
In	0,790	0,846	264 / 283	4,93 / 1,53	3.9
Sc	0,745	0,856	223 / 252	4,24 / 1,66	3.5
Fe	0,645	0,872	170	9,141	
Ga	0,620	0,876	120		3.4
Cr	0,615	0,877	153	10,803	

Tableau III.2 : Températures et entropies de transitions de phases dans la série Rb_2KMF_6

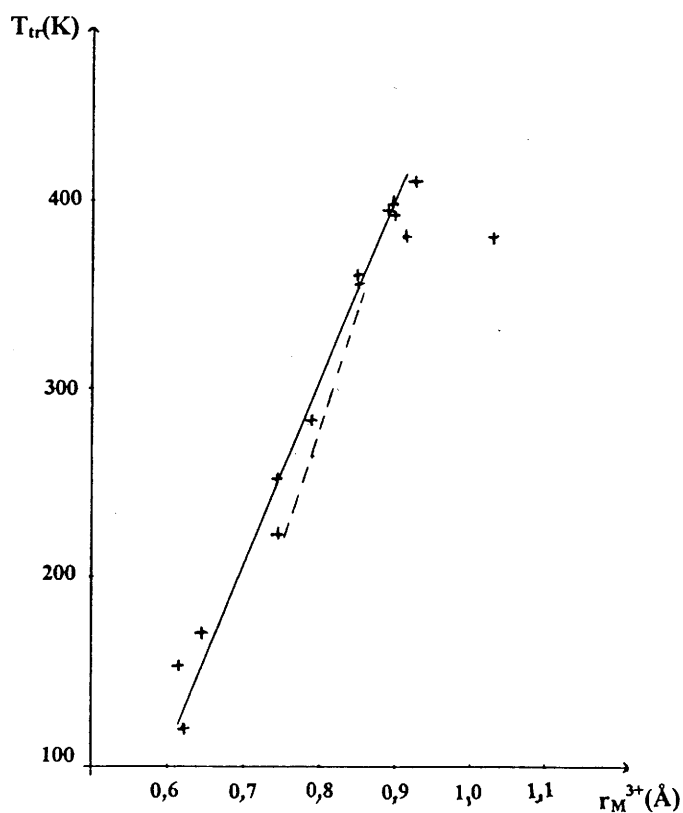


Figure III.1 : Variation des températures de transition en fonction du rayon ionique de M^{3+} dans la série Rb_2KMF_6

I- LA SERIE Rb_2KMF_6

I-1- Evolution des températures de transition en fonction de la taille du cation trivalent

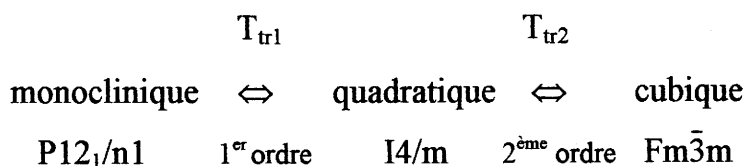
Les températures et les entropies de transition de divers composés de la série Rb_2KMF_6 sont présentées dans le tableau III.2. La variation des températures de transition en fonction du rayon ionique du cation M^{3+} est schématisée à la figure III.1. Trois groupes se distinguent :

I-1-1- Les cations de petite taille

Lorsque le cation trivalent est de petite taille ($M^{3+} = Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}$), le facteur de Goldschmidt reste très proche de la limite inférieure de stabilité de la maille cubique ($t' = 0,877$ à $0,872$). Ces elpasolites demeurent cubiques jusqu'à des températures relativement basses ($120 \leq T_{tr} \leq 170K$). La transition, fortement du premier ordre, est destructive pour les cristaux. La symétrie de la variété de basse température est à ce jour indéterminée.

I-1-2- Les cations de taille intermédiaire

Pour les composés Rb_2KMF_6 contenant un cation M^{3+} de taille intermédiaire ($M^{3+} = Sc^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}$), le facteur t' est compris entre 0,856 et 0,836. Ils présentent deux transitions de phases selon la séquence :



Le passage de la variété monoclinique à la variété quadratique correspond à une transition du premier ordre, alors que la transition quadratique \Leftrightarrow cubique, intervenant à plus haute température, est du second ordre.

Les températures de transition s'étendent dans un large domaine de part et d'autre de la température ambiante ($223 \leq T_{tr1} \leq 356K$; $252 \leq T_{tr2} \leq 360K$). Lorsque le rayon ionique de M^{3+} augmente, les températures de transition croissent de façon pratiquement linéaire, alors que l'intervalle $\Delta T = T_2 - T_1$ correspondant au domaine d'existence de la variété quadratique diminue : ΔT est respectivement égal à 29K, 19K et 4K pour Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 et Rb_2KLuF_6 .

I-1-3- Les cations de grande taille

Lorsque la taille du cation trivalent augmente encore, le facteur de Goldschmidt s'éloigne de la limite inférieure de stabilité du réseau cubique. Toutes les elpasolites Rb_2KMF_6 comportant un cation M^{3+} dont le rayon ionique est compris entre 0,89Å et 1,03Å ($M^{3+} = Er^{3+}, Y^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}, Bi^{3+}$) sont monocliniques à température ambiante (groupe spatial $P12_1/n1$).

La transition de phase a lieu aux environs de $400 \pm 20K$. Elle est du premier ordre et conduit à une variété de haute température de symétrie cubique.

I-2- Influence de la pression sur les températures de transition

I-2-1- La loi d'évolution générale

Les transitions de phases displacives font intervenir des modes de vibration du réseau que l'on qualifie de modes mous, leur fréquence s'amollissant au voisinage de la température de transition. L'expression de la fréquence ω_m d'un tel mode en fonction de la température est de la forme (3.10) :

$$\omega_m^2 = K (T - T_{tr}) \quad (1)$$

où K est une constante positive.

D'autre part, la somme des forces présentes au sein de la maille élémentaire s'exprime, dans la théorie des modes mous (3.11), sous la forme :

$$\mu\omega_m^2 = \Sigma \text{forces d'interactions de Coulomb} + \Sigma \text{forces anharmoniques d'interactions à courte distance} \quad (2)$$

où μ est la masse réduite de la maille élémentaire.

La somme des forces d'interactions de Coulomb s'écrit : $[(Ze^*)^2 / V]c$

Avec Ze^* : charge ionique effective

V : volume de la maille

c : constante de force électrostatique

Les forces d'interactions de Coulomb présentent une variation en $1/r^3$ en fonction de la distance interionique alors que la somme des forces anharmoniques d'interactions à courte distance varie en $1/r^{10}$.

D'après la relation (2) nous pouvons alors écrire :

$$\omega_m^2 \propto f(1/r^3) + f(1/r^{10}) \quad (3)$$

La fréquence ω_m dépend des distances interioniques. L'application d'une pression sur un cristal a pour effet de modifier ces distances. Les variations de T_{tr} en fonction de la pression permettent par conséquent d'accéder à l'évolution de la fréquence du mode de vibration responsable de la transition en fonction de la variation des distances interioniques.

Les observations effectuées sur divers composés présentant des transitions de phases displacives ont conduit G.A. Samara à définir une loi générale montrant l'influence de la pression sur les températures de transition (3.12) :

- ◆ $dT/dP < 0$ lorsque le mécanisme fait intervenir un phonon de centre de zone
- ◆ $dT/dP > 0$ lorsque le mécanisme fait intervenir un phonon de bord de zone

Cette loi est particulièrement bien illustrée par les transitions de phases dans les perovskites, pour lesquelles interviennent les deux types de phonons (Tableau III.3).

	Mode	$T_{tr}(K)$	$dT_{tr}/dP (K.GPa^{-1})$	Réf.
PbZrO ₃	bord de zone	507	45	3.13
	centre de zone	475	-160	
BaTiO ₃	centre de zone	393	-52	3.14
PbTiO ₃	centre de zone	765	-84	
CsCaCl ₃	bord de zone	94	25	3.15
CsPbCl ₃	bord de zone	320	70	3.16
KMnF ₃	bord de zone	186	30	3.17
RbCaF ₃	bord de zone	198	36	3.18

Tableau III.3 : Valeur de dT_{tr}/dP dans plusieurs composés de type perovskite et mode du phonon responsable de la transition

Cet effet de la pression est lié à l'équilibre fragile existant entre les deux types de forces en présence au sein du cristal.

- Dans le cas d'un mécanisme de centre de zone, les interactions de Coulomb fortement attractives conduisent à un mode de vibration de fréquence ω_m imaginaire. Les interactions répulsives à courte distance viennent stabiliser ce mode mou en annulant ω_m à $T=T_{tr}$. Sous l'effet de la pression, la distance r diminue, entraînant une augmentation de la partie anharmonique en $1/r^{10}$, alors que les forces de Coulomb ne varient qu'en $1/r^3$. La contribution des interactions anharmoniques devient ainsi plus marquée, ce qui a pour effet d'augmenter ω_m^2 . D'après l'équation (1), une valeur plus élevée de ω_m^2 à T fixée implique une température de transition plus basse. dT/dP est donc négatif pour un mode mou de centre de zone.

élevée de ω_m^2 à T fixée implique une température de transition plus basse. dT/dP est donc négatif pour un mode mou de centre de zone.

- Dans le cas d'une transition de phase displacive faisant intervenir un phonon de bord de zone, la contribution de chaque type d'interaction se trouve inversée. Les forces d'interactions anharmoniques à courte distance sont à présent attractives, c'est à dire négatives. La diminution des distances interioniques sous l'effet de la pression renforce cet effet des interactions anharmoniques, entraînant une diminution de ω_m^2 . D'après l'équation (1), une fréquence plus basse implique une valeur plus élevée de T_{tr} pour une température T constante. dT/dP est alors positif.

I-2-2- Le cas particulier des elpasolites halogénées

Les variations des températures de transition avec la pression dans quelques elpasolites chlorées ou bromées sont répertoriées dans le tableau III.4. Ces variations sont toujours positives, alors que les transitions d'une symétrie quadratique à cubique observées dans ces composés sont associées à des mécanismes displacifs de centre de zone (3.19).

	dT_{tr}/dP (K.GPa ⁻¹)	T_{tr} (K)	Réf.
Cs ₂ NaPrCl ₆	48	153	
Cs ₂ NaNdCl ₆	44	132	3.1
Cs ₂ NaBiCl ₆	28	100	
Cs ₂ NaYBr ₆	45	139	3.2

Tableau III.4 : Influence de la pression sur les températures de transition de quelques elpasolites chlorées et bromées

Ce comportement particulier des températures de transition sous l'influence de la pression peut être attribué au rôle important joué par les forces anharmoniques dans ces matériaux. Alors que les perovskites AMX₃ sont constituées de chaînes tridimensionnelles d'octaèdres (MX₆)³⁻, les elpasolites A₂BMX₆ peuvent être

entre les groupements octaédriques et les cations monovalents se trouvent ainsi favorisées.

Les variations des températures de transition avec la pression dans la série Rb_2KMF_6 sont données dans le tableau III.5. Trois types de comportements peuvent être distingués :

- Pour un cation de petite taille tel que Fe^{3+} , on observe une forte augmentation de la température de transition sous l'effet de la pression. Le type de mécanisme mis en jeu dans cette elpasolite n'a pas pu être déterminé par diffusion Raman en raison du caractère destructif de la transition pour les monocristaux (3.20). Il n'est pas exclu qu'il s'agisse d'un mécanisme de bord de zone, ce qui permettrait d'interpréter la valeur fortement positive de dT_{tr}/dP .

M^{3+}	dT_{tr}/dP (K.GPa ⁻¹)	Réf.
Dy	-38	3.3
Er	23	3.8
Lu	22 / 18	3.9
In	19 / 9	3.9
Sc	16,6 / 3,2	3.5
Fe	131	3.6

Tableau III.5 : Influence de la pression sur les températures de transitions dans la série Rb_2KMF_6

• Lorsque le cation M^{3+} est de taille intermédiaire ($M^{3+} = Sc^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}$), dT_{tr}/dP est également positif. L'évolution de dT_{tr}/dP en fonction du rayon ionique du cation trivalent est présentée à la figure III.2. La transition du premier ordre entre les variétés monoclinique et quadratique correspond à la valeur de dT_{tr}/dP la plus élevée. Les résultats des expériences de diffusion Raman (cf. Chapitre IV § II-2-1) montrent que le mécanisme de cette transition fait intervenir un couplage entre les modes de bord de zone de rotation des octaèdres MF_6 et de translation des cations Rb^+ . Une valeur positive de dT_{tr}/dP peut donc être attendue.

Le passage à la variété cubique à plus haute température fait intervenir un mode de rotation des octaèdres MF_6 , selon un processus ordre-désordre. L'évolution de la température de transition avec la pression sort du cadre de la loi générale proposée par Samara, qui concernait les transitions de phases displacives. Lorsque la taille du cation trivalent augmente du scandium au lutetium, les valeurs de dT_{tr}/dP croissent respectivement de 5,4 et 14,8 $KGPa^{-1}$ pour dT_{tr1}/dP et dT_{tr2}/dP .

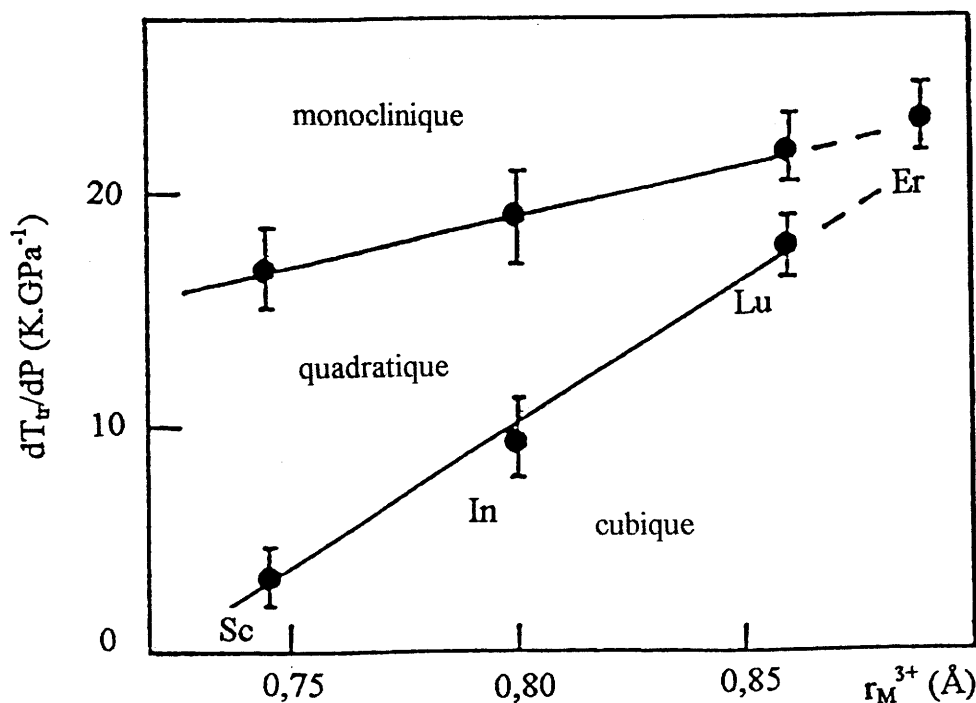


Figure III.2 : Variation de dT_{tr}/dP en fonction du rayon ionique de M^{3+} dans la série Rb_2KMF_6 ($M^{3+} = Sc^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, Er^{3+}$)

Bien que le composé Rb_2KErF_6 ne présente pas la même séquence de transitions de phases que Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 et Rb_2KLuF_6 , l'influence de la pression sur sa température de transition est également portée sur le graphe de la figure III.2.

La valeur de dT_{tr}/dP pour Rb_2KErF_6 se trouve dans la continuité de celles des elpasolites Rb_2KMF_6 comportant un cation M^{3+} de taille intermédiaire. Rb_2KErF_6 pourrait donc présenter deux transitions de phases dans un intervalle de température trop étroit pour permettre de les détecter séparément, dans nos conditions expérimentales.

- L'application d'une pression sur un cristal de Rb_2KDyF_6 entraîne une diminution de la température de transition. Les expériences de diffusion Raman effectuées sur une elpasolite Rb_2KMF_6 comportant un autre cation trivalent de grande taille comme Y^{3+} ont montré l'absence de caractère displacif de la transition (3.20). Les mécanismes mis en jeu étant essentiellement de type ordre-désordre, l'évolution de la température de transition avec la pression sort là encore du cadre de la loi générale de Samara.

II- INFLUENCE DES CATIONS MONOVALENTS : LES COMPOSES Rb_2KInF_6 , Tl_2KInF_6 ET $\text{Tl}_2\text{AgInF}_6$

II-1- Détection des transitions de phases par microcalorimétrie et diffraction X à basse température

II-1-1- Rb_2KInF_6

Les mesures de chaleur spécifique effectuées sur le composé Rb_2KInF_6 ont permis de détecter deux anomalies à $T_1=264,18(15)\text{K}$ et $T_2=282,8(1)\text{K}$ (FigIII.3) (3.9). Une variation d'entropie $\Delta S_1 = 4,93(42) \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$ est associée à la transition du premier ordre à T_1 . La transition du second ordre à la température T_2 s'accompagne d'une variation d'entropie $\Delta S_2 = 1,53(25) \text{ J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$. Des mesures effectuées autour

de T_1 par chauffage ou refroidissement continu à une vitesse d'environ $8.10^{-5}K.s^{-1}$ ont permis de déterminer l'hystérésis de la température de transition $\delta T_1=0,92K$, et du saut d'entropie $\delta\Delta S_1=1,66J.mol^{-1}.K^{-1}$.

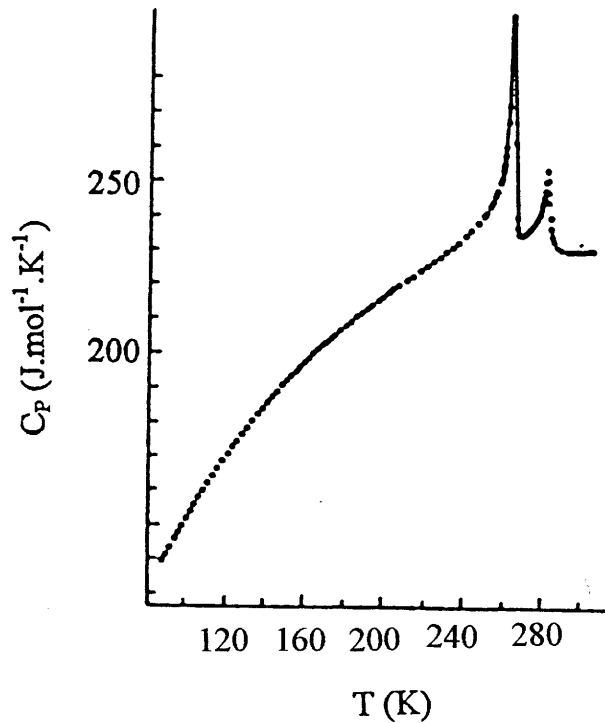


Figure III.3 : Variation thermique de la chaleur spécifique dans Rb_2KInF_6

La caractérisation des variétés allotropiques détectées au-dessous de la température ambiante a été réalisée par diffraction X. Seule la variété de plus basse température a pu être bien stabilisée, son spectre de diffraction X est donné à la figure III.3. Le diffractogramme à 80K ne se différencie de celui de la variété cubique à température ambiante que par la présence de raies supplémentaires de très faible intensité (signalées par une * sur la figure III.4). Le diffractogramme de Rb_2KInF_6 à basse température présente de grandes analogies avec ceux de Rb_2KYF_6 à température ambiante et Rb_2KScF_6 à 150K (symétrie monoclinique, groupe spatial $P12_1/n1$, cf Chapitre II § II-3 et II-2-3).

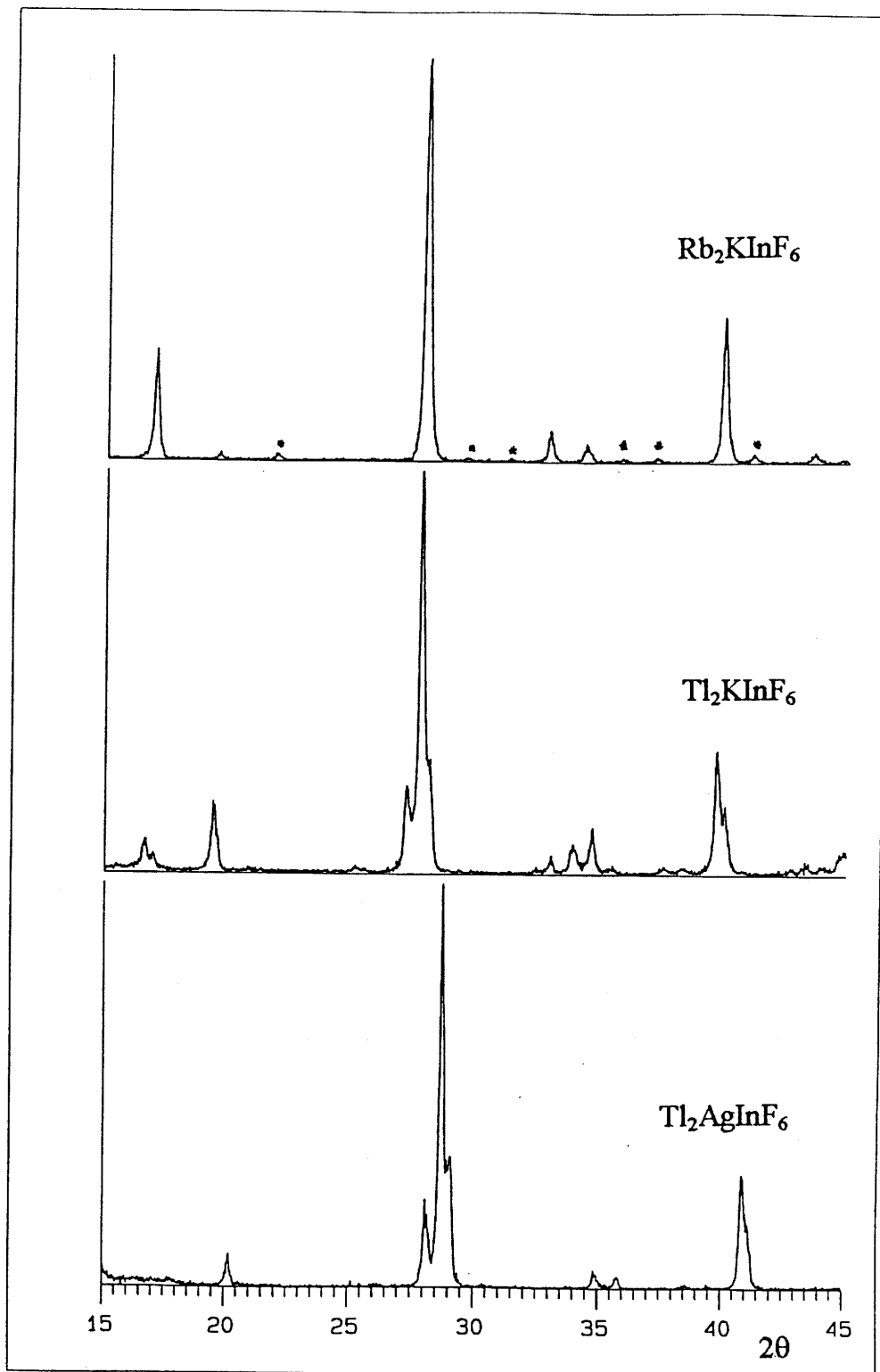
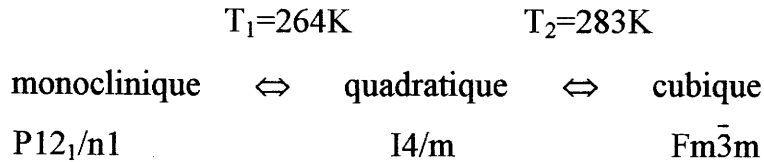


Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X de Rb_2KInF_6 , Tl_2KInF_6 et $\text{Tl}_2\text{AgInF}_6$ à 80K

L'examen des domaines au microscope polarisant confirme l'hypothèse d'une symétrie monoclinique pour la variété de basse température de Rb_2KInF_6 (3.9). Ces mêmes observations permettent d'attribuer une symétrie quadratique à la variété intermédiaire : le cristal initialement isotrope dans la variété cubique présente en-dessous de T_2 des domaines dont les parois sont orientées selon la direction [110]. Nous pouvons par conséquent proposer pour Rb_2KInF_6 , par analogie avec Rb_2KScF_6 , la séquence de transitions suivante :



II-1-2- Tl_2KInF_6

Les composés Rb_2KInF_6 et Tl_2KInF_6 possèdent un facteur de Goldschmidt identique ($t'=0,845$). Des températures de transitions voisines pouvaient donc être attendues dans ces deux elpasolites. Il faut rappeler toutefois que les affinements structuraux présentés au Chapitre II ont montré le comportement particulier de l'ion Tl^+ : un échange partiel entre le thallium et le potassium avait été mis en évidence dans le composé stoechiométrique Tl_2KInF_6 .

La température de transition $T_{\text{tr}}=228(2)\text{K}$ détectée par microcalorimétrie dans ce composé diffère très nettement des températures annoncées dans Rb_2KInF_6 ($T_1=264\text{K}$, $T_2=283\text{K}$). La valeur d'entropie associée à ce phénomène est $\Delta S=3,82(2)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

La structure de la phase de basse température de Tl_2KInF_6 n'a pas été résolue. Son spectre de diffraction à 80K s'indexe toutefois dans une maille monoclinique P avec pour paramètres $a_m \approx b_m \approx a_c \sqrt{2}/2$, $c_m \approx a_c$ et β proche de 90° (Fig. III.3)

II-1-3- Tl₂AgInF₆

La phase Tl₂AgInF₆ a été préparée à partir du mélange 2TlF + AgInF₄. Afin de limiter la décomposition partielle de AgF, la synthèse préalable de AgInF₄ s'effectue par paliers tous les 50°C entre 50°C et 350°C. Un traitement sous fluor dilué à 20% dans l'azote à 70°C s'avère nécessaire. Il est suivi d'un recuit, dans les mêmes conditions que la synthèse initiale. Tl₂AgInF₆ est également préparé par un premier chauffage par paliers tous les 50°C entre 50°C et 350°C, suivi d'un recuit dans des conditions similaires. Le produit obtenu est de couleur beige clair; son diffractogramme de rayons X s'indexe à température ambiante dans un système cubique de mode F avec un paramètre de maille $a=8,9\text{\AA}$ (3.21).

Les mesures de microcalorimétrie ont mis en évidence une transition de phases à $T=145(2)\text{K}$. Un éclatement des raies de diffraction X de la phase cubique est observé à 80K (Fig.III.3) ; il présente de grandes analogies avec celui rencontré dans Tl₂KInF₆.

II-2- Caractérisation par R.P.E

II-2-1- Rb₂KInF₆:Cr³⁺

Les mesures de RPE ont été effectuées à partir d'un échantillon pulvérulent de Rb₂KInF₆ dopé à 1% avec l'ion Cr³⁺. A température ambiante, un signal isotrope est obtenu (Fig.III.4), comparable à celui de Cr³⁺ dans Rb₂KGaF₆ (3.22). Les valeurs de g (1,97) et de la largeur de raie ($\Delta H=16.10^{-4}\text{T}$), sont caractéristiques d'un ion Cr³⁺ en site de symétrie O_h. Aucune structure superhyperfine, due aux interactions électroniques faibles (orbitales t_{2g}) avec les atomes de fluor voisins n'est observable. Lorsque la température diminue, on note un fort élargissement du signal, ΔH atteignant 48.10^{-4}T à 4,7K (Fig. III.4).

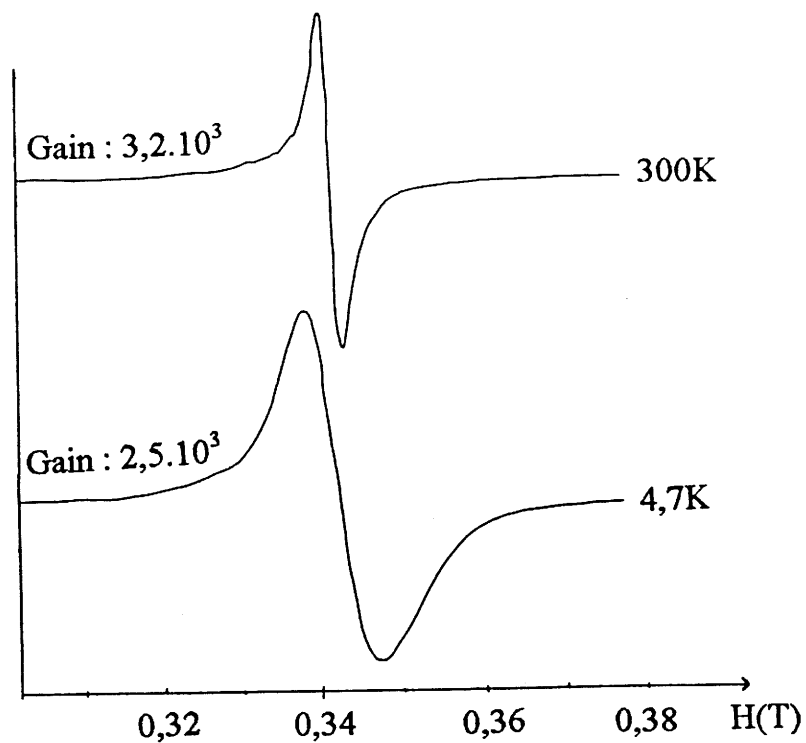


Figure III.4 : Spectres RPE de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$ à 300K et 4,7K ($\nu=9,46$ GHz)

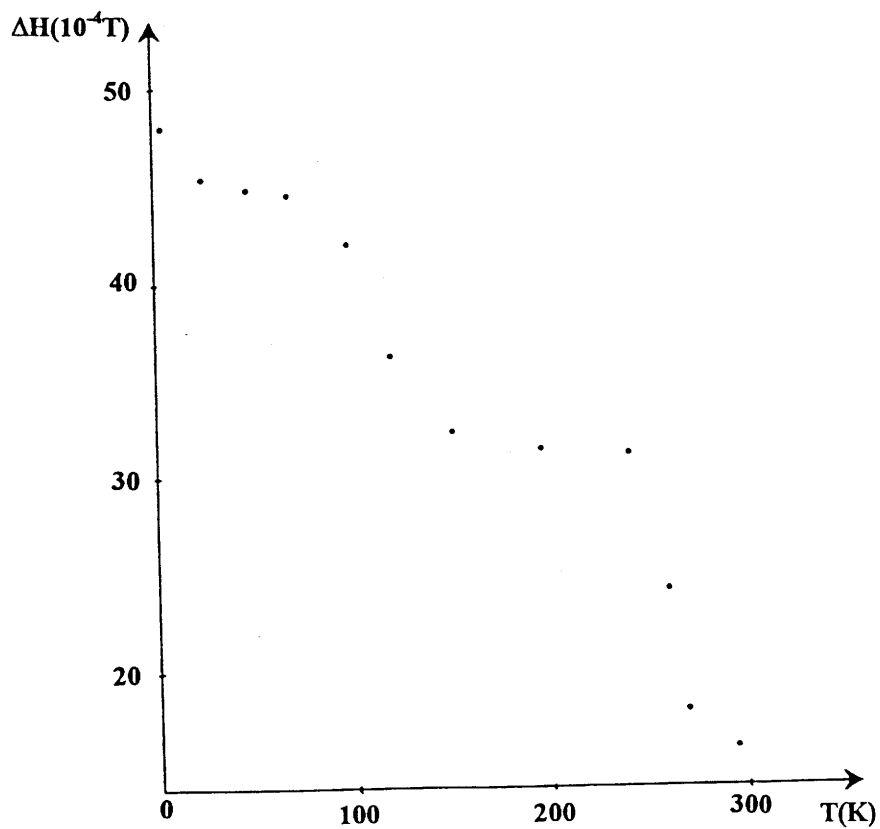


Figure III.5 : Evolution thermique de la largeur de raie de résonance de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$

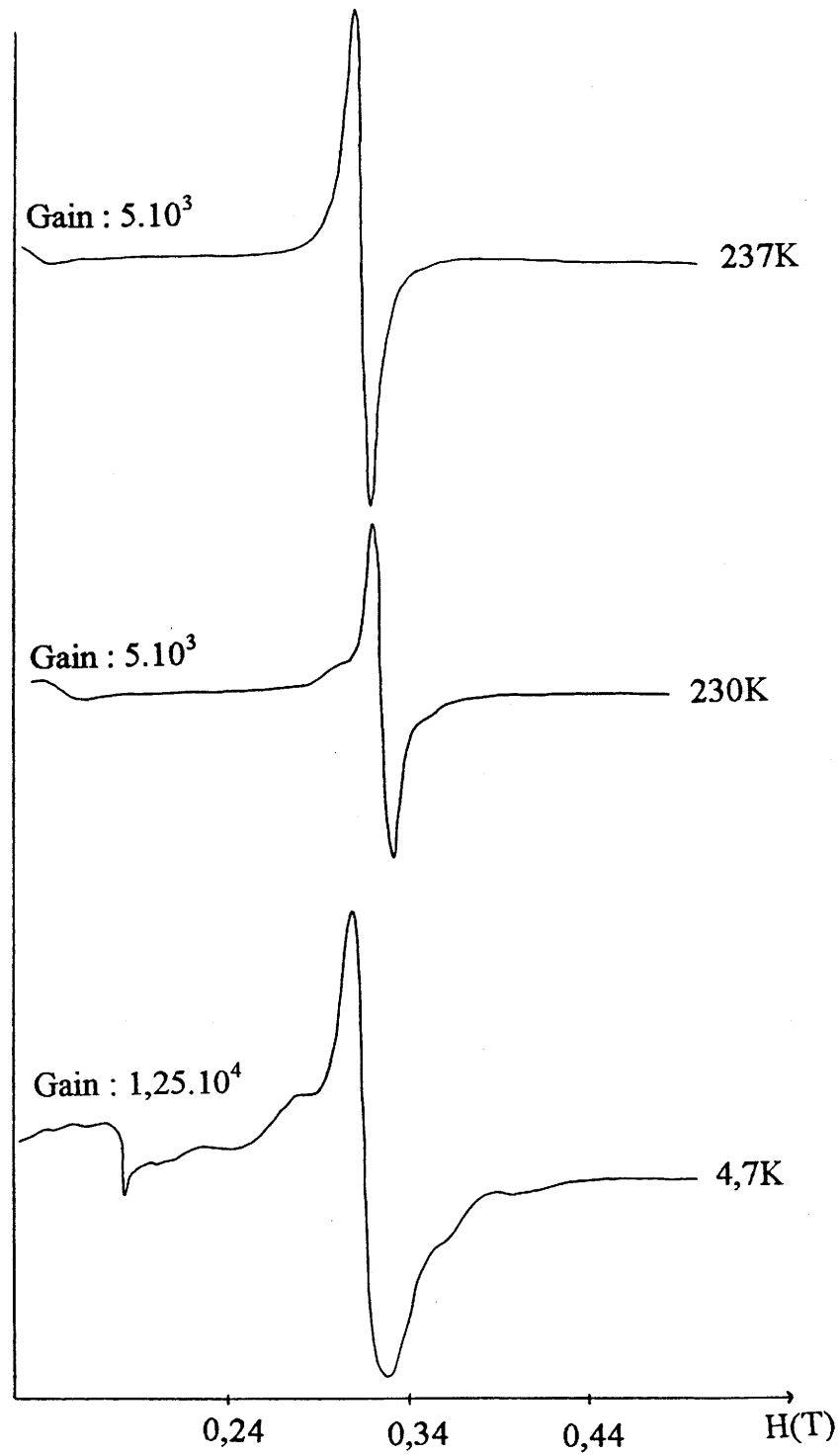
L'évolution de la largeur de raie en fonction de la température est représentée à la figure III.5. Une variation importante de $16.10^{-4}T$ est observée à $T=260\pm 20K$, dans un domaine comprenant les températures de transition détectées par microcalorimétrie ($T_1=264K$ et $T_2=283K$). Cette augmentation de la largeur de raie peut être attribuée à une variation de l'éclatement en champ nul, liée au passage d'une symétrie cubique à axiale.

Un nouveau saut dans la variation de la largeur de raie apparaît à plus basse température ($T=120\pm 20K$, $\Delta=12.10^{-4}T$) sans qu'il soit possible de relier ce phénomène aux résultats de microcalorimétrie et de diffraction X. Etant donné l'aspect local de la sonde RPE, cette augmentation de la largeur de raie peut être attribuée à une modification de l'environnement des ions dopants Cr^{3+} , sans que soit mis en cause l'ensemble du réseau.

II-2-2- $Tl_2KInF_6:Fe^{3+}$

Aucune structure superhyperfine n'est observable sur le spectre RPE à température ambiante de Tl_2KInF_6 dopé à 1% avec l'ion Fe^{3+} . Le signal est constitué d'une large raie isotrope centrée sur $g=2,004$ (Fig. III.6).

Lorsque la température diminue, un nouveau spectre apparaît vers 230K, au voisinage de la température de transition détectée par microcalorimétrie (Fig. III.6), il traduit un abaissement de symétrie de l'environnement des ions Fe^{3+} . A 4,7K, on observe un signal constitué de plusieurs raies, caractéristique d'un centre Fe^{3+} avec un éclatement en champ nul axial.



**Figure III.6 : Spectres RPE de $\text{Tl}_2\text{KInF}_6 : \text{Fe}^{3+}$ en fonction de la température
($\nu=9,46\text{GHz}$)**

III- MESURES DE LUMINESCENCE

III-1- But de l'étude : propriétés optiques et transitions de phases

Les composés de type elpasolite suscitent à l'heure actuelle un intérêt particulier dans le domaine relatif à l'élaboration de matériaux lasers : il est possible en effet de substituer dans une matrice A_2BMX_6 un cation M^{3+} optiquement inactif (Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , ...) par un cation présentant des propriétés dans le domaine optique, tel que l'ion Cr^{3+} par exemple. Un environnement de symétrie élevée (O_h) autour de cet ion optiquement actif, un champ de ligands conduisant à des niveaux électroniques d'énergies adaptées à l'établissement d'une inversion de population, ainsi que la possibilité d'obtention de monocristaux de grande taille confèrent à ces elpasolites un attrait indéniable pour l'élaboration de milieux amplificateurs de lasers.

Parallèlement aux travaux de recherche appliquée sur ce thème, des études fondamentales sont en cours, visant à une meilleure compréhension des propriétés optiques de l'ion Cr^{3+} dans un complexe $(CrF_6)^{3-}$, au sein d'une matrice elpasolite fluorée. La position de la raie de luminescence étant très sensible aux distances interatomiques Cr - F, il s'avère indispensable d'établir des corrélations entre la structure du complexe et ses propriétés optiques (3.23). Des études antérieures menées sur le composé $Rb_2KGaF_6 : Cr^{3+}$ ont montré l'influence de la transition de phase structurale sur la position des raies d'excitation et d'émission, ainsi que sur l'intensité d'émission intégrée (3.24). Les propriétés optiques de l'ion dopant Cr^{3+} constitue ainsi une technique de détection très intéressante pour les transitions de phases structurales du réseau hôte environnant.

III-2- Détection des transitions de phases dans $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ par mesures de luminescence

Afin de mieux définir les limites de sensibilité de cette méthode, nous avons entrepris une étude de luminescence sur un monocristal de Rb_2KInF_6 dopé à 1% avec l'ion Cr^{3+} . Le cristal, synthétisé par la méthode de Bridgman, présente une légère évolution de coloration due à un gradient de composition en chrome. Le taux de 1% représente dans ces conditions une valeur moyenne du taux de dopage. Si Rb_2KGaF_6 présentait une seule transition de phase fortement du premier ordre, à $T = 120\text{K}$ (3.24); en revanche deux transitions de phases se succèdent dans Rb_2KInF_6 . La transition à $T_1=264,18(15)\text{K}$ est du premier ordre, alors que la transition à la température $T_2=282,8(1)\text{K}$ est du second ordre. Les enthalpies de transition sont toutefois moins élevées dans le cas d'un ion de taille intermédiaire, tel que l'indium, que dans le cas d'un cation de taille plus réduite tel que le fer, le chrome ou le gallium (cf § I).

Dans les conditions suivantes :

- intervalle $\Delta T = T_2 - T_1 < 20^\circ\text{C}$
- transition du second ordre
- enthalpies de transition peu élevées,

il faut donc préciser quelles vont être les informations apportées par les mesures de luminescence concernant la présence et les températures de transitions de phases.

III-2-1- Mesures de densité optique

Un procédé simple et rapide pour la détection des changements de symétrie consiste à effectuer une mesure de densité optique, à une longueur d'onde fixe de 440 nm correspondant à une bande d'absorption, en fonction de la température. Un accident sur la courbe reflète à la fois une variation des indices de réfraction du milieu, attribuable à un changement de symétrie, et la formation de domaines. La figure III.7 représente l'évolution de la densité optique pour un cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ au

cours d'une descente, puis d'une montée en température. Lors du refroidissement, les deux transitions de phases sont visibles à $T_2=282\text{K}$ et $T_1=264\text{K}$. L'allure plus ou moins marquée de l'accident lié à chaque transition de phase reflète en outre la variation d'enthalpie qui lui est associée.

Jusqu'à présent, seules les mesures de microcalorimétrie nous avaient permis d'accéder aux deux températures de transition dans Rb_2KInF_6 . Les mesures de densité optique, mêmes si elles sont moins précises, permettent également de détecter ces deux phénomènes.

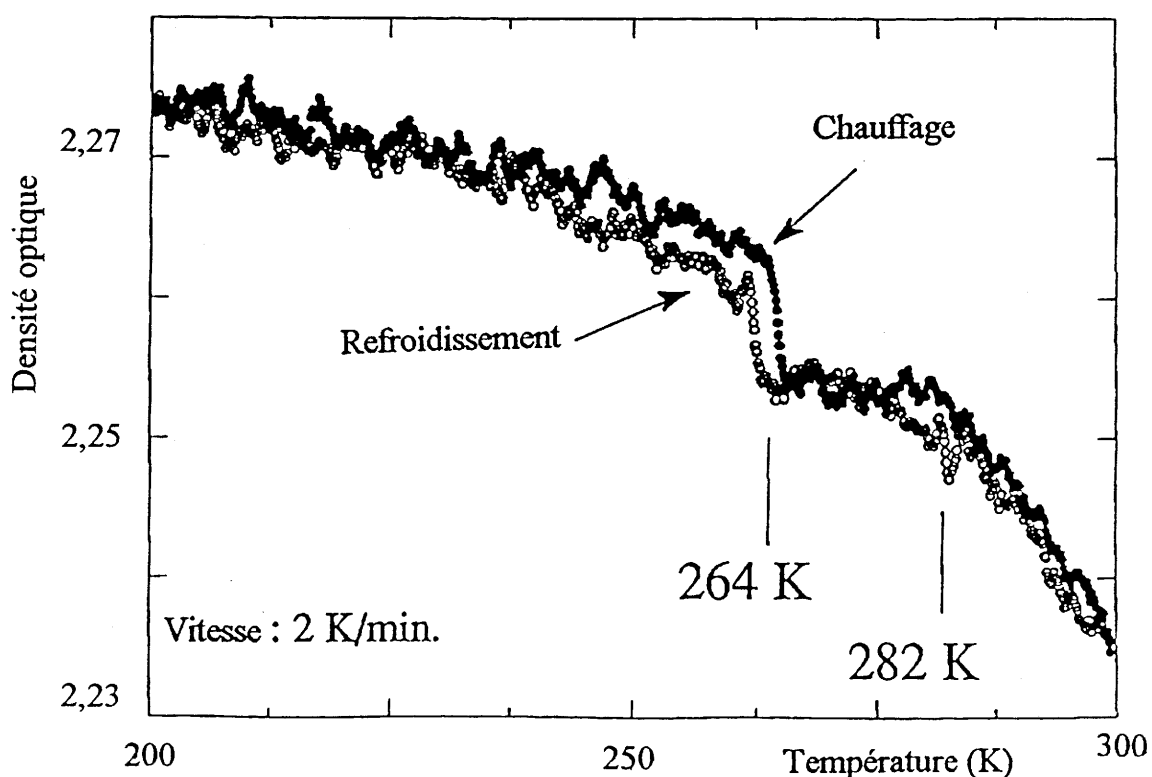


Figure III.7 : Variation thermique de la densité optique d'un cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$

III-2-2- Spectres d'absorption et d'émission

Le diagramme de Tanabe et Sugano (3.25) présenté à la figure III.8 donne l'évolution des niveaux d'énergie électronique d'un ion de configuration d^3 en site de symétrie O_h , en fonction du paramètre de Racah B, et du paramètre de champ cristallin Δ . Pour une symétrie O_h , Δ correspond à l'énergie de séparation entre les niveaux électroniques t_{2g} et e_g . A partir de l'état fondamental $^4A_{2g}$ les transitions de spin permises ($\Delta S = 0$) conduisent aux trois états excités $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$ (4F) et $^4T_{1g}$ (4P). Le spectre d'absorption de $Rb_2KInF_6 : Cr^{3+}$ à température ambiante présente deux bandes à 630 nm et 430 nm, attribuées respectivement aux transitions $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g}$ et $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (4F), le niveau $^4T_{1g}$ (4P) n'intervenant pas en raison de son énergie trop élevée. Le spectre d'émission à température ambiante comporte une large bande ($\Delta\nu = 1900 \text{ cm}^{-1}$) attribuée à la relaxation à partir du premier état excité $^4T_{2g}$.

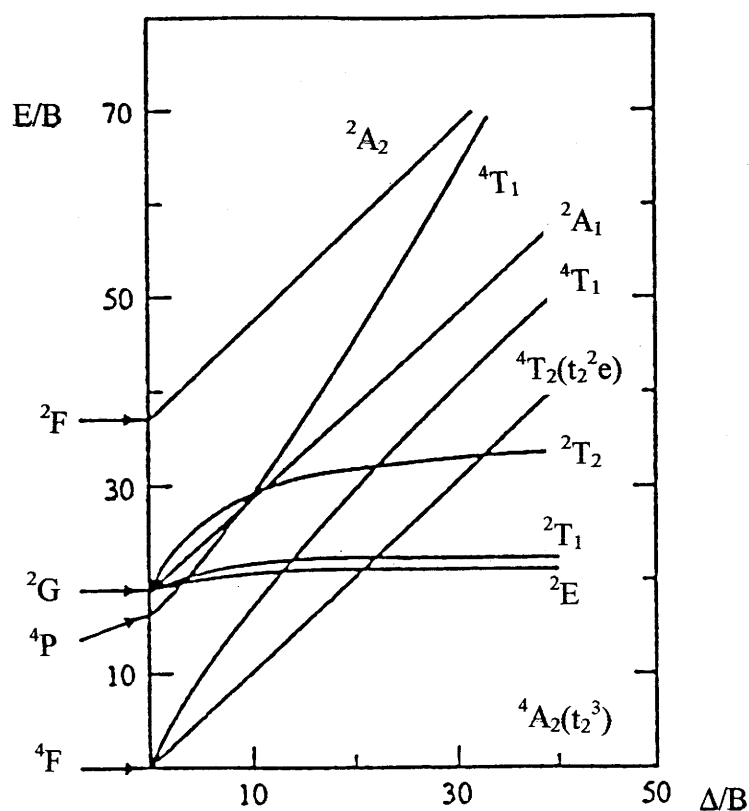


Figure III.8 : Levée de dégénérescence des termes spectroscopiques d'un ion d^3 en site octaédrique par le champ cristallin (3.25)

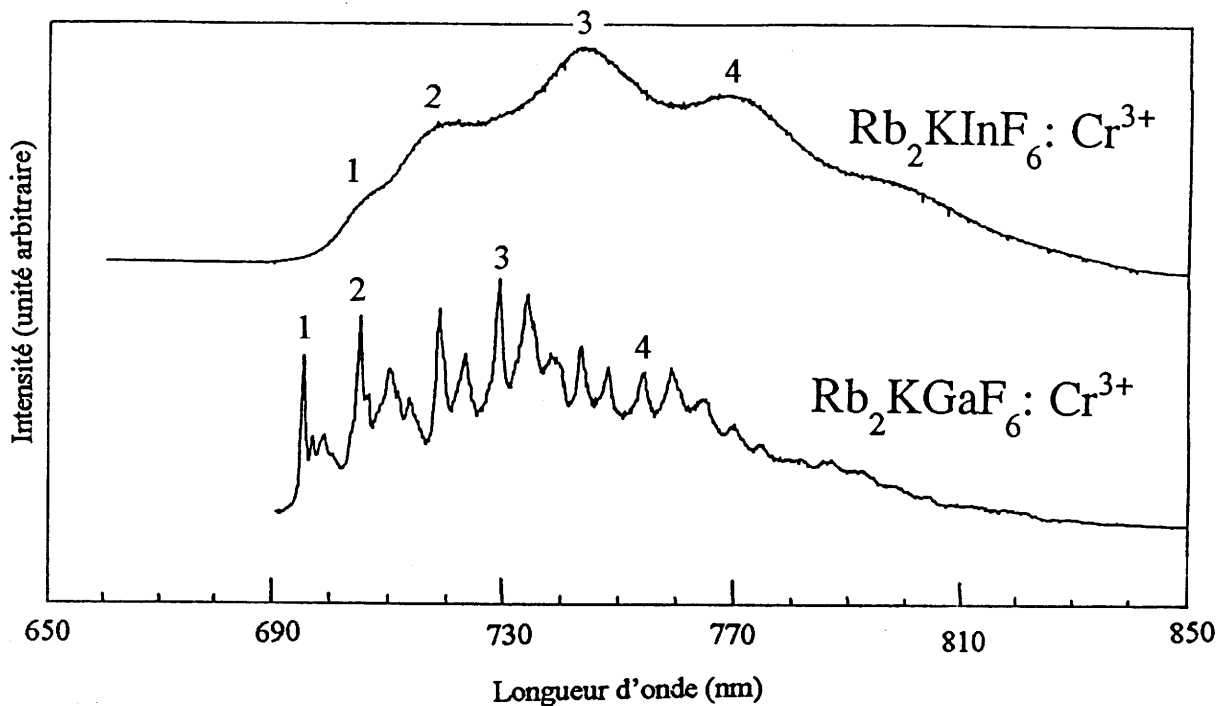


Figure III.9 : Spectres d'émission à 10K de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$

Raie	Position expérimentale (cm^{-1})		Attribution
	Rb_2KGaF_6	Rb_2KInF_6	
1	14383	14184	Ligne de zéro phonon
2	14182	13846	t_{2u}
3	13713	13460	$t_{2u}+e_g$
4	13253	13044	$t_{2u}+2e_g$

Tableau III.6 : Position expérimentale et attribution des pics vibrationnels de la figure III.9

A 10K, le spectre d'émission présente plusieurs bandes mal résolues (Fig. III.9). A la même température, le spectre d'émission de $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ présentait une structure vibrationnelle très riche (Fig. III.9) où il était possible d'attribuer les raies observées aux divers modes de vibration internes des complexes $(\text{CrF}_6)^{3-}$, ainsi qu'aux modes de vibration du réseau (3.24).

Dans le cas de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Cr}^{3+}$, les raies deviennent plus larges et l'on n'observe pas la même richesse que dans $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6 : \text{Cr}^{3+}$. Toutefois, la structure vibrationnelle et la ligne de zéro phonon observées pour le composé de l'indium peuvent être interprétées à l'aide des résultats antérieurs obtenus sur le composé du gallium. L'attribution des raies est donnée dans le tableau III.6. La comparaison des spectres d'émission à 10K de $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ et Rb_2KInF_6 apporte une information importante, dans la mesure où l'on n'observe qu'un très faible décalage en longueur d'onde. Les niveaux d'énergie de l'ion Cr^{3+} dans le complexe $(\text{CrF}_6)^{3-}$ ne sont par conséquent que très peu modifiés. Ces niveaux d'énergie étant fortement dépendants de la distance interatomique Cr - F, celle-ci est donc peu influencée par les dimensions du site laissé vacant par l'ion In^{3+} substitué. La loi de Grüneisen :

$$\Delta\nu / \nu = -3\gamma \Delta R/R$$

nous permet de calculer l'écart de distance $\Delta R = d_{\text{Cr}^{3+}-\text{F}}$ en fonction de l'écart de fréquence $\Delta\nu$ observé. Les valeurs de ΔR calculées pour les 4 raies qui ont été attribuées sont données dans le tableau III.7. Ces valeurs sont relativement dispersées, en raison de l'incertitude sur la position des raies larges dans $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Cr}^{3+}$.

Raie	$\Delta R(\text{Å})$
1	$-3,5 \cdot 10^{-3}$
2	$-6,0 \cdot 10^{-3}$
3	$-4,6 \cdot 10^{-3}$
4	$-4,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.7 : Variation ΔR de la distance Cr-F entre $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$

L'écart de distance ΔR demeure toutefois dans tous les cas inférieur au centième d'Angström. La distance Ga - F dans Rb_2KGaF_6 est de 1,89Å. Bien que la distance In - F soit de 2,07 Å, la distance Cr - F dans $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ doit se situer seulement à une valeur de l'ordre de 1,90Å.

L'origine des variations de largeurs de raies observées entre les spectres d'émission à 10K de $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ et $\text{Rb}_2\text{KInF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ demeure à ce jour mal comprise. Une hypothèse peut toutefois être avancée, concernant une distorsion locale du site occupé par le chrome trivalent en raison de la petite taille de ce cation, sans qu'intervienne une transition de phase du réseau. En effet, la variation de la largeur de raie RPE (cf §II-2-1) montre également l'apparition d'un phénomène à l'échelle locale à $T = 120 \pm 20\text{K}$, phénomène absent dans la variation de la largeur de raie RPE de $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6 : \text{Cr}^{3+}$ (3.26). Des études de mesures optiques et de RPE étendues à d'autres composés dopés des séries Rb_2KMF_6 et K_2NaMF_6 sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

IV- INFLUENCE DES SUBSTITUTIONS CATIONIQUES SUR LES TEMPERATURES DE TRANSITIONS DE PHASES

IV-1- Microcalorimétrie et diffraction X à basse température

L'évolution des températures de transitions de phases au sein des domaines de solutions solides $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ ($-0,45 \leq x \leq 0,45$) et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ ($-0,25 \leq x \leq 0,25$) a été déterminée par microcalorimétrie à basse température. Le microcalorimètre utilisé au Laboratoire permet de détecter uniquement les transitions de phases du premier ordre ainsi que les transitions de phases du second ordre mettant en jeu une énergie importante. Il n'est donc possible de mettre en évidence dans Rb_2KInF_6 que la transition du premier ordre monoclinique \Leftrightarrow quadratique. D'autre part, les raies apparaissant dans la phase de basse température sont d'intensité tellement faible qu'il est délicat de suivre leur évolution thermique et d'en tirer des conclusions quant à l'évolution de la température de transition. Nous avons limité nos investigations par

	$\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$			$\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$		
x	-0,4	0	0,4	-0,2	0	0,2
T_{tr} (K)	298	264	-	242	228	140 ^(*)

Tableau III.8 : Températures de transitions de phases dans les composés $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

(* : déterminée par diffraction X)

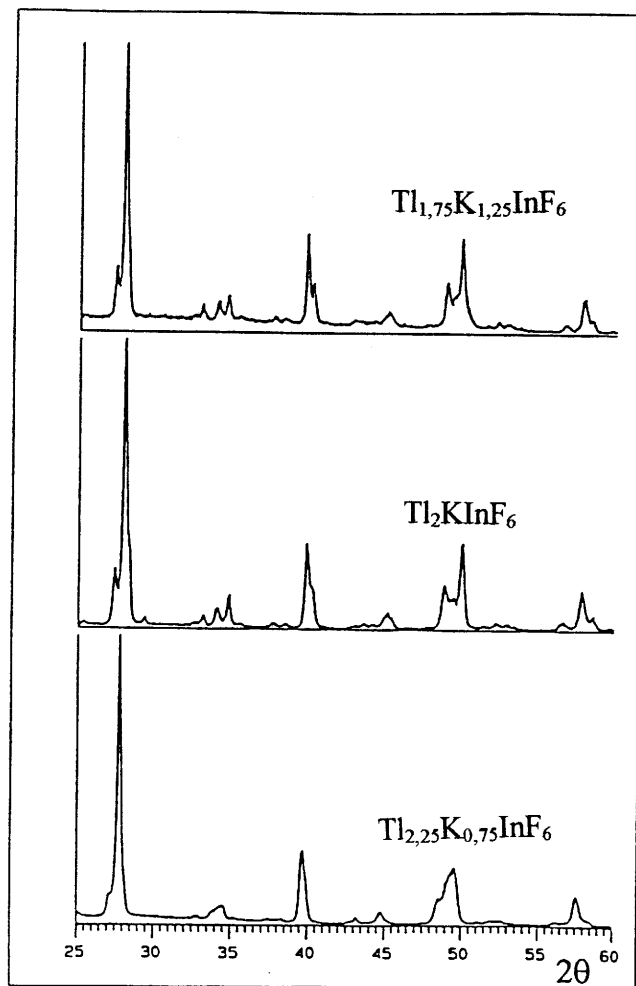


Figure III.10 : Diffractogrammes de rayons X à 80K des composés $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ ($x=-0,25 ; 0 ; 0,25$)

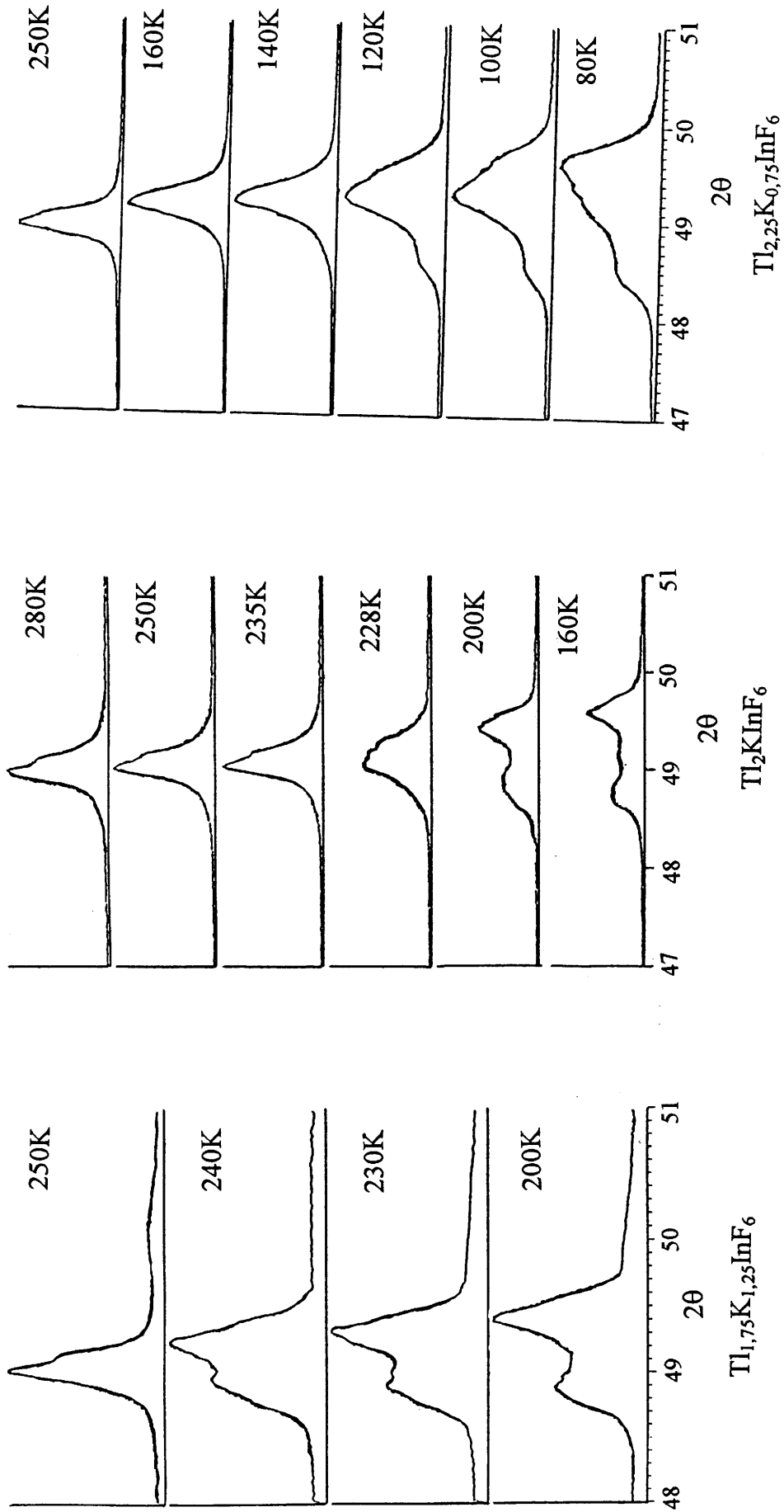


Figure III.11 : Evolution thermique de la raie d'indexation (224) dans la variété cubique des composés $Tb_{2-x}K_{1-x}InF_6$ ($x=0,25$; 0 ; $0,25$)

diffraction X à basse température au système $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$, l'éclatement important des raies apparaissant au-dessous de la température de transition se prêtant mieux à cette étude.

Les températures de transition de quelques compositions des solutions solides sont répertoriées dans le tableau III.8. Nous observons une évolution analogue pour les phases $Rb_{2+x}K_{1-x}InF_6$ et $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$. La température de transition augmente avec le taux de potassium. En revanche si le taux de rubidium et de thallium augmente par rapport aux compositions A_2KInF_6 , aucune transition de phase du premier ordre n'est détectée par microcalorimétrie.

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre à 80K de $Tl_{1,75}K_{1,25}InF_6$ et Tl_2KInF_6 sont analogues (Fig. III.10). L'évolution thermique de la raie de diffraction d'indexation (224) dans la variété cubique de Tl_2KInF_6 avait permis de situer la transition de phase aux environs de 230K (Fig. III.11). L'évolution thermique de cette même raie de diffraction dans $Tl_{1,75}K_{1,25}InF_6$ confirme une transition de phase à une température plus élevée, aux environs de 245K (Fig. III.11). Le diffractogramme de rayons X à 80K de $Tl_{2,25}K_{0,75}InF_6$ montre qu'une transition de phase structurale se produit, bien qu'elle n'ait pas été détectée par microcalorimétrie (Fig. III.10). Cette transition, par conséquent du second ordre, conduit à un éclatement des raies de diffraction moins marqué que dans les phases plus riches en potassium. L'évolution thermique de la raie d'indexation (224) permet de situer le changement de symétrie aux environs de 140K (Fig. III.11).

IV-2- Influence de la taille des cations monovalents sur les températures de transitions de phases

Au sein de la série Rb_2KMF_6 , nous pouvions observer l'évolution des températures de transitions aussi bien en fonction de la taille du cation trivalent qu'en fonction du facteur de Goldschmidt t' (cf § I-1). Plus le rayon ionique du cation M^{3+} était élevé, plus le facteur t' diminuait, s'éloignant ainsi de la limite inférieure de stabilité de la variété cubique. La température de transition était par conséquent d'autant plus élevée que t' était faible.

Au sein des domaines de solution solide $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$, le facteur t' est calculé en tenant compte du taux d'occupation des sites de coordinence [12] et [6] par chacun des cations monovalents. La diminution de t' de part et d'autre de la composition Rb_2KInF_6 traduit soit l'occupation partielle du site de coordinence [12] par un cation de taille plus faible dans $\text{Rb}_{1,60}\text{K}_{1,40}\text{InF}_6$, soit la présence d'un cation plus gros en site de coordinence [6] dans $\text{Rb}_{2,40}\text{K}_{0,60}\text{InF}_6$ (Tableau III.9). En raison de la substitution entre thallium et potassium dans Tl_2KInF_6 , mise en évidence par les études structurales (cf Chapitre II §II-4), le facteur t' reste constant pour les trois compositions de la solution solide $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ (Tableau III.10).

Les températures de transition répertoriées dans les tableaux III.9 et III.10 montrent qu'il n'existe plus de corrélation possible avec le facteur de Goldschmidt. Lorsque les tailles des cations monovalents varient simultanément, le rapport t' ne constitue pas un critère adapté pour décrire l'évolution des températures de transition. Il devient préférable de considérer séparément les diverses distances interioniques.

J. Ihringer et al. (3.27) ont montré l'influence de la distance $\Delta = d_{\text{A}|_{12}\text{-F}} - (r_{\text{A}^+} + r_{\text{F}^-})$ sur les températures de transitions de phases de composés A_2BHoF_6 . Le site de coordinence [12] présente, dans tous les composés étudiés par ces auteurs, des dimensions importantes par rapport au rayon ionique du cation A^+ qui l'occupe.

	t'	$T_r(\text{K})$	$\Delta(\text{Å})$	$d_{\text{B 6 F}} - \Sigma r (\text{Å})$	$d_{\text{M-F}} - \Sigma r (\text{Å})$
Rb_{1,6}K_{1,4}InF₆	0,837	298	0,368(6)	-0,169(6)	-0,051(6)
Rb₂KInF₆	0,845	264	0,351(6)	-0,157(6)	-0,060(6)
Rb_{2,4}K_{0,6}InF₆	0,838	-	0,353(6)	-0,190(6)	-0,068(6)

Tableau III.9 : Facteur de Goldschmidt, température de transition et écart entre la somme des rayons ioniques et les distances interatomiques dans Rb_{2+x}K_{1-x}InF₆ (x= -0,4 ; 0 ; 0,4)

	t'	$T_r(\text{K})$	$\Delta(\text{Å})$	$d_{\text{B 6 F}} - \Sigma r (\text{Å})$	$d_{\text{M-F}} - \Sigma r (\text{Å})$
Tl_{1,8}K_{1,2}InF₆	0,841	242	-	-	-
Tl₂KInF₆	0,841	228	0,362(6)	-0,155(6)	-0,041(6)
Tl_{2,2}K_{0,8}InF₆	0,842	140	0,360(6)	-0,082(6)	-0,158(6)

Tableau III.10 : Facteur de Goldschmidt, température de transition et écart entre la somme des rayons ioniques et les distances interatomiques dans Tl_{2+x}K_{1-x}InF₆ (x= -0,2 ; 0 ; 0,2)

Les températures de transitions sont d'autant plus élevées que cette distance Δ est grande. Nous observons le même type de comportement au sein des domaines de solution solide $A_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($A = Rb, Tl$). La substitution du gros cation monovalent A^+ par l'ion K^+ de taille plus réduite entraîne une augmentation de Δ , corrélée à une élévation de la température de transition.

Inversement, lorsque les gros cations Tl^+ ou Rb^+ occupent en partie les positions octaédriques laissées vacantes par un déficit en potassium, la distance Δ ne varie que très peu. L'abaissement de la température de transition qui se produit, et éventuellement sa disparition dans le cas du rubidium, ne peut donc pas être attribué dans ce cas à une augmentation de la compacité de la maille. Lorsque l'on substitue le potassium par un cation monovalent plus volumineux, il en résulte une augmentation de la taille moyenne du site occupé par l'ion K^+ , et en conséquence une diminution de la distance In-F. L'influence de cette substitution cationique sur les distances interatomiques ne permet pas d'expliquer de façon évidente l'évolution des températures de transitions observée. Nous pouvons simplement noter que les distances interatomiques considérées ici, issues des affinements Rietveld, sont des distances moyennes. L'influence à l'échelle locale de la substitution d'un ion K^+ par un ion Tl^+ sur les distances interatomiques demeure difficile à appréhender.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- 3.1- M.V.Gorev, S.V.Misyul, A.F.Bovina, I.M.Iskornev, I.T.Kokov et I.N.Flerov
J.Phys.C:Solid State Phys., 19, 2441 (1986)
- 3.2- I.N.Flerov, W.Bührer, M.V.Gorev, H.U.Güdel et A.E.Usachev
J.Phys.:Condens.Matter, 2, 9019 (1990)
- 3.3- K.S.Aleksandrov, I.N.Flerov, A.F.Bovina, V.N.Voronov, M.V.Gorev,
 S.V.Melnikova et S.V.Misyul
Ferroelectrics, 54, 237 (1984)
- 3.4- A.Tressaud, S.Khaïroun, J.P.Chaminade et M.Couzi
Phys.Stat.Sol., 98a, 417 (1986)
- 3.5- I.N.Flerov, M.V.Gorev, S.V.Melnikova, S.V.Misyul, V.N.Voronov et
 K.S.Aleksandrov
Fiz.Tverd.Tela, 34, 2185 (1992)
- 3.6- I.N.Flerov, A.Tressaud, K.S.Aleksandrov, M.Couzi, M.V.Gorev, J.Granec,
 S.V.Melnikova, J.P.Chaminade, S.V.Misyul et V.N.Voronov
Ferroelectrics, 124, 309 (1991)
- 3.7- V.N.Voronov, M.V.Gorev, S.V.Melnikova, S.V.Misyul et I.N.Flerov
Fiz.Tverd.Tela, 34, 316 (1992)
- 3.8- I.N.Flerov, MVGorev, V.N.Voronov, A.Tressaud, J.Granec et H.Guengard
 soumis à *ferroelectrics*
- 3.9- I.N.Flerov, M.V.Gorev, S.V.Melnikova, S.V.Misyul, V.N.Voronov,
 K.S.Aleksandrov, A.Tressaud, J.Granec, J.P.Chaminade, L.Rabardel et
 H.Guengard
Fiz.Tverd.Tela., 34, 3493 (1992)
- 3.10- W.Cochran
Adv. Phys., 18, 157 (1969)
- 3.11- W.Cochran
Adv.Phys., 9, 387 (1960)
- 3.12- G.A.Samara, T.Sakudo et K.Yoshimitsu
Phys.Rev.Letters, 35(26), 1767 (1975)

- 3.13- G.A.Samara
Phys.Rev., B1, 3777 (1970)
- 3.14- G.A.Samara
Ferroelectrics, 2, 277 (1971)
- 3.15- K.S.Aleksandrov et I.N.Flerov
Fiz.Tverd.Tela, 21, 327 (1979)
- 3.16- K.Gesi et al.
J.Phys.Soc.Japan, 38, 463 (1975)
- 3.17- B.Okai et J.Yoshimoto
J.Phys.Soc.Japan, 34, 837 (1973)
- 3.18- M.Chabin, F.Gilletta et C.Ridou
Phys.Stat.Sol., 48a, 67 (1978)
- 3.19- W.Bhürer et al.
Solid State Phys., 20, 3809 (1987)
- 3.20- M.Couzi, S.Khairoun et A.Tressaud
Phys.Stat.Sol., 98a, 423 (1986)
- 3.21- J.Setter et R.Hoppe
Z.Anorg.Allg.Chem, 423, 125 (1976)
- 3.22- J.M.Dance et al.
Phys.Stat.Sol., 173(b), 579 (1992)
- 3.23- C.Marco de Lucas
Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Cantabrie (Santander, Espagne) (1992)
- 3.24- C.Marco de Lucas, F.Rodriguez, J.-M. Dance, M. Moreno et A. Tressaud
Journal of luminescence, 48-49, 553 (1991)
- 3.25- Y.Tanabe et S.Sugano
J. Phys. Soc. Jpn. ,9, 753 (1954)
- 3.26- J.M.Dance et M.Moreno
Communication privée
- 3.27- J.Ihringer, G.Wu, R.Hoppe et A.W.Hewat
J. Phys. Chems. Solids, 45(11/12), 1195 (1984)

CHAPITRE IV

***MOUVEMENTS ATOMIQUES MIS EN JEU ET
DYNAMIQUE DES TRANSITIONS DE PHASES***

Les études structurales présentées dans le deuxième Chapitre avaient mis en évidence le rôle joué par les mouvements des atomes de fluor dans les mécanismes de transitions de phases.

Au cours du troisième Chapitre, nous nous sommes attachés plus particulièrement à caractériser ces transitions, ainsi qu'à étudier leur variation en fonction de divers paramètres.

A travers ce quatrième et dernier Chapitre nous abordons maintenant l'aspect dynamique des transitions. Les techniques spectroscopiques utilisées (R.M.N et diffusion Raman) vont nous permettre de détecter les mouvements atomiques mis en jeu, puis d'en préciser la nature.

I- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU NOYAU ^{19}F

I-1- La phase prototype K_2NaAlF_6

I-1-1- Etude sur poudre

Dans un premier temps, nous avons étudié un échantillon pulvérulent de la phase prototype K_2NaAlF_6 . Le spectre de résonance du fluor est donné à la figure IV.1a. Le signal est constitué de deux massifs pouvant être simulés par deux raies gaussiennes d'intensités très voisines. Aucun minimum significatif n'apparaît entre ces deux pics, dont l'écart est de 115 ± 10 ppm.

D'une façon générale, de tels résultats peuvent traduire deux effets :

- soit l'existence de deux sites cristallographiques différents pour les atomes de fluor, correspondant chacun à une valeur particulière de déplacement chimique
- soit la localisation des atomes de fluor dans des positions équivalentes, affectées d'un déplacement chimique anisotrope.

Dans le cas de l'elpasolite, seule la deuxième hypothèse peut être retenue, les atomes de fluor occupant uniquement le site cristallographique 24e (x,0,0).

Les distances interatomiques entre un atome de fluor et ses plus proches voisins sont données dans le tableau IV.1. L'environnement d'un atome de fluor, schématisé à la figure IV.2, peut se décrire de la façon suivante :

Les deux premiers voisins sont les ions Na^+ et Al^{3+} situés sur l'arête de la maille cubique de part et d'autre de l'atome de fluor. Chacun de ces cations est entouré de quatre atomes de fluor dans un plan perpendiculaire à l'axe de la liaison Al -F - Na. Dans un plan intermédiaire se trouvent quatre ions K^+ , la distance K - F étant toutefois supérieure à la somme des rayons ioniques. Les atomes de fluor en site 24e, de symétrie ponctuelle $4mm$, possèdent dans K_2NaAlF_6 un environnement anisotrope de symétrie axiale. Dans ce cas, le tenseur σ de déplacement chimique qui traduit les valeurs de la constante d'écran selon les diverses directions de l'espace s'écrit :

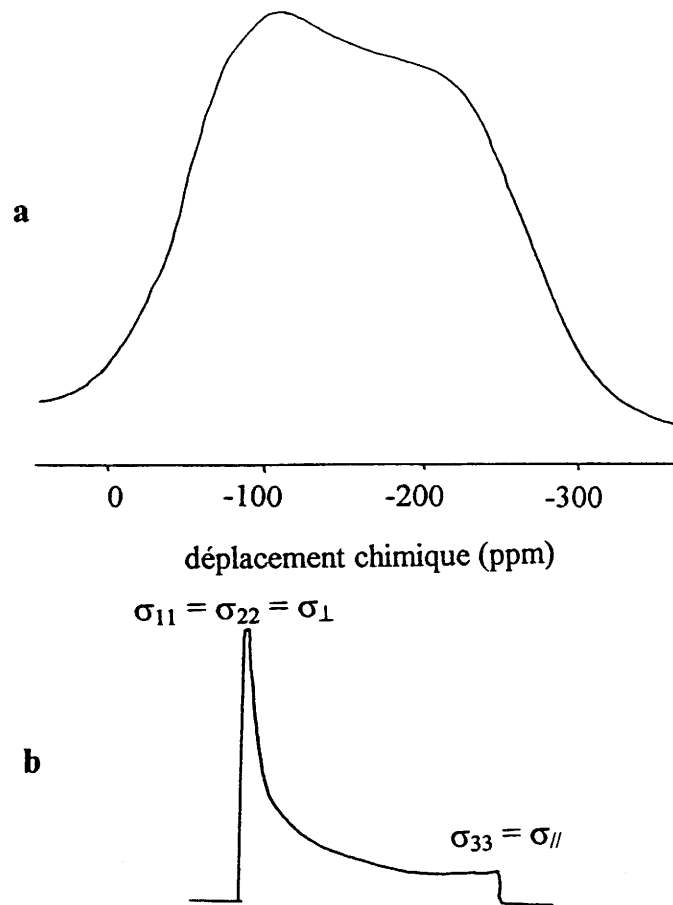


Figure IV.1 : Raie de résonance du noyau ^{19}F dans K_2NaAlF_6 à 293K (a) et représentation schématique de la raie de résonance d'un noyau possédant un déplacement chimique anisotrope σ de symétrie axiale (b)

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\parallel} \end{pmatrix}$$

La figure IV.1b représente de façon schématique le signal de résonance magnétique d'un noyau placé dans un environnement de symétrie axiale. La raie de résonance du noyau ^{19}F dans K_2NaAlF_6 est bien caractéristique d'un tel déplacement chimique anisotrope de symétrie axiale, avec un élargissement lié aux interactions dipolaires.

Si $f(H)$ représente le profil de raie normalisée en fonction du champ, le second moment $M_2 = \int_0^{\infty} (H-H_m)^2 f(H) dH$ (cf Annexe II) peut être évalué numériquement à partir du signal expérimental. Un tel calcul effectué à partir de la raie de résonance de la figure IV.1a conduit à une valeur expérimentale du second moment de $12,1(2) \text{ G}^2$. L'élargissement du signal est lié principalement aux interactions dipolaires des atomes de fluor entre eux ou avec les autres atomes présents dans la structure. La prise en compte de la contribution dipolaire pour la détermination du second moment d'après la formule de VanVleck (4.1) conduit à une valeur théorique de l'ordre de $11,5(5) \text{ G}^2$, en accord avec la valeur expérimentale.

Atomes	Distance (Å)	Σr (Å)
Al - F	1 x 1,779(3)	1,865
Na - F	1 x 2,282(3)	2,350
K - F	4 x 2,882(3)	2,741
F - F	4 x 2,515(6)	2,660
	4 x 3,228(6)	

Tableau IV.1 : Principales distances interatomiques dans K_2NaAlF_6 entre un atome de fluor et ses plus proches voisins

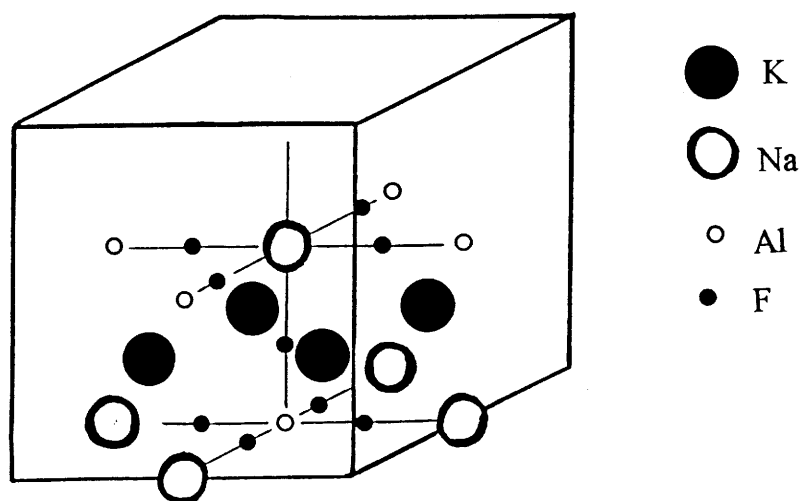


Figure IV.2 : Environnement d'un atome de fluor dans K_2NaAlF_6

I-1-2- Etude sur monocristal

Afin de confirmer l'attribution du signal obtenu sur un échantillon pulvérulent, nous avons entrepris des investigations sur un bloc monocristallin parallélépipédique de dimensions 5x2x1mm, dont les faces sont orientées perpendiculairement aux axes cristallographiques.

La figure IV.3 donne les signaux obtenus pour trois orientations particulières du cristal à l'intérieur de la bobine. Lorsqu'une face (100) est orientée perpendiculairement à B_0 , le signal présente de fortes analogies avec celui précédemment obtenu pour l'échantillon pulvérulent, les hauteurs des deux pics se trouvant toutefois inversées. Lorsque l'échantillon subit une rotation de 45° , la largeur du signal diminue, tandis qu'intervient un léger décalage du déplacement chimique. Le minimum entre les deux pics s'accroît. Une nouvelle rotation de 45° amène la face (100) parallèle à B_0 . Le signal correspondant redevient identique à celui obtenu lorsque cette face était perpendiculaire à B_0 .

L'ensemble de ces observations ne met pas en défaut l'hypothèse d'un tenseur de déplacement chimique axial.

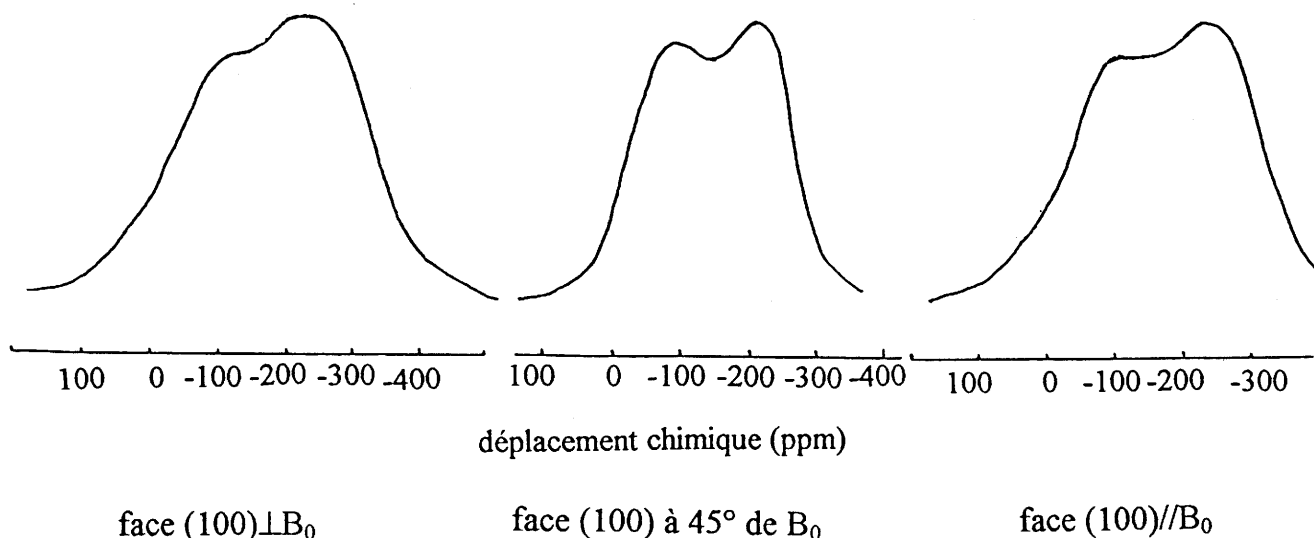


Figure IV.3 : Spectres RMN du ^{19}F pour un monocristal de K_2NaAlF_6 à 293K selon l'orientation par rapport au champ magnétique

I-2- Les composés Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6

I-2-1- Résultats expérimentaux

I-2-1-a- Rb_2KInF_6

La figure IV.4 montre la variation thermique des spectres RMN du noyau ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Rb_2KInF_6 . A basse température (113K), on observe un signal dissymétrique pouvant être déconvolué en deux raies gaussiennes anisotropes. Lorsque la température croît, ces deux raies coalescent en une seule, le signal devenant symétrique aux environs de 193K. A 413K, le spectre peut être simulé par une seule raie de forme gaussienne.

L'évolution thermique du second moment expérimental est donnée à la figure IV.5. Sa valeur, de $9,5(2)\text{G}^2$ à 113K, chute brutalement à $0,7(1)\text{G}^2$ entre 150K et 200K. Aucune variation n'est ensuite observée à plus haute température, jusqu'à 413K.

I-2-1-b- Rb_2KYF_6

La variation thermique du spectre RMN du noyau ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Rb_2KYF_6 est représentée à la figure IV.6. A 153K, le signal est constitué de deux raies gaussiennes anisotropes bien distinctes, qui coalescent au-dessus de 243K pour donner une raie unique et symétrique à partir de 293K. On observe ensuite un rétrécissement du signal lorsque la température croît, la forme de la raie demeurant gaussienne jusqu'à 413K.

La variation thermique du second moment expérimental (Fig. IV.7) est relativement similaire à celle observée pour Rb_2KInF_6 . La chute entre sa valeur à basse température $8,0(2)\text{G}^2$ et celle correspondant au plateau observé à plus haute température $0,9(2)\text{G}^2$ s'effectue toutefois de façon moins brutale, dans un domaine compris entre 173K et 293K.

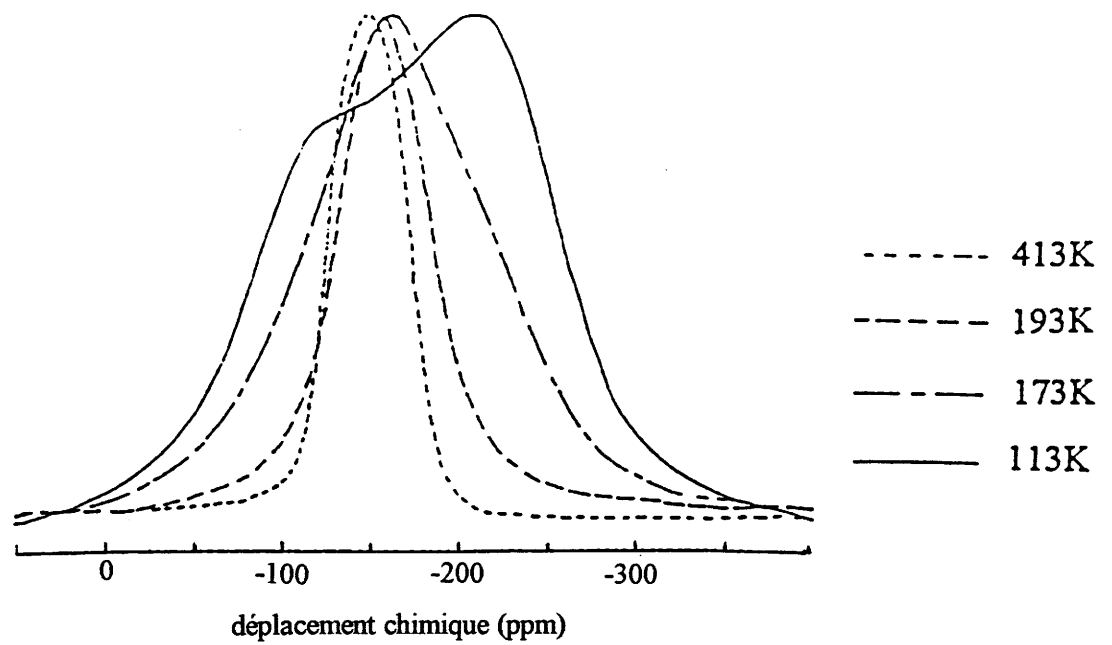


Figure IV.4 : Variation thermique des spectres RMN du ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Rb_2KInF_6

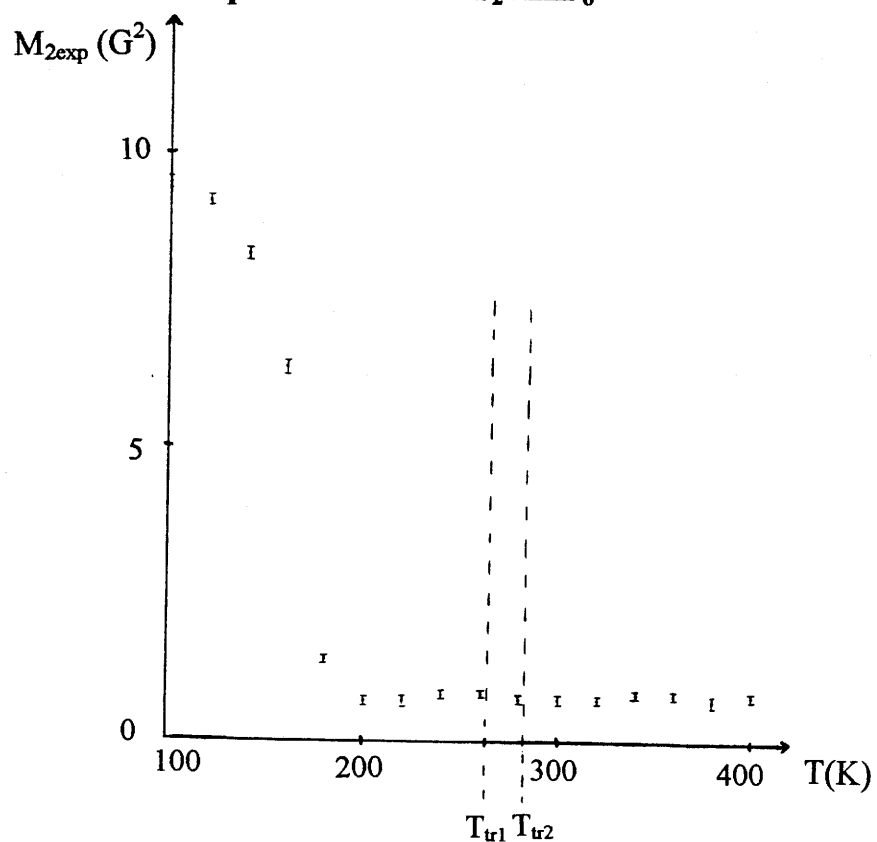


Figure IV.5 : Variation thermique du second moment expérimental du ^{19}F dans Rb_2KInF_6

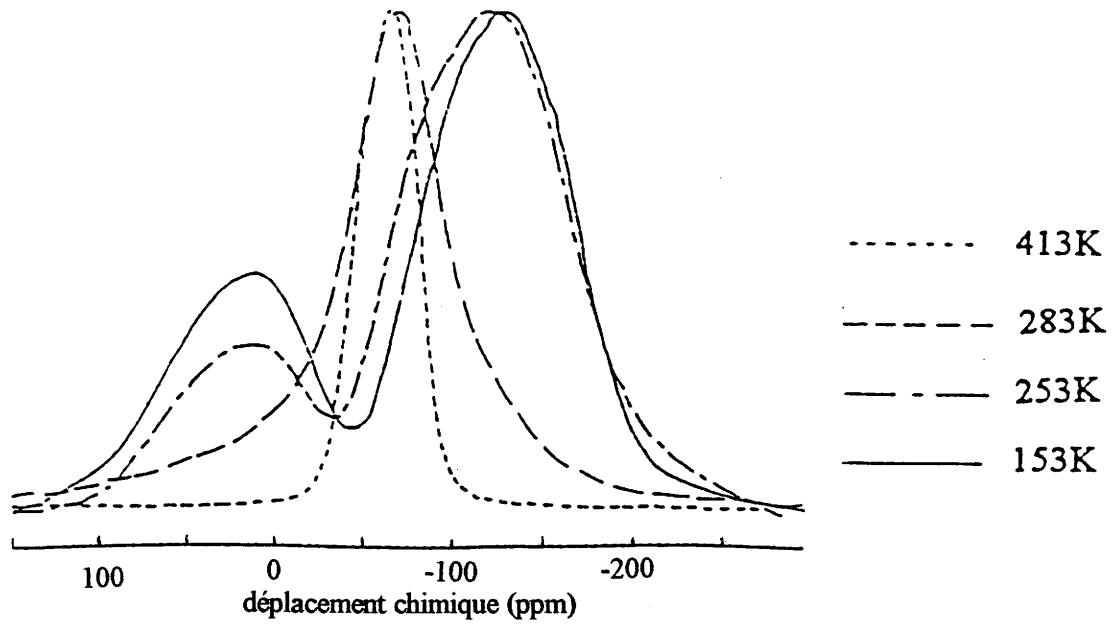


Figure IV.6 : Variation thermique des spectres RMN du ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Rb_2KYF_6

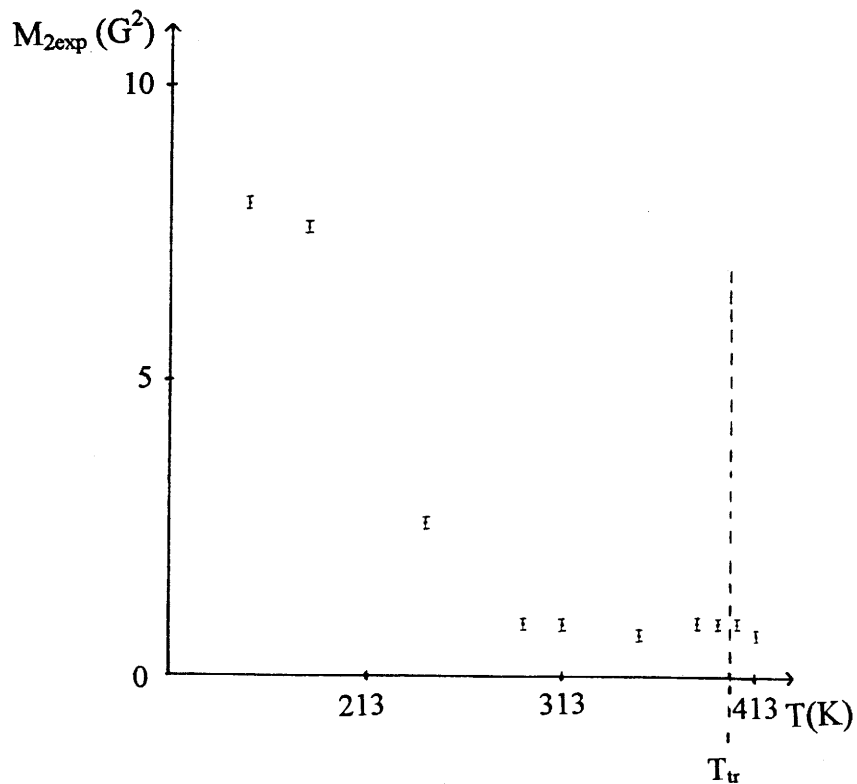


Figure IV.7 : Variation thermique du second moment expérimental du ^{19}F dans Rb_2KYF_6

I-2-2- Attribution de la valeur du second moment à basse température aux interactions en réseau rigide

L'allure du signal observé à basse température pour Rb_2KInF_6 pourrait être due aussi bien à un environnement anisotrope du fluor qu'à l'occupation par ce dernier de différentes positions cristallographiques. Pour Rb_2KYF_6 , la forme du signal à 153K peut être attribuée sans ambiguïté à la localisation de ces atomes dans au moins deux sites cristallographiques différents. Les études structurales (cf Chapitre II §II-3) font apparaître en effet trois types d'atomes de fluor pour la variété monoclinique de Rb_2KYF_6 . Or les deux raies du spectre RMN se situent dans un rapport 1/2. On pourrait donc envisager un environnement semblable pour deux atomes de fluor, le troisième possédant en revanche un environnement suffisamment différent pour donner lieu à une raie de résonance qui lui soit propre.

Le calcul des diverses distances interatomiques M - F et F - F à température ambiante (Tableau IV.2) ne permet cependant pas de différencier de façon significative un type d'atome des deux autres. Il est donc vraisemblable que les caractéristiques du spectre RMN soient liées à une évolution de la distorsion structurale à plus basse température.

La contribution des interactions dipolaires à la valeur du second moment calculé selon l'expression de Van Vleck (4.1) est fortement dépendante des distances interatomiques. Les positions réelles à basse température n'ayant pu être évaluées, nous n'avons pu effectuer qu'une estimation de la valeur théorique du second moment. Une valeur moyenne de $10(2) \text{ G}^2$ est obtenue à la fois pour Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6 à partir des paramètres de maille issus de l'indexation des diffractogrammes de rayons X à 83K.

Bien que fournissant des résultats approchés, ce calcul permet néanmoins de vérifier la bonne concordance entre la valeur théorique du second moment et les valeurs expérimentales de $9,5(2)\text{G}^2$ et $8,0(2)\text{G}^2$ obtenues respectivement à 113K et 153K pour Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6 .

Atomes	d (Å)	Atomes	d (Å)	Atomes	d (Å)
F1 - Y	2 x 2,176(2)	F2 - Y	2 x 2,176(2)	F3 - Y	2 x 2,176(2)
F1 - K	2 x 2,258(2)	F2 - K	2 x 2,583(2)	F3 - K	2 x 2,600(2)
F1 - Rb	1 x 3,082(2)	F2 - Rb	1 x 2,861(2)	F3 - Rb	1 x 2,798(2)
	1 x 2,874(2)		1 x 3,237(2)		1 x 3,154(2)
			1 x 3,258(2)		1 x 3,320(2)
F1 - F2	1x 3,082(2)	F2 - F1	1x 3,082(2)	F3 - F1	1x 3,076(2)
	1 x 2,874(2)		1 x 2,874(2)		1 x 3,077(2)
F1 - F3	1 x 3,076(2)	F2 - F3	1 x 3,079(2)	F3 - F2	1 x 3,079(2)
	1 x 3,077(5)		1 x 3,075(2)		1 x 3,075(2)

Tableau IV.2 : Principales distances interatomiques entre les atomes de fluor F1 F2 et F3 et leurs plus proches voisins dans Rb_2KYF_6 à température ambiante

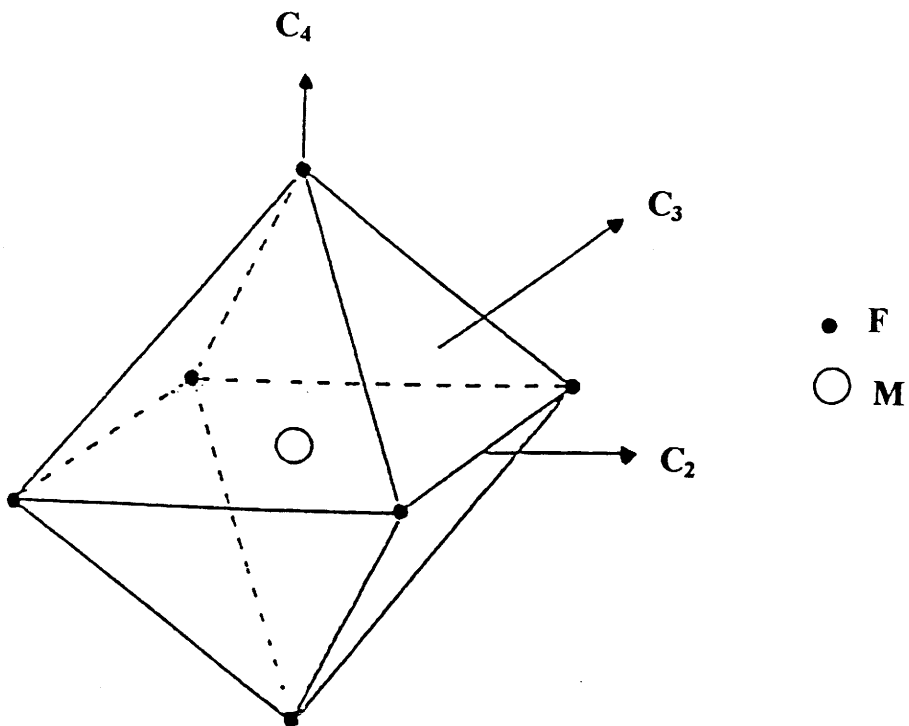


Figure IV.8 : Axes de rotation C_2 , C_3 et C_4 d'un octaèdre MF_6

	T(K)	$M_{2\text{exp}} (G^3)$	$M_{2\text{théor}} (G^2)$	Axes de rotation
Rb_2KInF_6	300	0,7(1)	0,7(1) 0,3(1) 2,1(1)	C_2 C_3 C_4
Rb_2KYF_6	400	0,9(2)	0,15(7) 0,03(2) 0,08(3)	C_2 C_3 C_4

Tableau IV.3 : Valeurs expérimentales et calculées (hypothèse d'une rotation axiale) du ^{19}F dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6

I-2-3- Interprétation de la variation thermique du second moment

La largeur de raie RMN est liée principalement, dans le cas d'un réseau cristallin rigide, aux interactions dipolaires. L'existence de mouvements atomiques de fréquence élevée par rapport à la largeur de raie entraîne un rétrécissement du signal, qui s'accompagne d'une diminution de la valeur du second moment (4.2).

G.R.Miller et H.S.Gutowsky (4.3) ont proposé un calcul du second moment réduit dans l'hypothèse de rotations d'entités octaédriques autour de leurs axes C_2 , C_3 ou C_4 (cf Annexe II) (Fig. IV.8). Les valeurs obtenues selon ces diverses hypothèses pour Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6 sont comparées dans le tableau IV.3 aux valeurs expérimentales observées respectivement à 300K et 400K dans ces deux composés.

Le mouvement des atomes de fluor responsable de la chute de la valeur du second moment expérimental entre 150K et 200K dans Rb_2KInF_6 peut être associé à une rotation des octaèdres MF_6 autour de l'axe C_2 . Un tel type de mouvement ne peut en revanche pas être envisagé dans la phase de haute température de Rb_2KYF_6 en raison de l'écart trop important entre les valeurs expérimentales et calculées.

Même si les mesures de résonance magnétique nucléaire n'apportent que peu d'informations sur la nature exacte des mouvements atomiques du fluor, elles demeurent très efficaces en revanche dans la mise en évidence de ces mouvements. Le spectre RMN du ^{19}F dans K_2NaAlF_6 à température ambiante était caractéristique d'un réseau cristallin rigide avec un déplacement chimique anisotrope des atomes de fluor. Dans Rb_2KInF_6 , la raie de résonance à cette même température traduit la présence de mouvements atomiques et vient ainsi confirmer les résultats obtenus par diffraction X (cf Chapitre II §II-1). Les résultats obtenus pour Rb_2KYF_6 montrent que des mouvements, dont la nature n'a pu être précisée, interviennent également.

Ces mouvements apparaissent au-dessous des températures de transition détectées par d'autres techniques. On prend en compte "l'amorce du mouvement" lorsque la valeur du second moment expérimental commence à chuter (Tableau IV.4). Ce phénomène a lieu environ 110K et 230K au-dessous de T_{tr} pour Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6 respectivement. Le palier est ensuite atteint 70K et 110K environ au-dessous de T_{tr} .

Les mouvements des atomes de fluor détectés par RMN sont vraisemblablement associés aux transitions de phases : ils n'apparaissent pas en effet dans K_2NaAlF_6 qui demeure cubique jusqu'à 77K, tandis qu'ils interviennent dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6 pour lesquels un changement de symétrie a été mis en évidence. Ces mouvements pourraient être liés à des effets précurseurs des transitions de phases.

	$T_{tr}(K)$	$T_{\text{amorce du mvt}}(K)$	$T_{\text{début du palier}}(K)$	$T_{\text{symétrisation}}(K)$
Rb_2KInF_6	264	150(10)	200(10)	193
	283			
Rb_2KYF_6	398	170(10)	290(10)	293

Tableau IV.4 : Températures de transitions de phases et principales étapes de l'évolution thermique du signal RMN du ^{19}F dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6

Les déterminations structurales présentées antérieurement (Chapitre II), ainsi que les études par diffusion Raman qui seront développées par la suite montrent que les transitions de phases structurales intervenant dans la série Rb_2KMF_6 font intervenir non seulement la rotation des octaèdres MF_6 , mais également des mouvements translatoires des atomes de rubidium. Une étude par RMN du noyau ^{87}Rb permettrait éventuellement de déterminer si ce sont ces mouvements qui déclenchent les transitions de phases.

I-3- La phase Tl_2KInF_6

I-3-1- Résultats expérimentaux

La figure IV.9 représente la variation thermique des spectres RMN du noyau ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Tl_2KInF_6 . A 113K, le spectre est caractéristique d'un déplacement chimique anisotrope, avec un élargissement dû aux interactions dipolaires. La largeur de raie diminue de façon importante lorsque la température croît. Le signal est symétrique à partir de 183K et son profil devient partiellement lorentzien à 253K. A 383K, la raie de résonance est de forme purement lorentzienne.

La variation thermique du second moment expérimental est présentée à la figure IV.10. Sa valeur est de $11,3(2)\text{G}^2$ à 113K. Elle décroît jusqu'à $0,15(5)\text{G}^2$ vers 320K et demeure ensuite constante jusqu'à 413K. Un plateau intermédiaire est observé entre 200K et 250K pour une valeur de M_2 de $2,2(4)\text{G}^2$.

I-3-2- Interprétation de la variation thermique du second moment expérimental

Le calcul du second moment en réseau rigide d'après l'équation de Van Vleck (4.1) conduit à une valeur de $10(2)\text{G}^2$. Les paramètres de maille utilisés dans ce calcul sont issus du diffractogramme de poudre à 83K. Les positions des atomes de fluor et de thallium n'ayant pu être évaluées à basse température, nous avons pris en compte

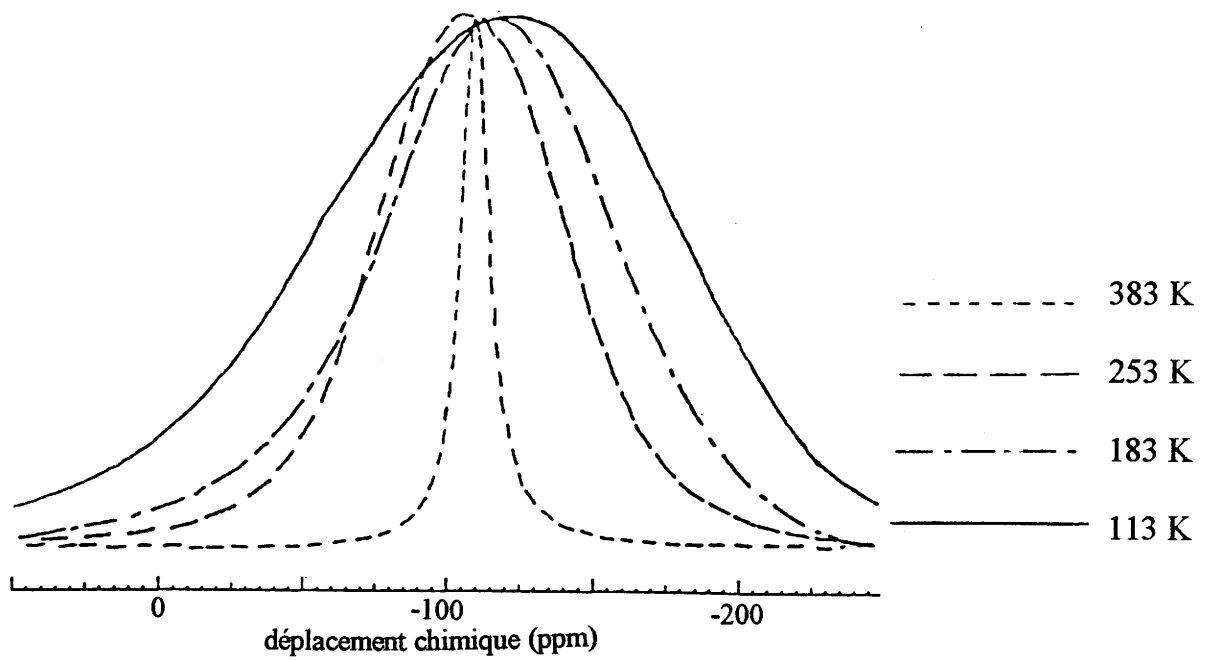


Figure IV.9 : Variation thermique des spectres RMN du ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Tl_2KInF_6

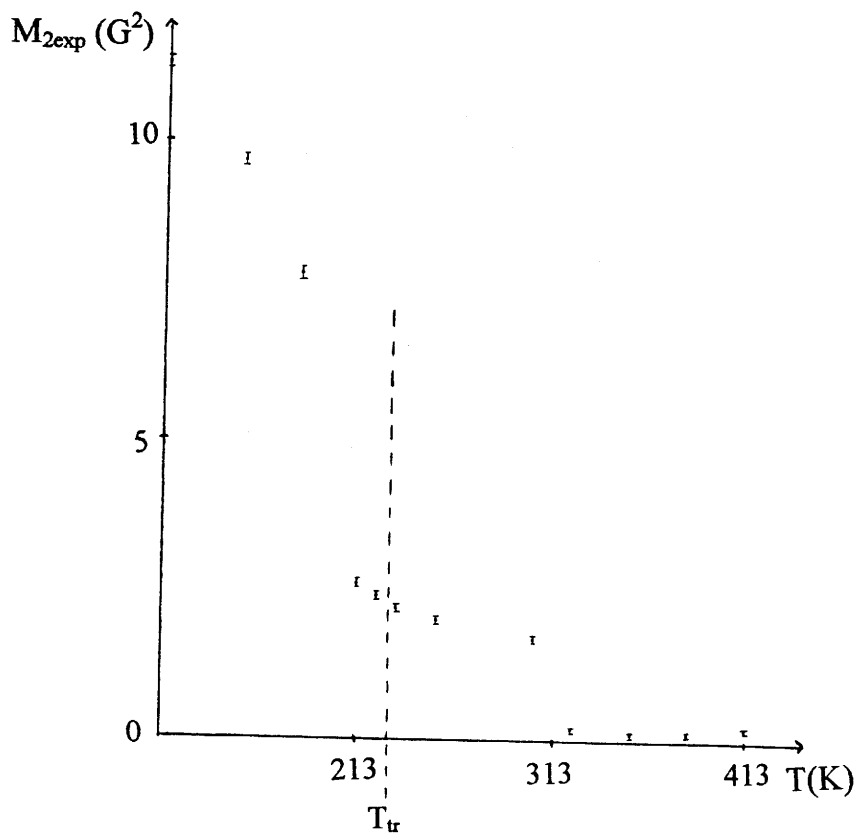


Figure IV.10 : Variation thermique du second moment expérimental du ^{19}F dans Tl_2KInF_6

Nous pouvons toutefois envisager également une réorientation plus désordonnée des octaèdres, telle que l'ont observée Miller et Gutowsky (4.3) dans des hexafluorophosphates alcalins APF_6 ($A=Na, K, Rb, Cs$). Ceux-ci cristallisent à température ambiante avec une symétrie cubique de type $NaSbF_6$ (groupe spatial $Fm\bar{3}m$). On peut considérer que cette structure dérive de celle de l'elpasolite K_2NaAlF_6 grâce à une vacance des sites volumineux occupés par les ions K^+ . Les valeurs du second moment expérimental au-dessus de la température ambiante ont été expliquées pour ces composés par une "rotation sphérique" des groupements PF_6 . La "rotation sphérique" désigne une rotation de l'octaèdre (assimilé à une sphère en raison de sa symétrie O_h) autour d'un axe quelconque. Dans une telle hypothèse, le calcul du second moment réduit équivaut à placer chaque noyau au centre de la sphère sur laquelle il est uniformément réparti de par le mouvement de rotation isotrope de l'octaèdre (4.4).

Pour Tl_2KInF_6 , la valeur du second moment obtenu en plaçant les atomes de fluor au centre de l'octaèdre InF_6 est de $0,18(1)G^2$ à 383K. Elle est en bon accord avec la valeur expérimentale de $0,15(5)G^2$. Le type de mouvements intervenant au-dessus de la température de transition pourrait correspondre soit à une rotation axiale des octaèdres MF_6 autour de leurs axes C_3 , soit à un mouvement de "rotation sphérique" de ces mêmes entités octaédriques.

II- DIFFUSION RAMAN

II-1- Résultats expérimentaux : Spectres Raman de Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6

II-1-1- Attribution des spectres à température ambiante

La structure elpasolite A_2BMX_6 peut être considérée comme constituée d'octaèdres MX_6 isolés, les cations A^+ et B^+ étant situés entre ces octaèdres. Les modes de vibrations attendus dans les cristaux de ce type seront par conséquent les modes internes et externes de vibration des octaèdres MX_6 , ainsi que les modes de vibration translatoires des cations monovalents.

La figure IV.11 représente les modes normaux de vibration d'un édifice MX_6 de symétrie O_h (4.5). Ces modes normaux doivent se retrouver inchangés au sein de la structure type elpasolite, les octaèdres MX_6 occupant eux-mêmes un site de symétrie O_h . Une analyse à partir de la théorie des groupes (4.6) permet de prévoir selon quel type de représentation irréductible se transforment les divers modes de vibrations envisageables (Tableau IV.6).

L'attribution des spectres observés pour les cristaux de Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 nécessite tout d'abord de définir quels sont, parmi les modes présentés dans le tableau IV.6, ceux qui présentent une activité en spectroscopie Raman. L'activité Raman est régie par les variations de la polarisabilité α du cristal lors des vibrations (cf Annexe II). Dans le cas d'une symétrie O_h , il s'agit des modes A_{1g} , E_g et F_{2g} pour lesquels les tenseurs Raman repérés selon les axes cristallographiques sont de la forme :

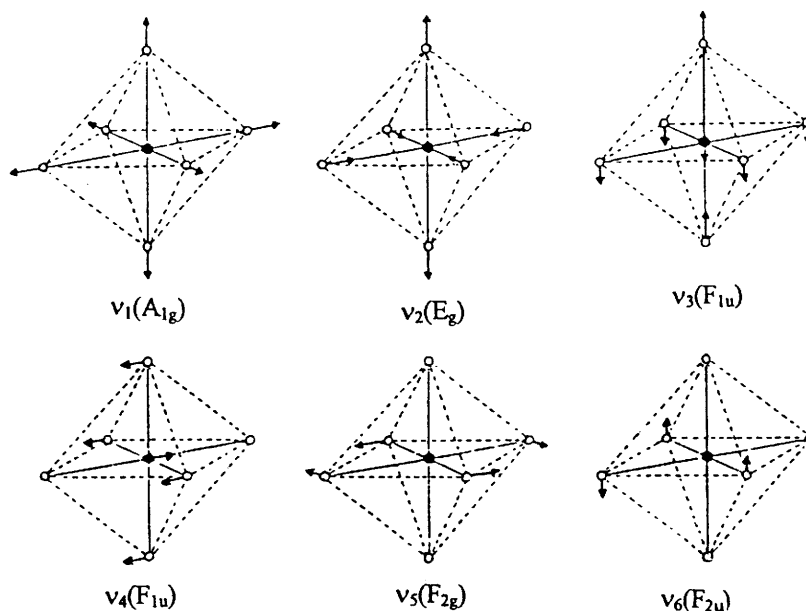


Figure IV.11 : Modes normaux de vibration d'un édifice octaédrique MX_6

Symétrie O_h	Modes internes MF_6						R_{MF_6}	T_{MF_6}	T_{Rb}	T_K	Total
	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6					
Γ_1^+/A_{1g}	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Γ_2^+/A_{2g}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
Γ_3^+/E_g	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Γ_4^+/F_{1g}	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1
Γ_5^+/F_{2g}	-	-	-	-	1	-	-	-	1	-	2
Γ_1^-/A_{1u}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
Γ_2^-/A_{2u}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
Γ_3^-/E_u	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
Γ_4^-/F_{1u}	-	-	1	1	-	-	-	1	1	1	5
Γ_5^-/F_{2u}	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1

Tableau IV.6 : Composition des vibrations de centre de zone de la maille $Fm\bar{3}m$ des composés Rb_2KMF_6 . R_{MF_6} et T_{MF_6} correspondent respectivement aux vibrations et translations des octaèdres, T_{Rb} et T_K aux translations des cations Rb^+ et K^+

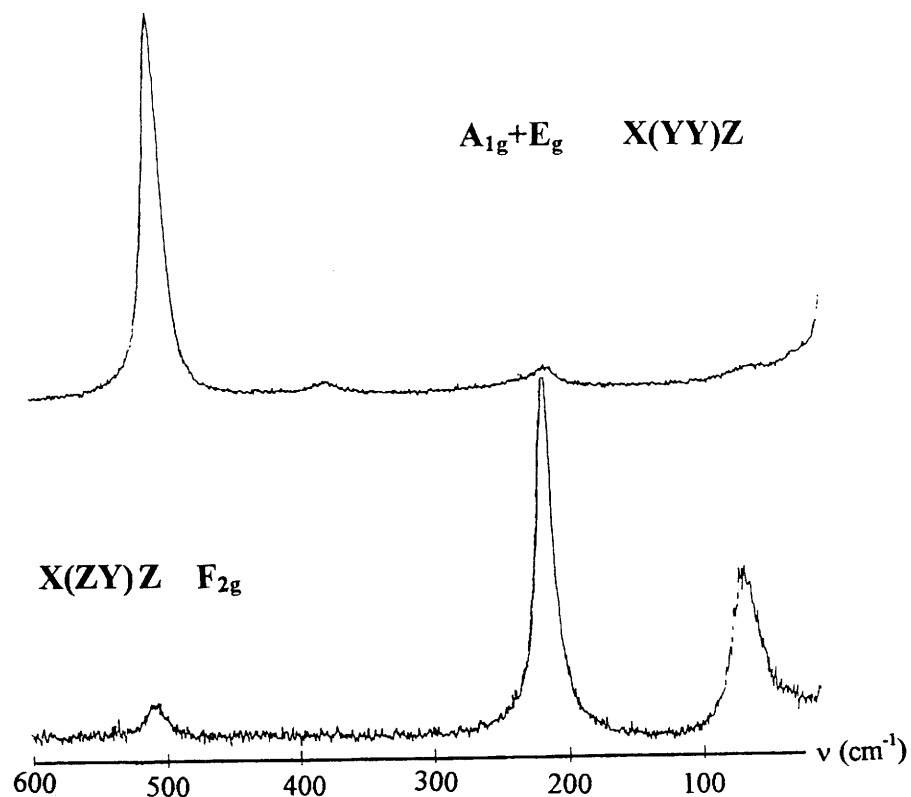


Figure IV.12 : Spectres Raman d'un monocristal de Rb_2KInF_6 à température ambiante

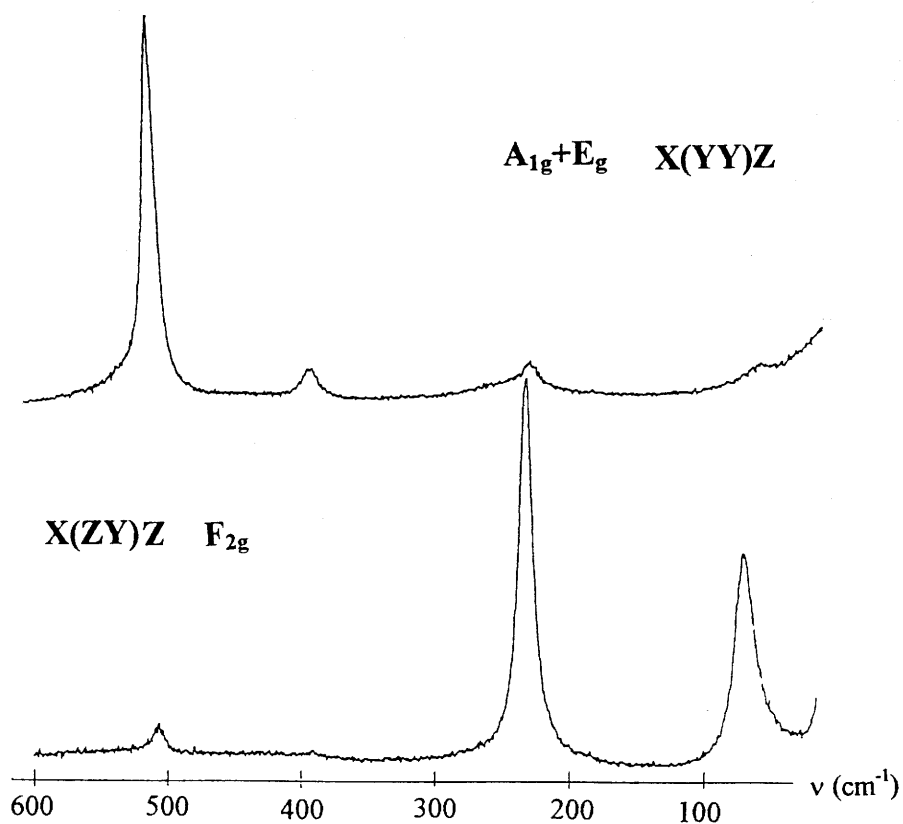


Figure IV.13 : Spectres Raman d'un monocristal de Rb_2KScF_6 à température ambiante

$$A_{1g} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} ; E_g(1) \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix} ; E_g(2) \begin{pmatrix} -\sqrt{3}b & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$F_{2g}(1) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} ; F_{2g}(2) \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} ; F_{2g}(3) \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les figures IV.12 et IV.13 représentent les spectres Raman de monocristaux de Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 à température ambiante. Selon le positionnement des cristaux et les polarisations des faisceaux incidents et diffusés, nous observons soit les spectres associés aux éléments diagonaux correspondant aux symétries $A_{1g}+E_g$, soit ceux associés aux éléments non diagonaux F_{2g} (cf Annexe II).

La raie observée vers 500 cm^{-1} pour les deux cristaux étudiés est attribuée au mode d'élongation symétrique ν_1 des octaèdres MF_6 de symétrie A_{1g} . Le mode ν_2 des groupements MF_6 , observé aux environs de $380-390 \text{ cm}^{-1}$ (4.5), présente une très faible intensité. D'après les résultats présentés au tableau IV.6, deux raies de symétrie F_{2g} sont attendues. L'une, correspondant au mode de vibration ν_5 des octaèdres, est observée à 215 cm^{-1} et 230 cm^{-1} respectivement pour Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 (4.5 - 4.7). Le deuxième mode de symétrie F_{2g} , observé à 70 cm^{-1} , correspond aux mouvements de vibration translatatoires des cations Rb^+ (4.7).

II-1-2- Variation thermique des spectres

Les deux cristaux étudiés présentent des séquences de transition similaires. Elles sont rappelées dans le tableau IV.7.

L'évolution thermique des spectres Raman de Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 est présentée respectivement aux figures IV.14 et IV.15, et schématisée aux figures IV.16 et IV.17. Les deux composés présentent le même type d'évolution :

♦ Aucune évolution notable des modes de vibration définis à température ambiante n'est observable lors du passage de la phase cubique à la phase quadratique.

♦ Au-dessous de la température de transition quadratique \Leftrightarrow monoclinique, on observe une évolution continue des spectres, avec l'apparition de nouvelles composantes issues des modes de vibration ν_5 des octaèdres et des modes de vibration translatatoires des cations Rb^+ .

	$\text{P12}_1/\text{n1} \Leftrightarrow \text{I4}/\text{m} \Leftrightarrow \text{Fm}\bar{3}\text{m}$ <i>1^{er} ordre 2^{ème} ordre</i>	
Rb_2KInF_6	264K	283K
Rb_2KScF_6	223K	252K

Tableau IV.7 : Séquences de transitions de phases dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6

F_{2g}

X(ZY)Z

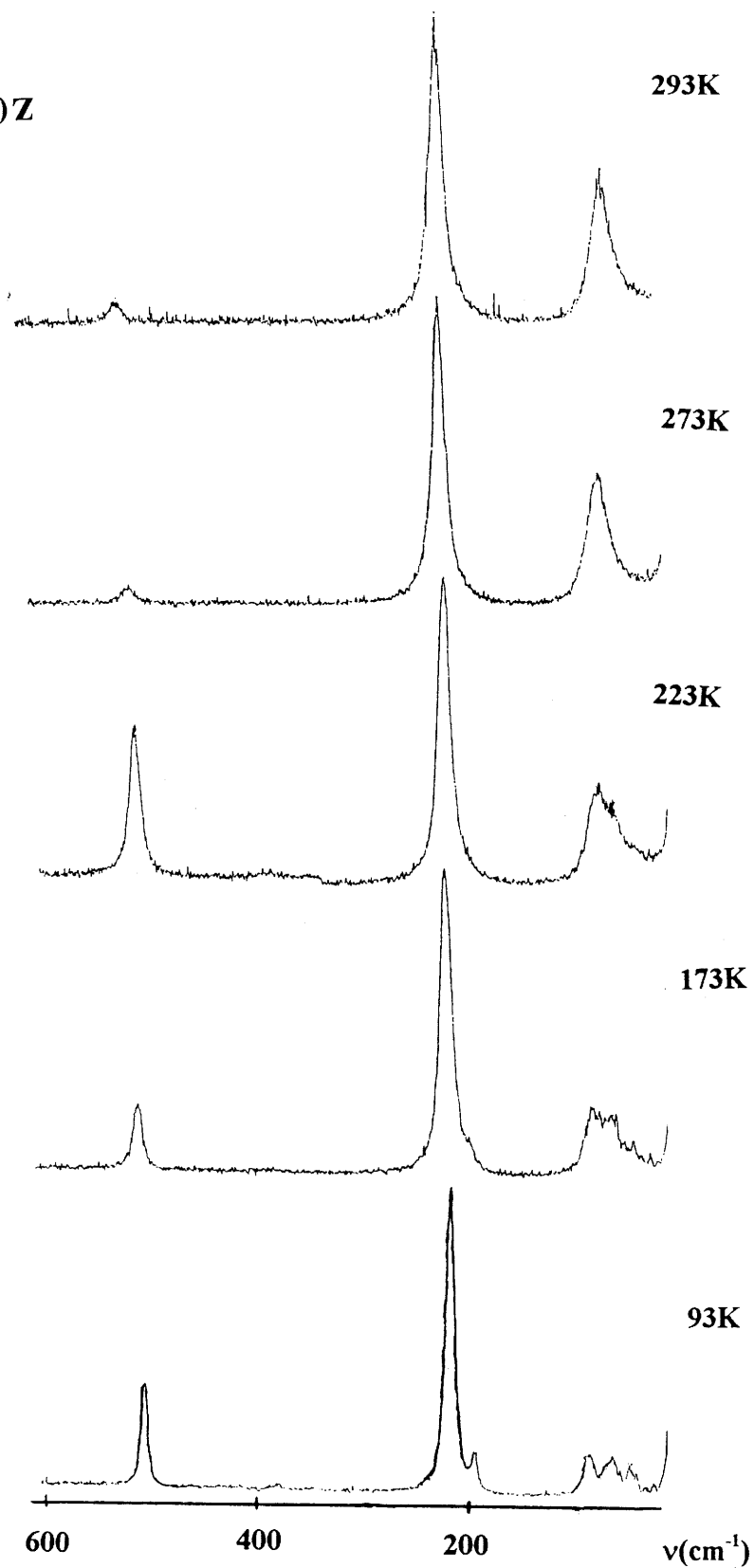


Figure IV.14 : Spectres Raman d'un monocristal de Rb_2KInF_6 à différentes températures

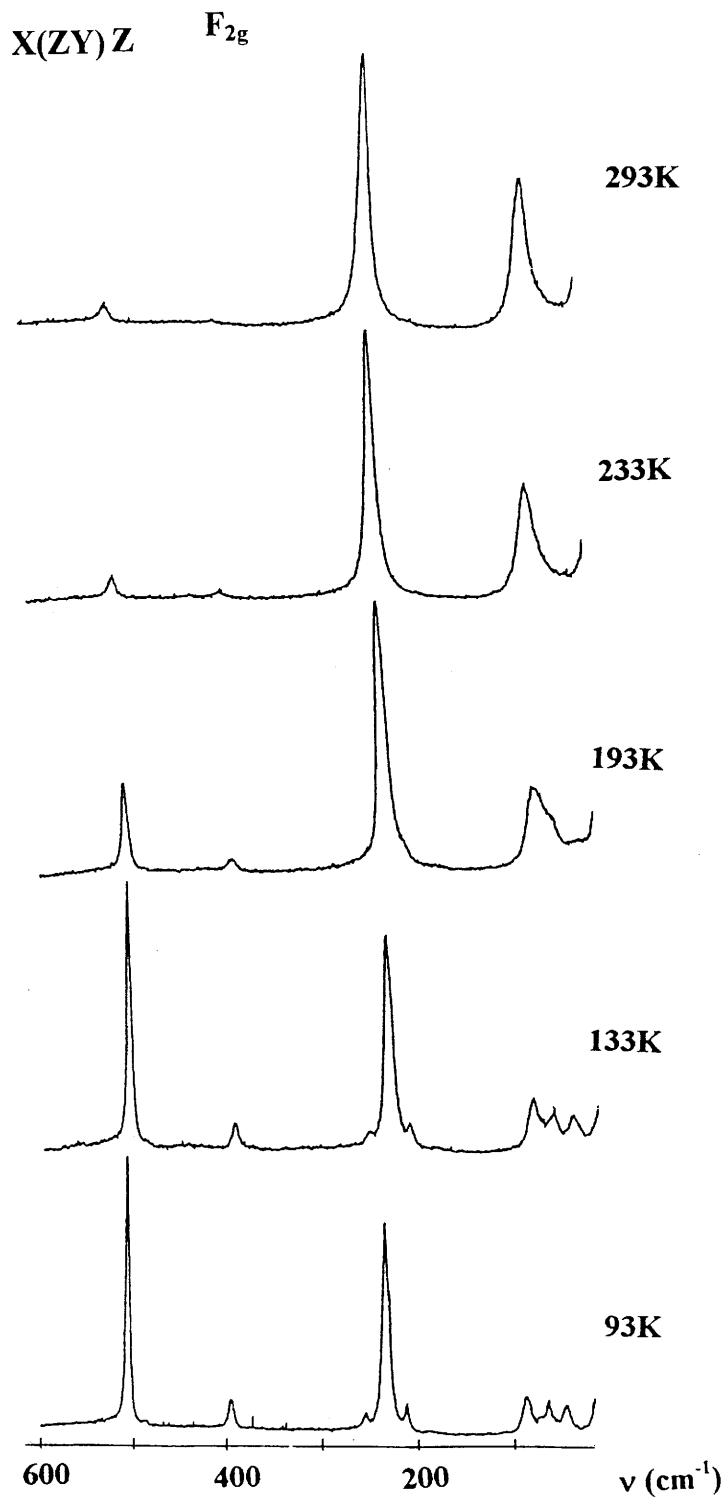


Figure IV.15 : Spectres Raman d'un monocristal de Rb_2KScF_6 à différentes températures

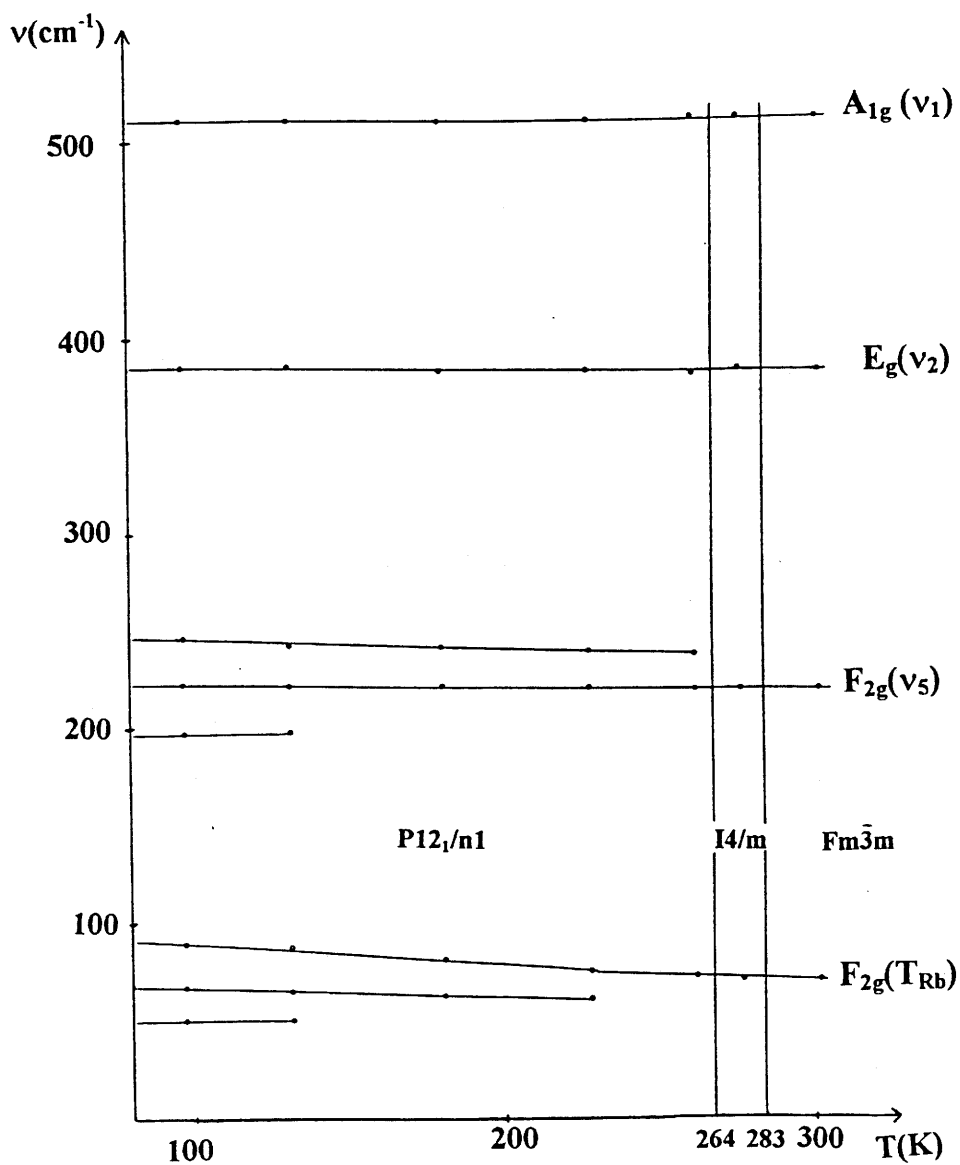


Figure IV.16 : Evolution thermique de la position en fréquence des raies Raman dans Rb_2KInF_6

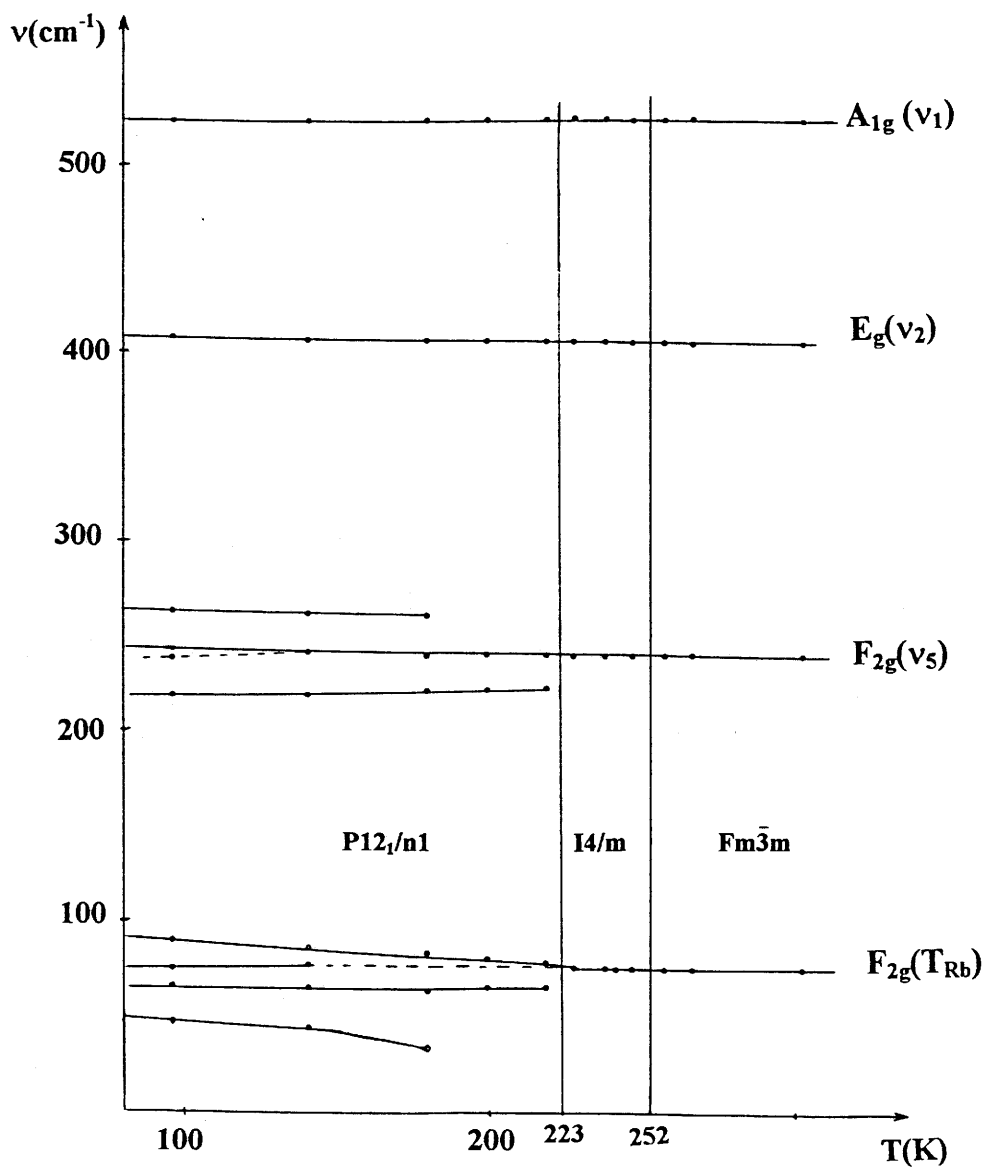


Figure IV.17 : Evolution thermique de la position en fréquence des raies Raman dans Rb_2KScF_6

II-2- Dynamique de réseau et transitions de phases dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6

II-2-1- Attribution des nouvelles composantes à basse température

L'absence de raies nouvelles dans le domaine de température correspondant à l'existence de la phase quadratique est sans doute à mettre en parallèle avec les études structurales effectuées sur Rb_2KScF_6 . Il a été montré, en effet, que le passage de la symétrie cubique à la symétrie quadratique ne se traduisait sur le spectre de diffraction de neutrons que par de faibles variations d'intensité (Chapitre II §II-2-2). Cette étape n'entraîne pas de distorsion importante par rapport à la symétrie cubique, ni de modification très marquée de la symétrie des sites occupés par les cations. Il semble par conséquent logique de ne pas observer d'éclatement des modes de vibration dégénérés ν_2 et ν_5 sur les spectres Raman, bien que de tels éclatements soient possibles sur des arguments de théorie des groupes (Fig. IV.18). En d'autres termes, aucune distorsion des octaèdres MF_6 ne peut être détectée dans la phase quadratique : ils demeurent parfaitement rigides au cours de leurs mouvements de "rotation".

C'est seulement dans la phase monoclinique, où se produit un doublement du volume de la maille primitive, que des raies nouvelles issues des modes situés en bord de zone de Brillouin apparaissent. La théorie des groupes nous permet de prévoir les relations de compatibilité entre les modes de vibration lors de la séquence de transitions de phases (Fig. IV.18) :

$$P12_1/n1 \Leftrightarrow I4/m \Leftrightarrow Fm\bar{3}m$$

Il est à noter qu'il ne peut exister de corrélation directe entre les modes prévus dans la phase $I4/m$ et ceux de la phase $P12_1/n1$, car il n'y a pas de relation de groupe à sous-groupe entre ces groupes d'espace. Contrairement à la transition

$Fm\bar{3}m \Leftrightarrow I4/m$, la transition $I4/m \Leftrightarrow P12_1/n1$ est donc nécessairement du premier ordre.

Notons également que le nombre de raies observées est beaucoup plus faible que celui attendu, ce qui signifie là encore que les octaèdres MF_6 ne sont pratiquement pas distordus, même à basse température. Ce résultat, déjà obtenu lors de l'étude de Rb_2KYF_6 (4.7), se trouve également confirmé par les études structurales (cf Chapitre II §II-3).

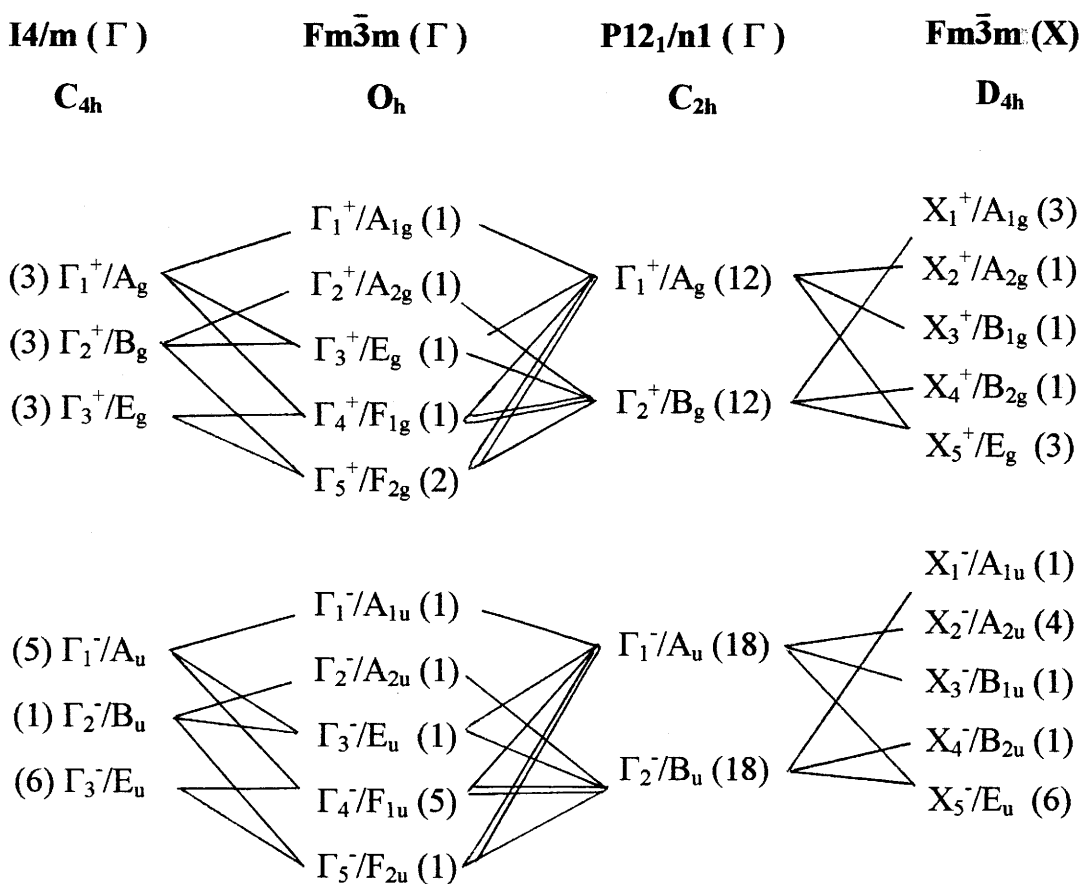


Figure IV.18 : Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans les phases $P12_1/n1$, $I4/m$ et $Fm\bar{3}m$

Afin de définir la symétrie des nouvelles composantes issues des modes v_5 et T_{Rb} , nous devons considérer que lors de la transition $P12_1/n1 \Leftrightarrow I4/m$ l'instabilité du réseau doit s'effectuer au centre de la zone de Brillouin du réseau cubique $Fm\bar{3}m$ et au point X situé en bord de zone. Le tableau IV.6 présentait les résultats de l'analyse par la théorie des groupes de la transformation des modes de vibration du réseau au point $\Gamma(0,0,0)$ de la zone de Brillouin. Le même type d'analyse, effectué au point $X(0,0,2\pi/a_0)$ conduit aux résultats présentés dans le tableau IV.8.

Symétrie D_{4h}	Modes internes MF_6						R_{MF_6}	T_{MF_6}	T_{Rb}	T_K	Total
	v_1	v_2	v_3	v_4	v_5	v_6					
X_1^+/A_{1g}	1	1	-	-	-	-	-	-	1	-	3
X_2^+/A_{2g}	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1
X_3^+/B_{1g}	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1
X_4^+/B_{2g}	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1
X_5^+/E_g	-	-	-	-	1	-	1	-	1	-	3
X_1^-/A_{1u}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
X_2^-/A_{2u}	-	-	1	1	-	-	-	1	-	1	4
X_3^-/B_{1u}	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1
X_4^-/B_{2u}	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1
X_5^-/E_u	-	-	1	1	-	1	-	1	1	1	6

Tableau IV.8 : Composition des vibrations de la maille $Fm\bar{3}m$ des composés Rb_2KMF_6 au point X de bord de zone $(0,0,2\pi/a_0)$ de symétrie D_{4h}

Au vu de ces deux tableaux et de la figure IV.18, les trois raies observées à basse température aux environs de 200-250 cm^{-1} peuvent être attribuées :

- ◆ à la composante de symétrie Γ_5^+ / F_{2g} qui demeure seule active en Raman dans la phase cubique

- ◆ aux composantes de symétrie X_4^+ / B_{2g} et X_5^+ / E_g actives en Raman uniquement dans la phase monoclinique de basse température. Leur intensité diminue progressivement, jusqu'à s'annuler dans la phase quadratique.

Dans Rb_2KScF_6 un très faible éclatement (2 à 3 cm^{-1}) de la composante triplement dégénérée Γ_5^+ / F_{2g} semble s'amorcer à 93K, ce qui laisse supposer une légère distorsion de l'octaèdre ScF_6 à très basse température.

En ce qui concerne les modes de translation du rubidium, outre le mode de symétrie Γ_5^+ / F_{2g} déjà présent dans la phase cubique, deux nouvelles raies apparaissent à basse température. Nous pouvons leur attribuer des modes de symétries X_1^+ / A_{1g} et X_5^+ / E_g . Deux observations méritent d'être notées, concernant ces modes de basse fréquence dans Rb_2KScF_6 :

- ◆ La composante qui apparaît à 143K aux environs de 80 cm^{-1} semble être liée à un éclatement du mode Γ_5^+ / F_{2g} , ce qui traduirait là encore une distorsion progressive de la structure lorsque la température diminue.

- ◆ La composante située aux environs de 40 cm^{-1} présente un léger amollissement en fréquence lorsque la température augmente. Cependant elle subit en même temps (comme toutes les raies de basse fréquence) un fort élargissement ; cette raie n'est plus observable au-dessus de 173K où elle se fond dans l'aile de la raie Rayleigh.

II-2-2- Mécanismes de transitions de phases : displacif ou ordre-désordre ?

A partir des affinements structuraux des trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6 (cf Chapitre II §II-2), nous pouvons schématiser les déplacements atomiques se produisant au cours des transitions de phases (Fig. IV.19). Seules les positions atomiques des atomes de fluor et de rubidium sont modifiées lors des transitions, les atomes de potassium et de scandium demeurant fixes. Ces déplacements atomiques peuvent s'effectuer selon deux types de mécanismes : displacif ou ordre-désordre.

Considérons tout d'abord les mouvements des atomes de fluor. L'affinement des phases Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 cubiques à température ambiante a permis de mettre en évidence un désordre statistique des atomes de fluor. Dans Rb_2KScF_6 , le passage de la phase cubique à la phase quadratique se traduit par un " blocage " relatif des quatre atomes de fluor constituant l'octaèdre situés dans le plan (xOy) : ces atomes oscillent de part et d'autre du plan équatorial. Les deux atomes de fluor axiaux conservent une agitation thermique élevée et l'on peut admettre qu'ils occupent des positions statistiques autour de l'axe z. Dans la phase monoclinique de basse température, tous les atomes de fluor occupent des positions fixes.

D'après cette évolution, les mouvements de rotation des octaèdres MF_6 semblent présenter un caractère ordre-désordre. Cette hypothèse ne peut pas être directement confirmée par l'étude Raman, car les modes de rotation des entités octaédriques MF_6 pratiquement non déformées sont inactifs. A ce sujet, il convient toutefois de remarquer que des modes mous de rotations des octaèdres n'ont jamais été mis en évidence dans les elpasolites fluorées, contrairement aux observations effectuées dans les composés chlorés ou bromés de la même famille (4.8 - 4.9).

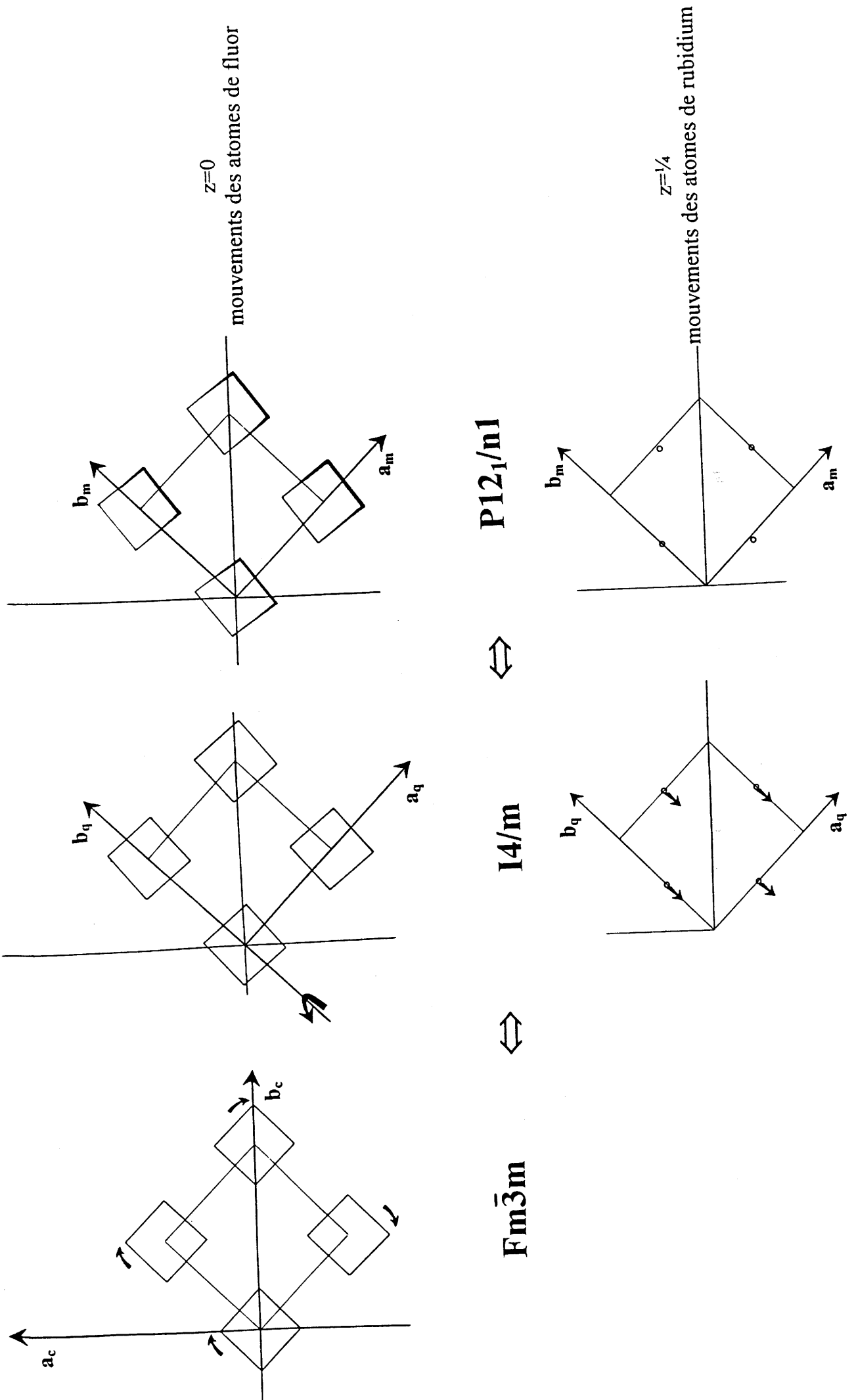


Figure IV.19 : Schématisation des mouvements atomiques au cours de la séquence de transitions de phases $P12_1/n1 \Leftrightarrow I4/m \Leftrightarrow Fm\bar{3}m$

Intéressons-nous maintenant aux mouvements des atomes de rubidium. Ceux-ci restent fixes lors de la transition du second ordre $I4/m \leftrightarrow Fm\bar{3}m$. Le déplacement atomique observé entre 300K et 150K dans le cas de Rb_2KScF_6 équivaut à une translation selon les axes x,y,z de la phase monoclinique de $\delta x \approx 0$, δy , $\delta z \approx 0$ avec $\delta y \approx 0,022\text{\AA}$. Dans la phase cubique, les atomes de rubidium ne présentent pas un facteur d'agitation thermique particulièrement élevé ($B_{Rb} = 2,3\text{\AA}^2$). Il ne semble pas qu'il existe un désordre positionnel de ces atomes. De plus, l'étude par diffusion Raman nous apporte un renseignement précieux. L'amollissement du mode de translation du rubidium situé aux environs de 40 cm^{-1} entre 93K et 173K semble indiquer qu'un processus displacif contribue au mécanisme de transition de phases (Fig. IV.17).

La disparition de ce mode au-dessus de 173K, ainsi que l'existence d'un certain désordre orientationnel des octaèdres MF_6 dans la phase quadratique laisse penser que la transition du premier ordre $P12_1/n1 \leftrightarrow I4/m$ résulterait d'un couplage entre les modes de rotation des octaèdres (selon un mécanisme ordre-désordre) et les modes de translation des atomes de rubidium (selon un mécanisme displacif). Un tel couplage est théoriquement possible, la représentation X_5^+/E_g contenant les deux types de mouvements (Tableau IV.8). Dans Rb_2KInF_6 , l'existence du mode mou est moins marquée, la raie concernée disparaissant au-dessus de 123K.

L'intervention du mode mou de symétrie X_5^+/E_g a précédemment été annoncée par R.R. Ryan et B.I. Swanson (4.10) lors de l'étude des transitions de phases dans $Cs_2LiCr(CN)_6$. La séquence de transition $P2_1/n \leftrightarrow P4/mnc \leftrightarrow Fm\bar{3}m$ ($T_{tr1} = 310\text{K}$, $T_{tr2} = 348\text{K}$) est proche de celle observée dans nos composés. Ces auteurs ont associé la transition du premier ordre à 348K à un mode de rotation antiferrodistorsif de symétrie X_2^+/A_{2g} des octaèdres $Cr(CN)_6$, et la transition du second ordre à 310K à un mode mou de translation de symétrie X_5^+/E_g des atomes de césium.

II-3- Evolution des mécanismes de transition au sein de la série

Rb₂KMF₆

Afin de mieux cerner l'évolution des mécanismes qui gouvernent les transitions de phases dans la série Rb₂KMF₆, il est intéressant d'effectuer une comparaison entre toutes les elpasolites de cette série ayant fait l'objet d'une étude par diffusion Raman. Il s'agit de Rb₂KFeF₆ et Rb₂KYF₆ étudiées antérieurement (4.7), et de Rb₂KScF₆ et Rb₂KInF₆ dont l'étude vient d'être présentée.

◆ L'étude de Rb₂KYF₆ par diffusion Raman a montré l'absence de mécanisme displacif lié au déplacement des atomes de rubidium. La transition, faiblement du premier ordre, a été attribuée à un mécanisme essentiellement ordre-désordre. Le désordre orientationnel des octaèdres YF₆ serait alors couplé à un désordre positionnel des atomes de rubidium.

◆ Rb₂KFeF₆ présente une transition fortement du premier ordre à 170K, destructive pour les monocristaux, ce qui rend difficile les mesures de diffusion. L'absence de processus ordre-désordre a toutefois pu être avancée.

◆ Rb₂KInF₆ et Rb₂KScF₆ présentent deux transitions de phases successives $P12_1/n1 \Leftrightarrow I4/m \Leftrightarrow Fm3m$, au cours desquelles les deux types de mécanismes, displacif et ordre-désordre, semblent être présents. La transition du premier ordre $P12_1/n1 \Leftrightarrow I4/m$ résulte d'un couplage entre les mouvements de rotation des octaèdres et le mode displacif de translation du rubidium de symétrie X_5^+/E_g . La transition du second ordre $I4/m \Leftrightarrow Fm3m$ met en jeu une rotation des octaèdres MF₆ selon un processus ordre-désordre.

La taille du cation trivalent gouverne donc au sein de la série Rb_2KMF_6 non seulement les températures et les séquences de transitions de phases, mais également le type de mécanisme mis en jeu, essentiellement par les atomes de rubidium.

Lorsque la taille du cation M^{3+} augmente, les dimensions du site occupé par le rubidium augmentent également. Pour des cations M^{3+} de petite taille, lorsque l'instabilité se traduit par une distance $\Delta \approx 0,24(1)\text{\AA}$ entre le cation Rb^+ et les atomes de fluor, les mouvements mis en jeu lors de la transition sont de caractère displacif. Lorsque Δ atteint des valeurs de l'ordre de $0,31(2)\text{\AA}$, comme dans Rb_2KInF_6 ou Rb_2KScF_6 , les transitions de phases mettent en jeu à la fois un phénomène displacif lié aux atomes de rubidium et un désordre des octaèdres MF_6 . Dans le cas d'un cation de grande taille tel que Y^{3+} , la structure est distordue à température ambiante. Le passage à la phase cubique de haute température fait intervenir des processus ordre-désordre concernant à la fois les atomes de rubidium et les octaèdres MF_6 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

4.1- J.H. VanVleck

Phys. Rev., 74(9), 1168 (1948)

4.2- E.R. Andrew et J. Lipofsky

Journal of Magnetic Resonance, 8, 217 (1972)

4.3- G.R. Miller et H.S. Gutowsky

J. Chem. Phys., 39(8), 1983 (1963)

4.4- D.W. Mc Call et D.C. Douglass

J. Chem. Phys., 33, 777 (1960)

4.5- N. Nakamoto

Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination Compounds,

Ed. John Wiley & Sons, New York, 153 (1978)

4.6- M. Couzi, S. Khaïroun et A. Tressaud

Phys. stat. sol., 98(a), 423 (1986)

4.7- S. Khaïroun

Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Bordeaux I (1985)

4.8- I.N. Flerov, W. Bührer, M.V. Gorev, H.U. Güdel et A.E. Usachev

J. Phys.: Condens. Matter, 2, 9019 (1990)

4.9- W. Bührer et H.U. Güdel

J. Phys. C: Solid State Phys. 20, 3809 (1987)

4.10- R.R. Ryan et B.I. Swanson

Physical Review, B13, 5320 (1976)

CONCLUSION

Les études tant structurales que spectroscopiques menées sur des composés de type elpasolite A_2BMF_6 ont fait ressortir comme caractéristique principale la présence d'octaèdres MF_6 isolés et rigides pouvant présenter des mouvements de rotation.

Ces mouvements sont à l'origine des transitions structurales et sont présents en particulier dans la phase prototype de haute température. La structure cubique ne constitue dans ce cas qu'une structure moyenne ; le "gel" des octaèdres dans une de leurs positions instantanées conduit à la variété distordue de basse température.

La transition peut s'effectuer en une ou deux étapes, suivant le composé considéré. L'étude des transitions de phases dans la série Rb_2KMF_6 présente un intérêt particulier en raison de la diversité des séquences observées en fonction du rayon ionique du cation M^{3+} .

La nature des mouvements atomiques mis en jeu au cours de la séquence de transitions monoclinique \Leftrightarrow quadratique \Leftrightarrow cubique observée dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6 a pu être précisée à partir des expériences de diffusion Raman. Le caractère displacif du mouvement translationnel des atomes de rubidium associé à la transition monoclinique \Leftrightarrow quadratique a, en particulier, pu être détecté. Ce déplacement est couplé à une rotation des octaèdres MF_6 , qui s'effectue vraisemblablement selon un processus ordre-désordre. L'hypothèse de la rigidité des octaèdres est confirmée par les études structurales

Des investigations complémentaires par diffusion inélastique ou quasi-élastique des neutrons pourraient permettre de préciser la contribution des modes "mous" aux mécanismes de transitions dans ces elpasolites fluorées.

D'autre part, il faut souligner qu'une gamme variée de compositions peut être obtenue dans la structure type elpasolite : il est possible d'effectuer des substitutions cationiques diverses tout en conservant la maille cubique. Les limites des domaines de solutions solides cubiques de formule générale $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ ont été déterminées. Les variations importantes de températures de transitions au sein de ces domaines sont probablement associées aux variations des distances cations-fluor.

Des critères autres que la taille des différents cations peuvent également influencer sur les transitions de phases. L'étude comparative des composés Rb_2KInF_6 et Tl_2KInF_6 permet en effet de mettre en évidence le rôle des polarisabilités relatives des ions Rb^+ et Tl^+ , de rayons ioniques semblables. Des séquences de transitions de phases différentes sont observées dans ces deux composés, pour lesquels une étude par RMN du ^{19}F rend compte en outre de la présence de mouvements rotationnels des octaèdres InF_6 de nature différente.

ANNEXE I

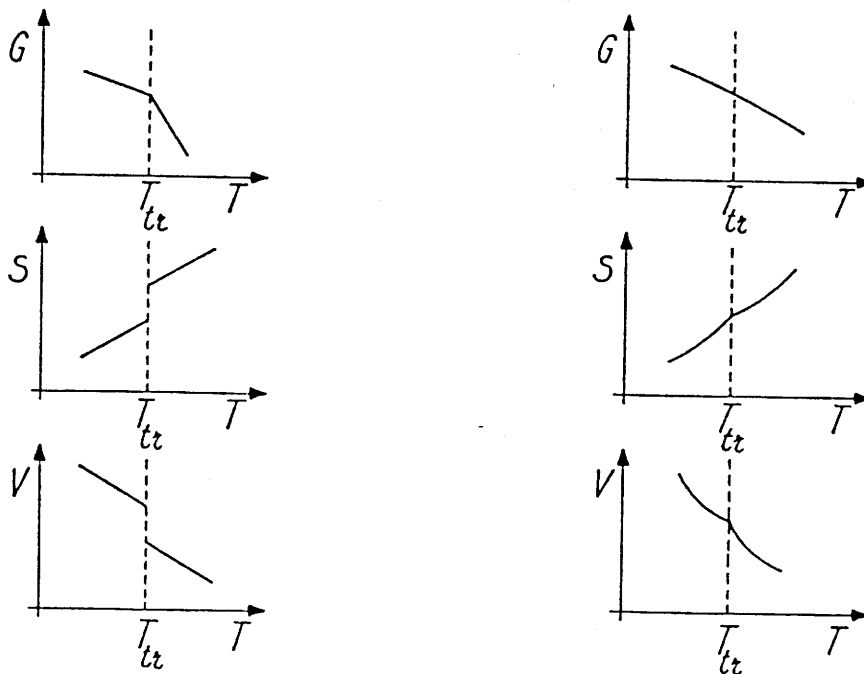
*Les transitions de phases structurales :
généralités et classifications*

AI-I- Généralités

On distingue à priori deux types de transitions : celles pour lesquelles au point dit de transition les deux phases en présence l'une de l'autre sont en équilibre, et celles pour lesquelles au même point, on passe de façon continue d'une phase à l'autre sans que celles-ci ne soient jamais en équilibre. Une première classification fut proposée en 1933 par P. Ehrenfest (1) :

Transformation du premier ordre : Il y a discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre G . On observe alors au point de transition des discontinuités dans des grandeurs physiques telles que le volume ou l'entropie (Fig AI.1a).

Transformation du second ordre : Une discontinuité apparaît pour les dérivées secondes de l'enthalpie libre, telles que la chaleur spécifique, les dérivées premières étant continues (Fig AI.1b).



Transformation du premier ordre
 G enthalpie libre
 $S = -(\delta G/\delta T)_{P,n}$

Transformation du deuxième ordre
 température de transition
 $V = (\delta G/\delta P)_{T,n}$

Figure AI.1 : Variation de l'enthalpie libre et de ses dérivées premières pour des transformations de premier et de deuxième ordre

En 1937, le physicien L.D. Landau remarqua qu' un changement de symétrie s'opérait lors d'une transition de phase du second ordre. Il introduisit la notion de paramètre d'ordre (2-3). Cette grandeur non nulle dans la phase la moins symétrique s'annule dans la phase la plus symétrique. On distingue alors à nouveau deux types de transitions :

Les transitions sans paramètre d'ordre : il est impossible de définir un paramètre d'ordre soit si les groupes de symétrie des deux phases sont identiques, soit si aucun des deux groupes n'est un sous-groupe de l'autre. Ces transitions sont toujours du premier ordre au sens d'Ehrenfest.

Les transitions avec paramètre d'ordre : les groupes de symétrie des deux phases sont alors liés par une relation de groupe à sous-groupe. Si le paramètre d'ordre est discontinu au point de transition la transition est du premier ordre, s'il est continu la transition est du second ordre.

Le modèle de Landau consiste à admettre que l'énergie libre du système, F , est une fonction analytique du paramètre d'ordre et de la température. La minimisation de cette fonction développée en série, conduit à une expression du paramètre d'ordre de la forme:

$$\eta = A \left[(T_C - T)/T_C \right]^\beta$$

T_C = température critique ; β = exposant critique

Le développement en série de $F(\eta, T)$ suppose que η soit constant en tout point du système. Les fluctuations du paramètre d'ordre au voisinage du point de transition ne sont pas prises en compte par la théorie de Landau. A partir de 1960, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des phénomènes critiques en général. Les résultats expérimentaux ont montré un fréquent désaccord entre les comportements du paramètre d'ordre et de la chaleur spécifique observés, et ceux prédits par la théorie de Landau.

En étudiant les phénomènes critiques se produisant dans des systèmes très différents (les aimants, l'hélium liquide superfluide, les alliages métalliques, les cristaux liquides...) on s'est aperçu que les grandeurs analogues suivaient les mêmes lois avec les mêmes exposants. Deux lois empiriques se sont dégagées au cours du classement des résultats accumulés par le calcul et l'expérience.

La loi d'universalité : Les exposants critiques ne dépendent essentiellement que de deux paramètres : la dimensionnalité d du système et le nombre de composantes indépendantes n du paramètre d'ordre. Toutes les autres caractéristiques du système, telles que la symétrie détaillée du réseau atomique, ne sont déterminantes que pour la valeur même de la température de transition.

La loi de similarité : Près du point critique, un changement de température est équivalent à un simple changement des échelles pour les variables physiques associées aux fluctuations géantes.

Ces deux lois ont apporté une approche simplifiée du problème des exposants critiques.

Mais ce n'est qu'en 1971 qu'une méthode proposée par K. Wilson (5) permit le calcul des exposants critiques et l'obtention d'une théorie unifiée des phénomènes critiques. Basée sur un "groupe de renormalisation", on peut se représenter plus simplement cette méthode par un changement d'échelle. Le principe est d'établir une loi de variation des paramètres caractéristiques en fonction du paramètre critique en essayant d'imaginer des états semblables par dilatation conjointe des échelles de longueur et des paramètres fondamentaux (6).

AI-II- Classifications des transitions de phases structurales

Si l'on considère le cas d'une transition de phase avec paramètre d'ordre au sens de la théorie de Landau, elle s'accompagne d'un changement de groupe de symétrie. On peut établir une classification de ces transitions de phases en fonction des éléments de symétrie qui sont modifiés par le passage de groupe à sous-groupe.

Les transitions isotranslationnelles :

Les éléments de symétrie de translation sont conservés, il y a perte de quelques éléments de symétrie de rotation, ce qui entraîne un changement de la classe cristalline.

Les transitions isoclasses :

Il y a modification des éléments de symétrie de translation. Ces transitions conservent la classe cristalline, mais entraînent une multiplication du volume de la maille élémentaire.

Les transitions mixtes :

Elles concernent l'ensemble des éléments de symétrie du groupe et s'accompagnent à la fois d'un changement de la classe cristalline et du volume de la maille élémentaire.

Certains termes de vocabulaire plus couramment utilisés pour caractériser les transitions de phases structurales peuvent être redéfinis en fonction de cette classification générale (Fig. A1.2).

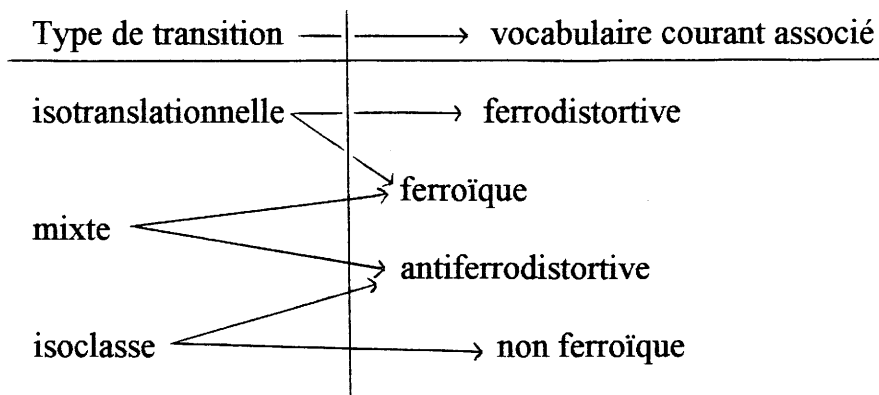


Figure A1.2 : Définition du vocabulaire couramment utilisé pour la dénomination des transitions de phases

Selon le type de mécanisme mis en jeu au cours de la transition, on distingue également :

Les transitions displacives :

Le mécanisme correspond à de faibles déplacements des positions atomiques et fait intervenir les vibrations du réseau. L'énergie d'une vibration du réseau est quantifiée, le quantum d'énergie étant le phonon. Le phonon est associé à une onde de vibration purement mécanique qui se propage dans le cristal avec une longueur d'onde λ telle que $|K| = 2\pi / \lambda$; K étant le vecteur d'onde. L'énergie d'un mode élastique de vibration de pulsation ω est :

$$E = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega$$

lorsque le mode est occupé par n phonons.

Un mode de fréquence angulaire ω voisine de zéro est appelé mode mou. Le cristal est alors instable : il n'existe pas de force de rappel pour un atome vibrant autour d'une position d'équilibre, d'où déplacement de l'atome.

Les transitions ordre-désordre :

Le mécanisme correspond au passage d'une distribution aléatoire de certains atomes dans des sites énergétiquement équivalents (phase I) vers une distribution ordonnée (phase II). Le désordre de la phase I peut être aussi bien de nature positionnelle que de nature orientationnelle

AI-III- Généralités sur les matériaux ferroélastiques

Par définition, un matériau est dit ferroélastique lorsqu'il possède deux ou plusieurs états d'orientation stable en l'absence de force extérieure appliquée. L'application d'une contrainte mécanique extérieure entraîne le passage réversible de l'un à l'autre de ces états (Fig. AI.3).

La notion de ferroélasticité a été introduite pour la première fois par K.Aizu (7). Cet auteur a défini les états ferroélastiques par rapport à un état non ferroélastique appelé prototype ou paraélastique, comportant plus d'éléments de symétrie. Une transition de phases ferroélastique implique donc un changement de système cristallin. Le paramètre d'ordre peut être associé à une composante du tenseur des déformations.

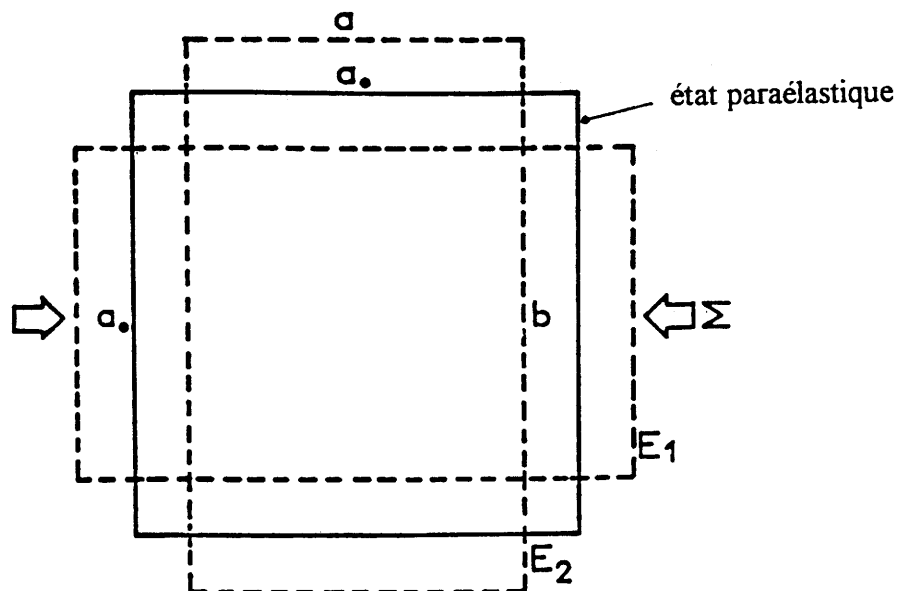


Figure AI.3 : Schéma de principe de la ferroélasticité. Le passage de l'état déformé E_1 à l'état équivalent E_2 est réalisé au moyen de la contrainte Σ

Au-dessous d'une certaine température limite T_c , appelée température de Curie, les matériaux ferroélastiques possèdent une déformation spontanée e_s à contrainte nulle, liée à l'existence d'un cycle d'hystérésis déformation-contrainte. Au-dessus de la température de Curie la déformation spontanée disparaît : le matériau devient paraélastique.

Seules deux applications de la ferroélasticité ont été envisagées. La possibilité de réorienter l'ellipsoïde des indices lors du passage d'un état ferroélastique à l'autre par application d'une contrainte mécanique peut présenter un intérêt pour la réalisation de mémoires ou de portes optiques (8). Il s'avère toutefois plus intéressant d'obtenir ce même effet par application d'un champ électrique. Les matériaux présentant un couplage ferroélastique-ferroélectrique se prêtent par conséquent mieux à ces applications.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L' ANNEXE I

- 1- R.Ehrenfest
Proc.Roy.Acad. Amsterdam, 36, 153 (1933)
- 2- L.D.Landau
Phys.Z.Sowjet, 11, 26 (1937)
- 3- L.D.Landau et E.Licfchitz
Physique Statistique, trad.A.Sokova, Ed. Mir Moscou (1967)
- 4- M.E.Fisher
J.Appl.Phys., 38, 981 (1967)
- 5- K.G.Wilson
Phys.Rev., B4, 3174 (1971)
- 6- P.G. de Gennes
La Recherche, 5, 1022 (1974)
- 7- K.Aizu
J.Phys.Soc.Japan, 28(3), 706 (1970)
- 8- J.C.Toledano
Annales de Télécommunications, 29, 249 (1974)

ANNEXE II

Spectroscopies RMN, RPE et Raman

AII-I- Résonance magnétique nucléaire (1-2)

Un noyau de spin I non nul possède un moment magnétique nucléaire $\mu_n = g_n \beta_n I$; g_n : facteur g nucléaire ; β_n : magnéton nucléaire. Un champ magnétique H va interagir avec le moment magnétique nucléaire en levant la dégénérescence des $(2I+1)$ niveaux d'énergies : c'est l'effet Zeeman nucléaire.

Le noyau ^{19}F possédant un spin $I = 1/2$, on obtient deux niveaux dont l'énergie dépend du champ appliqué (Fig.AII.1).

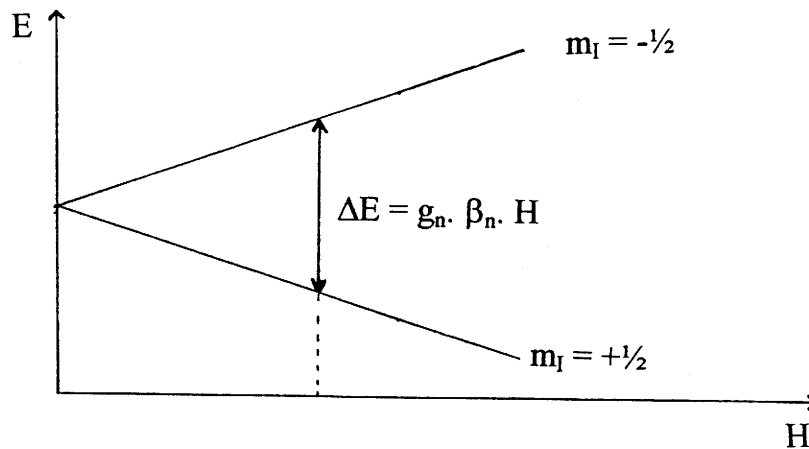


Figure AII.1 : Effet Zeeman nucléaire

Une transition RMN pourra être effectuée avec un rayonnement $h\nu = g_n \beta_n H$. Le champ de 4,7 Tesla délivré par le cryoaimant implique une fréquence de résonance de 188,310 MHz pour un noyau ^{19}F isolé.

En réalité, nous devons tenir compte, outre l'interaction Zeeman :

- ◆ De l'interaction dipolaire entre noyaux qui, bien qu'environ 1000 fois plus faible que l'interaction Zeeman, intervient pour une part importante dans la largeur de raie.

♦ De l'interaction magnétique entre le noyau étudié et son environnement électronique, qui influe sur le déplacement chimique de la raie de résonance.

L'élargissement du signal lié aux interactions dipolaires est traduit par le second moment expérimental :

$$M_2 = \int_0^\infty (H - H_{\text{moy}})^2 f(H) dH$$

$f(H)$ représente le profil de raie normalisé en fonction du champ

$H_{\text{moy}} = M_1 = \int_0^\infty H f(H) dH$ correspond à la position du champ magnétique moyen

Van Vleck proposa en 1948 (3) une formule permettant le calcul de M_2 à partir des positions atomiques au sein d'un réseau cristallin rigide contenant N noyaux résonnants identiques de spin I par cellule élémentaire :

$$M_2 = 3/4 g_n^2 \beta_n^2 I(I+1) 1/N \sum_{j,k} (1-3\cos^2\theta_{j,k})^2 r_{j,k}^{-6}$$

Lorsque des mouvements atomiques se produisent, certaines interactions dipolaires s'annulent par effet de moyenne. L'expression du second moment réduit pour un échantillon polycristallin au sein duquel des octaèdres fluorés sont en rotation autour d'un axe Δ est de la forme :

$$M_2 = [3/4 \gamma_F^2 \hbar^2 1/2 (1/2 + 1) 1/6 \sum_{i,j} (1-3\cos^2\theta_{ij})^2 r_{ij}^{-6}] +$$

$$[1/3 \hbar^2 1/6 \sum_{i,k} \gamma_I^2 I(I+1) (1-3\cos^2\theta_{ik})^2 r_{ik}^{-6}]$$

r_{ij} : distance internucléaire entre un fluor pris pour origine et un autre fluor

r_{ik} : distance internucléaire entre le fluor origine et un noyau différent

θ_{ij} : angle entre l'axe de rotation Δ et le vecteur internucléaire r_{ij}

AII-II- Résonance paramagnétique électronique (4)

Un électron libre possède un spin S auquel est associé un moment magnétique $\mu_e = -g_e \beta_e S$, g_e : rapport gyromagnétique ; β_e : magnéton de Bohr. Placé dans un champ magnétique H , cet électron subit une interaction : le champ magnétique lève la dégénérescence de spin. On obtient deux niveaux dont l'énergie dépend de H : c'est l'effet Zeeman électronique (Fig.AII.2).

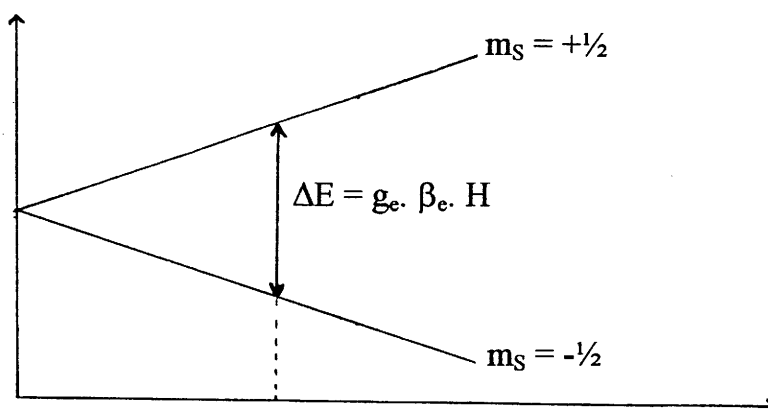


Figure AII.2 : Effet Zeeman électronique

La résonance paramagnétique électronique consiste à induire des transitions entre ces niveaux à l'aide d'un rayonnement $h\nu = g_e \beta_e H$.

En réalité, l'interaction ne se fait pas avec des électrons libres, mais avec des électrons appartenant à des ions placés dans un environnement de symétrie donnée. Par conséquent, $h\nu = g \beta_e H$, avec $g \neq g_e$. On définit ainsi le facteur « g » de l'ion considéré dans un environnement donné. g est un tenseur d'ordre 3, diagonalisable dans un système d'axes x,y,z :

$$g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$$

La description d'un ion dans un environnement donné est rendue possible grâce aux valeurs du tenseur g et aux paramètres de champ cristallin par l'intermédiaire de la RPE. Ces valeurs sont reliées à l'hamiltonien qui décrit le spectre et qui est de la forme :

$$\mathbf{H} = g\beta\mathbf{H}\mathbf{S} + D[S_Z^2 - 1/3S(S+1)] + E[S_X^2 - S_Y^2]$$

Le premier terme correspond à l'effet Zeeman, le deuxième et le troisième mesurent les écarts à la symétrie cubique (D pour une symétrie axiale et E pour une symétrie plus basse). Les valeurs de D et E sont *l'éclatement en champ nul* qui, avec le tenseur g , reflètent absolument la symétrie du site occupé et l'intensité du potentiel du champ cristallin local.

Elles sont extrêmement sensibles à toute modification d'environnement lors d'une transition de phases. Ces paramètres sont directement déductibles d'une étude sur cristal et bien souvent sur échantillons pulvérulents (5). Les ions dont les états fondamentaux de spin sont de haute multiplicité sont des sondes RPE performantes pour l'étude des transitions de phases. En effet, même si les valeurs du tenseur g sont quasiment isotropes pour des ions tels que Cr^{3+} et Fe^{3+} , une mesure directe de l'éclatement en champ nul peut être effectuée sur un spectre de poudre.

Ces paramètres de champ cristallin varient bien entendu avec la température et, lors d'une transition de phases, subissent une évolution drastique quant à leurs valeurs ou deviennent nuls en symétrie cubique (exceptés les termes dits de champ cubique qui interviennent dans le cas de Fe^{3+}).

AII-III- Diffusion Raman

Dans une expérience de diffusion Raman, l'énergie des photons incidents $h\nu_i$ située dans le visible est supérieure à celle des vibrations cristallines et généralement inférieure à celle des premiers niveaux électroniques excités. Il n'y a donc pas absorption, mais diffusion du rayonnement dans toutes les directions de l'espace. La diffusion Rayleigh s'effectue sans changement de fréquence, elle correspond au retour du système à l'état initial. Lorsque le système ne revient pas à son état de vibration initial, la lumière est diffusée avec changement de fréquence : c'est la diffusion Raman (Fig.AII.3). La différence d'énergie entre le rayonnement initial et le rayonnement diffusé est en rapport avec les niveaux quantifiés de vibration.

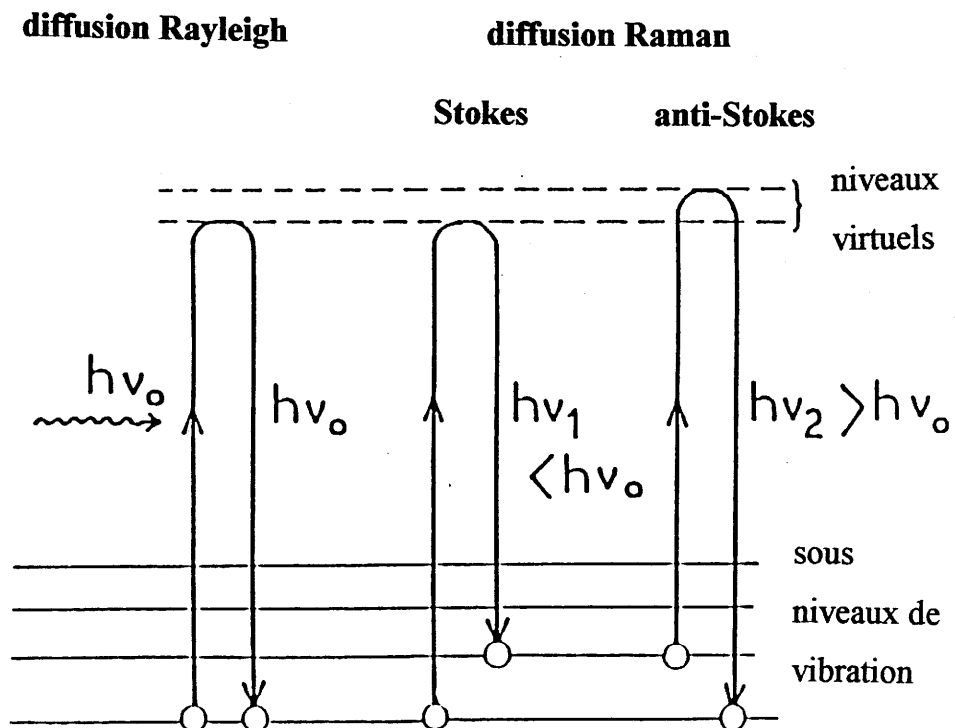


Figure AII.3 : Diffusion Rayleigh et diffusion Raman

Origine de la diffusion de la lumière

Un rayonnement incident monochromatique $E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ crée un dipôle induit

$$P = \alpha E$$

dans le cristal, par l'intermédiaire du tenseur de polarisabilité α . Au sein du cristal, des atomes ou des groupements d'atomes exécutent des mouvements de vibration. Soit $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t)$ la coordonnée normale de l'un des modes de vibration. Le tenseur α varie avec les coordonnées normales de vibration Q et pourra s'écrire dans l'hypothèse harmonique :

$$\alpha = \alpha_0 + (\delta\alpha/\delta Q)_{Q=0} Q$$

Le moment dipolaire induit P est donc lui aussi fonction de la coordonnée de vibration Q :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + (\delta\alpha/\delta Q)_{Q=0} Q E_0 [\cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t)]$$

Or, $\cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t) = 1/2 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t]$; par conséquent, le dipôle oscillant induit par une excitation monochromatique réémet un rayonnement polychromatique selon :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + 1/2 (\delta\alpha/\delta Q)_{Q=0} Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t]$$

On voit donc que pour un mode normal de vibration de fréquence ν , le dipôle induit donne naissance à trois fréquences différentes :

ν_0 , la fréquence de l'excitation : c'est le phénomène de diffusion Rayleigh

$\nu_0 + \nu$ et $\nu_0 - \nu$, la fréquence de l'excitation \pm la fréquence de vibration de l'oscillateur : c'est le phénomène de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.

On peut remarquer que le terme correspondant à la diffusion Raman sera nul si $(\delta\alpha/\delta Q)_{Q=0} = 0$. Pour qu'un mode de vibration soit actif en spectroscopie Raman, il faut donc qu'il induise une variation de la polarisabilité du cristal. On définit par conséquent un tenseur Raman de la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

où les α_{ij} représentent en fait les quantités $(\delta\alpha_{ij}/\delta Q)$.

Géométrie de diffusion

Au cours de notre étude, les cristaux étant transparents dans le visible, nous avons toujours utilisé une géométrie de diffusion à 90° . Les échantillons sont taillés sous forme de parallélépipèdes dont les faces sont perpendiculaires aux axes cristallographiques de la phase cubique. Soient X, Y et Z ces trois directions.

Orientons le cristal de manière à ce que, par exemple, Z corresponde à la direction d'observation de la lumière diffusée et X à celle de la lumière incidente (Fig.AII.4). Si le faisceau incident est polarisé verticalement, parallèlement à Y et le faisceau diffusé analysé parallèlement à Y également, nous noterons cette configuration X(YY)Z. Elle permet d'observer la composante α_{yy} des tenseurs Raman, qui dans le cas d'une symétrie O_h est associée à des modes de vibration A_{1g} et E_g .

En jouant ainsi sur le positionnement du cristal et les polarisations des faisceaux incidents et diffusés, nous pouvons observer les différentes composantes du tenseur Raman. La configuration X(YX)Y nous permettra en

particulier d'observer la composante non diagonale α_{yx} associée en symétrie O_h au mode de vibration F_{2g} .

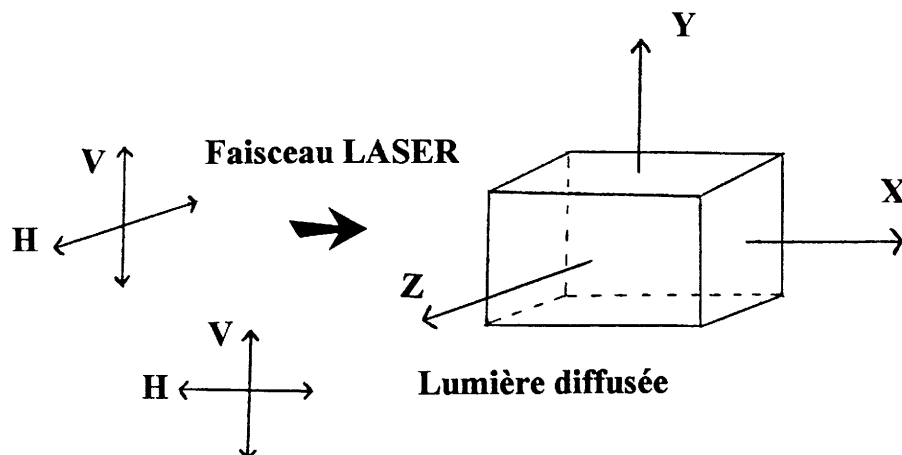


Figure AII.4 : Positionnement du cristal

AII-IV- Apport des spectroscopies RMN, RPE et Raman à l'étude des transitions de phases

Au cours de ce travail, nous avons fait appel aux spectroscopies RMN, RPE et Raman qui viennent d'être succinctement décrites. Toutes trois reposent sur la même théorie : un rayonnement électromagnétique induit des transitions entre des niveaux d'énergie de la matière. En fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, des niveaux d'énergie très variés peuvent être explorés. L'apport de chacune de ces techniques à notre étude, en fonction du domaine spectral concerné et des phénomènes mis en jeu, est résumé dans le tableau AII.1.

Spectroscopie	Domaine spectral	Longueur d'onde λ	Energie	Phénomène	Apport à l'étude des transitions de phases dans les composés A_2BMF_6
RMN	radiofréquence	$\approx 3\text{m}$	10^{-7} eV	Effet Zeeman nucléaire	RMN du noyau ^{19}F : mise en évidence des mouvements des atomes de fluor à partir de l'évolution thermique du second moment
RPE	hyperfréquence	$\approx 1\text{cm}$	10^{-4} eV	Effet Zeeman électronique	Symétrie du site occupé par les cations M^{3+} : détection des transitions structurales
Diffusion Raman	infra-rouge	$\approx 50\text{ à }2,5\ \mu\text{m}$	10^{-1} eV	vibrations du réseau	Attribution des mouvements de vibration des groupements $(MF_6)^{3-}$ et des cations A^+ : interprétation qualitative de la dynamique cristalline au cours des transitions de phases

Tableau AII.1 : Apport des spectroscopies RMN, RPE et Raman à l'étude des transitions de phases

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'ANNEXE II

1- A.Abragam

The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press
(Clarendon) (1961)

2- G.Villeneuve

Nuclear Magnetic Resonance of Fluorides, in Inorganic Solid
Fluorides, P.Hagenmüller Ed., Academic Press, 493 (1985)

3- J.H.Van Vleck

Phys. Rev., 74(9), 1168-1183 (1948)

4- A.Abragam et B.Bleaney

Résonance Paramagnétique électronique des ions de transition
(Traduction française), PUF et INSTM (1971)

5- J.F.Owens C.P.Poole et H.A.Farach

Magnetic Resonance of Phase Transitions, Ed. Academic. Press,
NY, 291 (1979)

LEGENDES DES FIGURES**CHAPITRE I**

Figure I.1 : Bloc cristallin de Rb_2KInF_6 (a) obtenu par la méthode de Bridgman dans un creuset de platine rhodié à 10% (b)

Figure I.2 : Schéma de principe de l'ensemble de croissance cristalline

Figure I.3 : Représentation de la cellule spéciale pour produits hygroscopiques

Figure I.4 : Schéma du diffractomètre pour poudres à haute résolution (Type 3T.2)

CHAPITRE II

Figure II.1 : Structure de type elpasolite A_2BMF_6

Figure II.2 : Diagramme de phases du système $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-K}_3\text{AlF}_6$

Figure II.3 : Diagramme de phases du système $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{-Rb}_3\text{AlF}_6$

Figure II.4 : Vues en coupe et diffractogrammes de rayons X du bloc de croissance cristalline de K_2NaAlF_6 obtenu par la méthode de Bridgman

Figure II.5 : Schématisation de la délocalisation des atomes de fluor dans Rb_2KInF_6

Figure II.6 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6

Figure II.7 : Schématisation des positions atomiques du fluor au sein de l'octaèdre ScF_6 dans les trois variétés allotropiques de Rb_2KScF_6

Figure II.8 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb_2KScF_6 à 300K et 240K

Figure II.9 : Relation entre les mailles cubique et quadratique de Rb_2KScF_6

Figure II.11 : Environnement de l'ion Rb^+ dans Rb_2KScF_6 à 150K

Figure II.12 : Schématisation de la position moyenne et des positions instantanées d'un octaèdre ScF_6 dans la variété cubique de Rb_2KScF_6

Figure II.13 : Schématisation de la position moyenne et des positions instantanées d'un octaèdre ScF_6 dans la variété quadratique de Rb_2KScF_6

Figure II.14 : Projection selon l'axe b de la structure cristalline de la cryolite (a/) et de Rb_2KYF_6 (b/) à température ambiante

Figure II.15 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Rb_2KYF_6 à température ambiante

Figure II.16 : Diffractogrammes expérimentaux et calculés de Tl_2KInF_6 à température ambiante

Figure II.17 : Spectres de diffraction X dans le système $\text{Rb}_3\text{InF}_6 - \text{K}_3\text{InF}_6$

Figure II.18 : Spectres de diffraction X dans le système $\text{Tl}_3\text{InF}_6 - \text{K}_3\text{InF}_6$

Figure II.19 : Variation des paramètres de maille au sein des domaines de solutions solides $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

CHAPITRE III

Figure III.1 : Variation des températures de transition en fonction du rayon ionique de M^{3+} dans la série Rb_2KMF_6

Figure III.2 : Variation de dT_{tr}/dP en fonction du rayon ionique de M^{3+} dans la série Rb_2KMF_6

Figure III.3 : Variation thermique de la chaleur spécifique dans Rb_2KInF_6

Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X de Rb_2KInF_6 , Tl_2KInF_6 et $\text{Tl}_2\text{AgInF}_6$

Figure III.4 : Spectres RPE de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$ à 300K et 4,7K ($\nu=9,46\text{GHz}$)

Figure III.5 : Evolution thermique de la largeur de raie de résonance de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$

Figure III.6 : Spectres RPE de $\text{Tl}_2\text{KInF}_6:\text{Fe}^{3+}$ en fonction de la température ($\nu=9,46\text{GHz}$)

Figure III.7 : Variation thermique de la densité optique d'un cristal de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$

Figure III.8 : Levée de dégénérescence des termes spectroscopiques d'un ion d^3 en site octaédrique par le champ cristallin

Figure III.9 : Spectres d'émission à 10K de $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$

Figure III.10 : Diffractogrammes de rayons X à 80K des composés $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($x=-0,25 ; 0 ; 0,25$)

Figure III.11 : Evolution thermique de la raie d'indexation (224) dans la variété cubique des composés $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($x=-0,25 ; 0 ; 0,25$)

CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Raie de résonance du noyau ^{19}F dans K_2NaAlF_6 à 293K (a) et représentation schématique de la raie de résonance d'un noyau possédant un déplacement chimique anisotrope σ de symétrie axiale (b)

Figure IV.2 : Environnement d'un atome de fluor dans K_2NaAlF_6

Figure IV.3 : Spectres RMN du ^{19}F pour un monocristal de K_2NaAlF_6 à 293K selon l'orientation par rapport au champ magnétique

Figure IV.4 : Variation thermique des spectres RMN du ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Rb_2KInF_6

Figure IV.5 : Variation thermique du second moment expérimental du ^{19}F dans Rb_2KInF_6

Figure IV.6 : Variation thermique des spectres RMN du ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Rb_2KYF_6

Figure IV.7 : Variation thermique du second moment expérimental du ^{19}F dans Rb_2KYF_6

Figure IV.8 : Axes de rotation C_2 , C_3 et C_4 d'un octaèdre MF_6

Figure IV.9 : Variation thermique des spectres RMN du ^{19}F dans un échantillon pulvérulent de Tl_2KInF_6

Figure IV.10 : Variation thermique du second moment expérimental du ^{19}F dans Tl_2KInF_6

Figure IV.11 : Modes normaux de vibration d'un édifice MX_6

Figure IV.12 : Spectre Raman d'un monocristal de Rb_2KInF_6 à température ambiante

Figure IV.13 : Spectre Raman d'un monocristal de Rb_2KScF_6 à température ambiante

Figure IV.14 : Spectres Raman d'un monocristal de Rb_2KInF_6 à différentes températures

Figure IV.15 : Spectres Raman d'un monocristal de Rb_2KScF_6 à différentes températures

Figure IV.16 : Evolution thermique de la position en fréquence des raies Raman dans Rb_2KInF_6

Figure IV.17 : Evolution thermique de la position en fréquence des raies Raman dans Rb_2KScF_6

Figure IV.18 : Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans les phases $P12_1/n1$, $I4/m$ et $Fm3m$

Figure IV.19 : Schématisation des mouvements atomiques au cours de la séquence de transitions de phases $P12_1/n1 \leftrightarrow I4/m \leftrightarrow Fm3m$

ANNEXE I

Figure AI.1 : Variation de l'enthalpie libre et de ses dérivées premières pour des transformations de premier et de deuxième ordre

Figure AI.2 : Définition du vocabulaire couramment utilisé pour la dénomination des transitions de phases

Figure AI.3 : Schéma de principe de la ferroélasticité. Le passage de l'état déformé E1 à l'état équivalent E2 est réalisé au moyen de la contrainte Σ

ANNEXE II

Figure AII.1 : Effet Zeeman nucléaire

Figure AII.2 : Effet Zeeman électronique

Figure AII.3 : Diffusion Rayleigh et diffusion Raman

Figure AII.4 : Positionnement du cristal

LEGENDES DES TABLEAUX**CHAPITRE I**

Tableau I.1 : Définition des paramètres ajustables et des facteurs de véracité utilisés au cours de l'affinement

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Affinement structural sur poudre de K_2NaAlF_6 : Paramètres de maille, facteur de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

Tableau II.2 : Principales distances interatomiques dans K_2NaAlF_6 comparées à la somme des rayons ioniques

Tableau II.3 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille et facteurs de reliabilité obtenus à l'issue de l'affinement Rietveld des phases Rb_2KMF_6 (M=Ga,In)

Tableau II.4 : Positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb_2KGaF_6 et Rb_2KInF_6

Tableau II.5 : Paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes dans Rb_2KInF_6

Tableau II.6 : Principales distances interatomiques dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KGaF_6

Tableau II.7 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes dans Rb_2KScF_6 à 300K

Tableau II.8 : Principales distances interatomiques dans Rb_2KScF_6 à 300K (F en position 96j (x,0,z))

Tableau II.9 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb_2KScF_6 à 240K

Tableau II.10 : Principales distances interatomiques dans Rb_2KScF_6 à 240K

Tableau II.11 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb_2KScF_6 à 150K

Tableau II.12 : Principales distances interatomiques et valeurs angulaires de l'octaèdre ScF_6 dans Rb_2KScF_6 à 150K

Tableau II.13 : Données structurales du composé Rb_2KScF_6 à 300K dans la phase cubique (octaèdres ScF_6 rigides)

Tableau II.14 : Données structurales du composé Rb_2KScF_6 à 240K dans la phase quadratique (octaèdres ScF_6 rigides)

Tableau II.15 : Données structurales du composé Rb_2KScF_6 à 150K dans la phase monoclinique (octaèdres ScF_6 rigides)

Tableau II.16 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Rb_2KYF_6 à température ambiante

Tableau II.17 : Principales distances interatomiques dans Rb_2KYF_6

Tableau II.18 : Données structurales du composés Rb_2KYF_6 à température ambiante (octaèdres YF_6 rigides)

Tableau II.19 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour Tl_2KInF_6 à température ambiante

Tableau II.20 : Principales distances interatomiques et somme des rayons ioniques dans Tl_2KInF_6

Tableau II.21 : Conditions d'acquisition, paramètres de maille, facteurs de reliabilité, positions atomiques affinées et facteurs d'agitation thermique isotropes pour $\text{Rb}_{1,60}\text{K}_{1,40}\text{InF}_6$ et $\text{Rb}_{2,40}\text{K}_{0,60}\text{InF}_6$

Tableau II.22 : Facteurs d'agitation thermique isotropes des composés $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

Tableau II.23 : Principales distances interatomiques et somme des rayons ioniques dans les composés $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

Tableau II.24 : Caractéristiques cristallographiques et conditions d'enregistrement des données du cristal $\text{Tl}_{2,2}\text{K}_{0,8}\text{InF}_6$

Tableau II.25 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes de $\text{Tl}_{2,2}\text{K}_{0,8}\text{InF}_6$

Tableau II.26 : Principales distances interatomiques et somme des rayons ioniques dans les composés $\text{Tl}_{2,2}\text{K}_{0,8}\text{InF}_6$

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Transitions de phases structurales dans quelques composés de structure type elpasolite

Tableau III.2 : Températures et entropies de transitions de phases dans la série Rb_2KMF_6

Tableau III.3 : Valeur de dT_{tr}/dP dans plusieurs composés de type perovskite et mode du phonon responsable de la transition

Tableau III.4 : Influence de la pression sur les températures de transition de quelques elpasolites chlorées ou bromées

Tableau III.5 : Influence de la pression sur les températures de transitions dans la série Rb_2KMF_6

Tableau III.6 : Position expérimentale et attribution des pics vibrationnels de la figure III.9

Tableau III.7 : Variation ΔR de la distance Cr-F dans $\text{Rb}_2\text{KGaF}_6:\text{Cr}^{3+}$ et $\text{Rb}_2\text{KInF}_6:\text{Cr}^{3+}$

Tableau III.8 : Températures de transitions de phases dans les composés $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ et $\text{Tl}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$

Tableau III.9 : Facteur de Goldschmidt, températures de transition et écart entre la somme des rayons ioniques et les distances interatomiques dans $\text{Rb}_{2+x}\text{K}_{1-x}\text{InF}_6$ ($x=-0,4$; 0 ; $0,4$)

Tableau III.10 : Facteur de Goldschmidt, températures de transition et écart entre la somme des rayons ioniques et les distances interatomiques dans $Tl_{2+x}K_{1-x}InF_6$ ($x=-0,2; 0; 0,2$)

CHAPITRE IV

Tableau IV.1 : Principales distances interatomiques dans $K_2 NaAlF_6$ entre un atome de fluor et ses plus proches voisins

Tableau IV.2 : Principales distances interatomiques entre les atomes de fluor F1 F2 et F3 et leurs plus proches voisins dans Rb_2KYF_6 à température ambiante

Tableau IV.3 : Valeurs expérimentales et calculées (hypothèse d'une rotation axiale) du ^{19}F dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6

Tableau IV.4 : Températures de transitions de phases et principales étapes de l'évolution thermique du signal RMN du ^{19}F dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KYF_6

Tableau IV.5 : Valeurs expérimentales et calculées de la raie de résonance du ^{19}F dans Tl_2KInF_6 à 240K et 383K

Tableau IV.6 : Composition des vibrations de centre de zone de la maille Fm3m des composés Rb_2KMF_6 . R_{MF_6} et T_{MF_6} correspondent respectivement aux vibration set translations des octaèdres, T_{Rb} et T_K aux translations des cations Rb^+ et K^+

Tableau IV.7 : Séquences de transitions de phases dans Rb_2KInF_6 et Rb_2KScF_6

Tableau IV.8 : Composition des vibrations de la maille Fm3m des composés Rb_2KMF_6 au point X de bord de zone $(0,0,2\pi/a_0)$ de symétrie D_{4h}

ANNEXE II

Tableau AII.1 : Apport des spectroscopies RMN, RPE et Raman à l'étude des transitions de phases