



**HAL**  
open science

## Caractérisation du palladium (+III) dans quelques phases fluorées

Slimane Khaïroun

► **To cite this version:**

Slimane Khaïroun. Caractérisation du palladium (+III) dans quelques phases fluorées : Étude des transitions de phases dans la structure elpasolite. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1985. Français. NNT : 1985BOR10574 . tel-00203024

**HAL Id: tel-00203024**

**<https://theses.hal.science/tel-00203024>**

Submitted on 8 Jan 2008

**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.

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR D'ÉTAT ÈS SCIENCES

PAR

**Slimane KHAÏROUN**

---

**CARACTÉRISATION DU PALLADIUM (+III) DANS QUELQUES PHASES FLUORÉES.  
ÉTUDE DES TRANSITIONS DE PHASES DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE.**

---

*Soutenue le 27 septembre 1985, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER .....	}	<i>Président.</i>
J.P. CHAMINADE .....		
M. COUZI .....	}	<i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU .....		
G. FERÉY .....		
J. GRANNEC .....		
A. TRESSAUD .....		

---

*A mes parents*

*A mon oncle Mohamed*

*A mes frères et soeurs*

*Témoignage de ma profonde affection*

*A mes amis,*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*A Monsieur le Professeur HAGENMULLER*

*Hommage de ma profonde et respectueuse reconnaissance*

*A Monsieur Alain TRESSAUD*

*Témoignage de ma sincère amitié*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de Bordeaux I, dirigé par Monsieur le Professeur HAGENMULLER. Nous lui exprimons notre profonde reconnaissance pour nous avoir accueilli et pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.*

*Monsieur le Professeur FEREY de l'Université du Maine, a bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail. Nous le prions d'agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.*

*Monsieur le Professeur ETOURNEAU, de l'Université de Bordeaux I, nous a fait l'honneur de participer à notre jury de thèse, nous le remercions bien sincèrement.*

*Monsieur le Professeur GRANNEC de l'Université de Bordeaux I, nous a fait profiter de sa grande compétence dans la chimie du fluor et nous a toujours entouré d'une amicale sollicitude ; nous lui exprimons toute notre reconnaissance.*

*Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur COUZI, Maître de recherche au CNRS, pour la contribution précieuse qu'il a apportée à la réalisation des études par spectroscopie Raman.*

*Nos remerciements les plus vifs vont aussi à Monsieur CHAMINADE, Ingénieur au CNRS, pour la synthèse des monocristaux et sa participation à notre commission d'examen.*

*Il nous est difficile d'exprimer en peu de mots tout ce que nous devons à Monsieur TRESSAUD, Maître de Recherche au CNRS, qui a dirigé nos recherches avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité. Ses conseils quotidiens et ses qualités humaines ont été pour nous une aide précieuse tout au long de ce travail. Nous tenons à l'assurer de notre sincère amitié.*

*Nous tenons à remercier également : Monsieur le Professeur DEMAZEAU, pour sa collaboration dans le domaine des hautes pressions, Monsieur DANCE, chargé de recherche au CNRS, pour sa contribution à l'étude RPE, Monsieur TOUHARA de l'Université de KYOTO, pour sa contribution pour l'étude par spectroscopie de photoélectrons et Monsieur le Professeur TRAN de l'Université de LYON I, pour nous avoir accueilli dans son laboratoire avec bienveillance.*

Notre reconnaissance s'adresse également à Monsieur RABARDEL, dont l'aide constante nous a été précieuse.

Nous tenons à remercier également tous les chercheurs et techniciens du laboratoire pour l'esprit de coopération dont ils ont toujours fait preuve et en particulier MM. LOZANO, CAZORIA, PLANTE, TRUT, VILLOT, LESTIENNE, et DUPEYRON.

Nous tenons à remercier également tous les membres de notre équipe et en particulier M. LAGASSIE, dont l'aide amicale nous a été particulièrement utile.

Que ceux qui ont contribué à la mise en forme de ce mémoire, notamment Mme ARTAL et Melle HEMERY en soient remerciés.

CARACTERISATION DU PALLADIUM (+III) DANS  
QUELQUES PHASES FLUOREES. ETUDE DES TRANSITIONS DE  
PHASES DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE

# S O M M A I R E

-----

	page
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
 <u>CHAPITRE I</u> : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	 4
I - 1 - METHODES DE PREPARATION .....	5
I-1-1- Fluorures de départ .....	5
I-1-2- Techniques d'élaboration des matériaux étudiés .....	5
I-1-3- Techniques de croissance cristalline .....	7
 I - 2 - METHODES D'ANALYSES PHYSIQUES .....	 8
I-2-1- Analyse radiocristallographique .....	8
I-2-2- Détermination des températures de transi- tion et mesure des masses spécifiques .....	9
I-2-3- Diffraction X à haute température .....	9
I-2-4- Diffraction X à basse température .....	10
I-2-5- Résonance paramagnétique électronique .....	10
I-2-6- Mesures magnétiques .....	10
I-2-7- Spectroscopie de photoélectrons XPS .....	11
I-2-8- Spectroscopie Raman .....	12
I-2-9- Mesures de capacité calorifique .....	12
 <u>CHAPITRE II</u> : MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DU PALLADIUM (+III) DANS QUELQUES PHASES FLUOREES .....	   14
II - 1 - ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE .....	15
II-1-1- NaPdF <sub>4</sub> .....	15
II-1-2- Phases de type elpasolite A <sub>2</sub> BPdF <sub>6</sub> (A, B = élément alcalin) .....	16
II-1-3- Phases de formule A <sub>3</sub> PdF <sub>6</sub> (A=Na,K,Rb,Cs) ...	21
 II - 2 - ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE .....	  23
II-2-1- Généralités sur la configuration électronique d <sup>7</sup> .....	23
II-2-2- Caractérisation de la configuration électronique de Pd(+III) par RPE .....	24

II-2-3-	Discussion .....	25
II - 3 -	ETUDE MAGNETIQUE .....	28
II-3-1-	Généralités .....	28
II-3-2-	Résultats expérimentaux .....	29
II-3-3-	Discussion .....	30
II - 4 -	ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS) DE QUELQUES COMPOSES FLUORES DU PALLADIUM .....	31
II-4-1-	But et domaine d'application de l'XPS ....	31
II-4-2-	Résultats relatifs aux composés fluorés du palladium .....	32
II-4-3-	Discussion .....	38
 <u>CHAPITRE III</u> : ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES ELPASOLITES $Rb_2KFeF_6$ ET $Rb_2KYF_6$ .....		
III - 1 -	GENERALITES SUR LES TRANSITIONS DE PHASE DANS LA STRUCTURE ELPASOLITE .....	40
III - 2 -	ETUDE RAMAN DES ELPASOLITES $Rb_2KFeF_6$ ET $Rb_2KYF_6$ .....	42
III-2-1-	Préparation des échantillons .....	43
III-2-2-	Résultats expérimentaux .....	44
III-2-3-	Discussion .....	46
 <u>CHAPITRE IV</u> : ETUDE THERMODYNAMIQUE DES TRANSITIONS DE PHASE DANS LES HEXAFLUOROMETALLATES D'AMMONIUM $(NH_4)_3MF_6$ .....		
IV - 1 -	TRANSITIONS DE PHASE DANS LES HEXAFLUO- ROMETALLATES $(NH_4)_3M^{III}F_6$ .....	53
IV - 2 -	MESURE DES CAPACITES CALORIFIQUES DES COMPOSES $(NH_4)_3MF_6$ (M=Cr, Ga, V).....	56
IV-2-1-	Résultats expérimentaux .....	56

IV-2-2-	Discussion .....	57
IV - 3 -	ETUDE INFRAROUGE DE $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ .....	59
IV - 4 -	RELATION ENTRE L'EVOLUTION DE LA TEMPERA- TURE DE TRANSITION ET L'ELEMENT TRIVALENT MIS EN JEU .....	61
	<u>CONCLUSIONS GENERALES</u> .....	62
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....	64
	<u>ANNEXE</u> .....	71

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

Une des caractéristiques essentielles des éléments de transition d est leur aptitude à comporter une grande variété d'états d'oxydation. Le degré d'oxydation +III, s'il est courant pour la plupart des éléments de transition, n'avait cependant jamais été observé avec certitude dans un matériau à base de palladium ou de platine. Les configurations  $4d^7$  et  $5d^7$  par suite du champ cristallin élevé ont tendance en effet à se dismuter aux degrés +II ( $d^8$ ) et +IV ( $d^6$ ) (1-3).

Des études radiocristallographiques et par diffraction neutronique menées sur des phases qui à l'origine avaient été annoncées comme contenant l'élément à l'état trivalent :  $PdF_3$  ;  $M(am)_2X_3$  (avec  $M=Pd, Pt$  ;  $am$  = amine ;  $X$  = halogène), ont révélé en fait la présence simultanée des degrés d'oxydation +II et +IV(4-6). Dans d'autres composés isolants électroniques, tels les oxydes annoncés comme trivalents  $Pd_2O_3$  et  $Pt_2O_3$  (7) ou les trihalogénures de platine (8), le diamagnétisme suggère également l'existence dans ces phases de  $M^{II}$  et  $M^{IV}$  (3). Dans le chalcogénure  $PdTeI$ , une délocalisation électronique intervient au sein d'une bande incomplètement remplie et le degré d'oxydation +III n'a alors qu'une signification formelle (9). Des études par RPE sous irradiation  $\gamma$  avaient toutefois permis de stabiliser Pd +III soit dans des matrices oxygénées ( $MgO$ ) ou halogénées ( $NH_4Cl$ ), soit dans des chlorures de palladium ( $K_2PdCl_4$ ,  $(NH_4)_2PdCl_4$ ) (10-12). Le spectre RPE correspondant à Pd +III disparaissait en général avec l'arrêt de l'irradiation.

Une transition électronique liée au déplacement de l'équilibre  $Pd^{II} + Pd^{IV} \rightleftharpoons 2Pd^{III}$  sous l'influence de la pression a été récemment mise en évidence pour  $Pd^{II} Pd^{IV} F_6$  (13). Toutefois,  $Pd^{III} F_3$  n'a jamais pu être conservé à pression et température ambiantes. Ce comportement particulier nous a incité à utiliser  $Pd_2F_6$  dans la synthèse de composés fluorés originaux dans lesquels la configuration  $t_{2g}^6 e_g^1$  du palladium pourrait être stabilisée.

La première partie de ce travail est relative à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux composés fluorés contenant Pd(+III) dans des structures dérivant de  $\text{KBrF}_4$  et de l'elpasolite  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ . Une part importante sera consacrée à l'étude de ces phases par résonance paramagnétique électronique qui est la méthode de choix pour la caractérisation d'élément comportant un important effet Jahn-Teller (14). Aucune étude n'ayant été effectuée jusqu'à présent sur des composés fluorés du palladium par spectroscopie de photoélectrons (XPS), nous avons envisagé une caractérisation supplémentaire des degrés d'oxydation mis en jeu dans ces phases à l'aide de cette technique. Ce travail a pu être réalisé en majeure partie à l'Université de Kyoto dans le cadre d'un programme de coopération CNRS - JSPS.

Nous avons enfin cherché à préciser l'influence respective des divers constituants de l'elpasolite sur les mécanismes de transition de phase intervenant dans cette structure : taille des cations monovalents, présence de groupements ammonium, nature de l'élément trivalent mis en jeu. Les techniques radiocristallographiques n'abordant que l'aspect statique de ces changements structuraux, une étude par diffusion Raman a été entreprise sur des monocristaux de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  afin d'atteindre les processus dynamiques qui sont à l'origine de ces mécanismes (phénomènes displacifs ou d'ordre-désordre).

Une approche thermodynamique des transitions de phase dans les hexafluorométallates  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$  sera également proposée sur la base de résultats obtenus par microcalorimétrie.

C H A P I T R E I

-----

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## I - 1 - METHODES DE PREPARATION

### I-1-1- Fluorures de départ.

Les fluorures de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium sont des produits commerciaux. Avant réaction, ils sont desséchés sous vide dynamique à 150°C et conservés en atmosphère rigoureusement contrôlée. Le fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  est un produit Koch-Light (99,9%) ; avant réaction à l'état solide il est dégazé sous vide à 65°C.

$\text{Pd}_2\text{F}_6$  est préparé par action d'un courant de fluor gazeux à pression ordinaire sur le palladium métallique pulvérulent à 450°C. Plusieurs recuits sous atmosphère de fluor sont effectués à cette température pour éliminer toute trace de  $\text{PdF}_2$ . Le composé se présente sous forme d'une poudre noire légèrement hygroscopique.

Les trifluorures  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{YF}_3$  et  $\text{InF}_3$  sont préparés à partir des oxydes  $\text{M}_2\text{O}_3$  qui sont traités tout d'abord dans une solution aqueuse de HF à 40%. Après évaporation complète de la solution au bain de sable, les produits obtenus sont fluorurés sous courant de gaz fluorydrique à des températures comprises entre 450 et 600°C afin d'éliminer toute trace d'hydroxydes.

Les fluorures  $\text{MF}_3$  contenant les éléments de transition V, Cr et Fe sont préparés par fluoruration des chlorures correspondants sous HF ou  $\text{F}_2$  à environ 450°C.

### I-1-2- Techniques d'élaboration des matériaux étudiés.

#### I-1-2-1- Techniques mettant en jeu de très hautes pressions.

Ce mode de préparation a été utilisé uniquement dans le cas de  $\text{NaPdF}_4$ . L'appareil générateur de hautes pressions utilisé est de type belt. Il permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 90 kbar (15).

Le mélange des produits de départ (fluorures alcalins +  $\text{Pd}_2\text{F}_6$ ) est homogénéisé dans une boîte à gants, avant d'être introduit dans un tube de platine de 3 mm de diamètre et

de 2 cm de longueur. Après avoir été scellé sous atmosphère inerte, ce tube est placé à l'intérieur d'un microfour, constitué de deux éléments chauffants de platine, fixés sur un tube d'alumine biscuitée. L'ensemble est noyé dans une cellule de pyrophyllite, une couche protectrice d'oxyde de lanthane étant intercalée entre le microfour et la cellule (15).

I-1-2-2- Réactions à l'état solide à pression ambiante.

En ce qui concerne les elpasolites à base de palladium, les synthèses sont réalisées à partir de mélanges de fluorures alcalins et de  $\text{Pd}_2\text{F}_6$  en proportions convenables dans des tubes de palladium de 5 mm de diamètre. Ces tubes sont scellés sous atmosphère d'argon. Les réactions sont effectuées à des températures comprises entre 250 et 400°C pendant plusieurs cycles de 15 heures, suivis de trempes en température.

Les phases  $\text{Rb}_2\text{KMF}_6$  (M=Al, Cr, Fe, Y) sont préparées par réactions à l'état solide à 650°C à partir des mélanges stoechiométriques  $2\text{RbF}$ ,  $1\text{KF}$ ,  $1\text{MF}_3$ . Les synthèses sont réalisées dans des tubes d'or scellés sous argon. Les hexafluorométallates d'ammonium  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$  (M = Cr, Fe, Ga, V, In, Sc) peuvent être obtenus soit en solutions aqueuses de HF, soit par réactions à l'état solide. Nous avons choisi cette dernière méthode pour éviter toute substitution d'atomes de fluor par des groupements  $\text{H}_2\text{O}$  ou hydroxyle. Les réactions sont effectuées à 250°C à partir des mélanges stoechiométriques  $3\text{NH}_4\text{F} + 1\text{MF}_3$  dans des tubes de platine scellés sous argon. En raison de l'hygroscopicité des produits de départ toutes ces opérations ont été faites en atmosphère contrôlée.

I-1-2-3- Tentatives de préparation des composés fluorés de platine aux degrés d'oxydation +II et +III.

Nous avons essayé de transposer les techniques précédentes aux composés fluorés du platine dans le but de stabiliser les degrés d'oxydation +II ou +III de cet élément.

Ces essais ont été réalisés jusqu'à des pressions de l'ordre de 70 kbar sur des compositions correspondant aux formules " $M^{II}PtF_4$ " et " $A_2^{II}B^{II}PtF_6$ ". Le platine était utilisé sous forme de mélanges de  $PtF_5$  et de métal. Dans la totalité des cas on observe une stabilisation du degré (+IV) du platine sous forme de composés  $M^{II}PtF_6$  ou  $A_2^{II}PtF_6$  ainsi que la présence de platine métallique.

### I-1-3- Techniques de croissance cristalline.

Des expériences de croissance cristalline ont été envisagées dans le cas de  $Rb_2KFeF_6$  et  $Rb_2KYF_6$  qui présentent une fusion congruente.

Les températures de fusion déterminées par ATD sont les suivantes :  $T_F(Fe) = 1030^\circ C$  ;  $T_F(Y) = 1010^\circ C$ .

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

De 10 à 20g de produit sont introduits dans le creuset de platine rhodié à 10% (Fig. 1a). Le creuset est porté à une température  $T = T_{\text{fusion}} + 50^\circ C$ , puis est déplacé relativement à un gradient de température jusqu'à la température ambiante (16).

La caractéristique de cette méthode est qu'il existe un contact permanent de l'interface solide-liquide avec la paroi interne du creuset. Elle entraîne certains avantages (la forme du cristal dépend de la forme du creuset), mais aussi des inconvénients : au cours du refroidissement, le contact entre le creuset et le cristal crée des contraintes internes.

Enfin, la pointe choisie de forme tronconique permet de sélectionner une direction unique de croissance conduisant à l'obtention d'un bloc monocristallin.

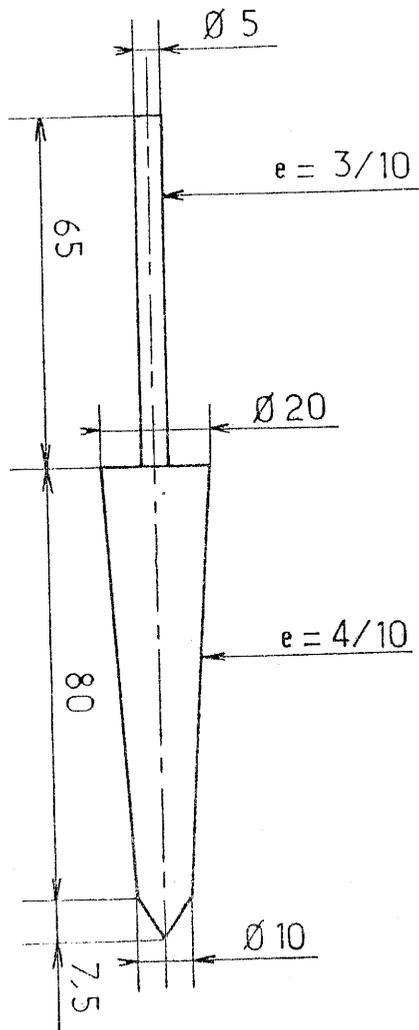


Fig. 1a

Creuset de platine rhodié à 10 %

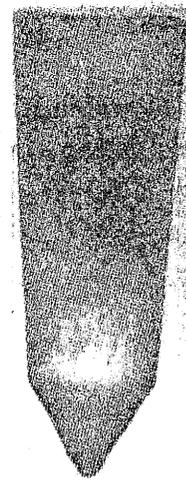


Fig. 1b

Bloc cristallin de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$

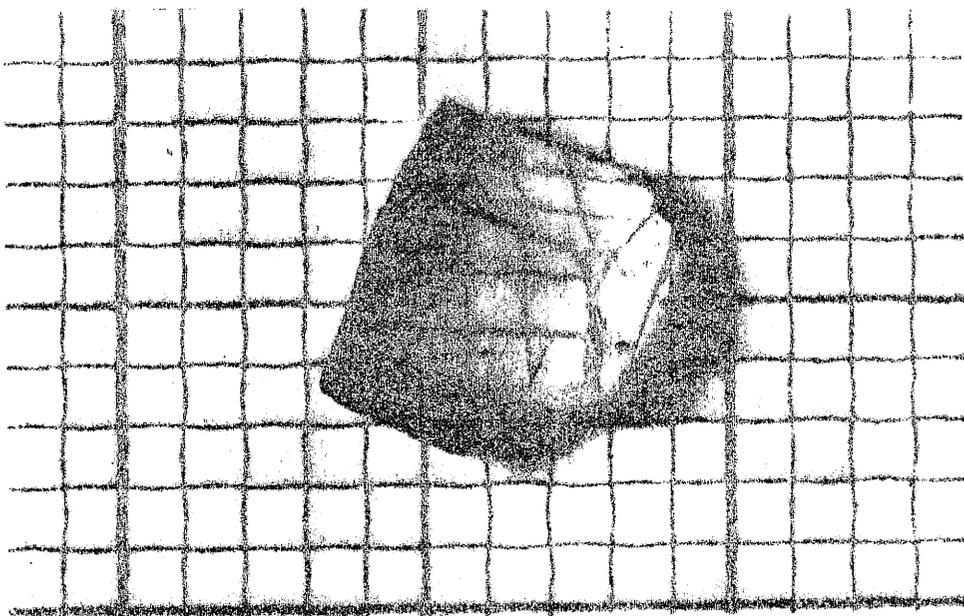


Fig. 1c - Cristal taillé de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$

L'ensemble de croissance comprend deux fours superposés indépendants et séparés par une zone isolante. Chaque four, commandé par un régulateur Eurotherm, est constitué d'un enroulement de kanthal qui est l'élément chauffant, et d'un tube d'acier réfractaire qui permet d'obtenir une zone isotherme et une importante inertie thermique.

Un système, mû par un moteur électrique, permet la translation lente du creuset dans le gradient thermique créé par les deux fours.

Le creuset est déplacé du four 1 au four 2 à la vitesse de 1,70 mm/h. Ensuite, lorsqu'il parvient dans la zone isotherme du four 2, le creuset de croissance est refroidi jusqu'à la température ambiante.

Après tronçonnage du creuset dans sa partie haute et démoulage on obtient un bloc cristallin identique à celui représenté sur la figure 1b.

Les directions cristallographiques sont obtenues à l'aide de diagrammes de précession et le cristal est ensuite taillé à l'aide d'une scie à fil diamanté selon des faces perpendiculaires aux axes de la maille (Fig. 1c). Après un nouveau contrôle radiocristallographique des blocs monocristallins, un polissage des faces est nécessaire pour les mesures de spectroscopie Raman.

## I - 2 - METHODES D'ANALYSES PHYSIQUES

### I-2-1- Analyse radiocristallographique.

Les diverses phases obtenues ont été identifiées par analyse radiocristallographique effectuée à l'aide de diffractogrammes obtenus sur spectrogoniomètres Philips. Le rayonnement utilisé est celui de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre.

En raison de l'hygroscopicité de la plupart des composés, la caractérisation est effectuée à l'aide d'une cellule spéciale pouvant être remplie en boîte à gants. Une parfaite étanchéité est assurée au moyen d'un joint torique. Une fenêtre en mylar transparente aux rayons X permet l'enregistrement des spectres.

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

#### I-2-2- Détermination des températures de transition et mesure des masses volumiques.

Les températures de transition des phases obtenues ont été déterminées entre 77 et 700 K par analyse thermique différentielle (ATD). La technique de microcalorimétrie a également été utilisée lorsque les transformations n'étaient pas décelables par ATD. Dans ces deux types d'analyses, les produits étaient placés dans des tubes d'or de très faible épaisseur, scellés sous atmosphère d'argon sec.

Les mesures de masses volumiques ont été réalisées par la méthode de la poussée hydrostatique mise au point au laboratoire (17).

#### I-2-3- Diffraction X à haute température.

Les spectres ont été obtenus à l'aide d'une chambre de type Guinier-Simon mise au point au Laboratoire par C. CROS.

L'échantillon était placé dans un capillaire de quartz de 0,3 mm de diamètre, scellé sous atmosphère inerte et fixé à une tige métallique. Les spectres ont pu être

enregistrés soit en continu, le film se déplaçant en même temps que la température augmentait ou diminuait, soit à températures fixes.

#### I-2-4- Diffraction X à basse température.

Des clichés de poudre ont été obtenus sur un diffractomètre utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ; l'échantillon était introduit dans un cryostat équipé de fenêtres en mylar, fonctionnant sous courant gazeux et permettant de travailler entre 77 et 400 K. Un étalon interne (Si ou Ge) était systématiquement utilisé.

#### I-2-5- Résonance paramagnétique électronique.

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés sur spectromètre "BRUKER 200 tt", fonctionnant en bande X (9-10 GHz) associé à une cavité de type TE 102. Les champs magnétiques utilisés étaient compris entre 0 et 8 kG et modulés à 100 kHz.

A l'aide d'un cryostat "OXFORD INSTRUMENTS" les mesures ont été effectuées à des températures variant de 4,2 à 300 K. Le champ magnétique était étalonné grâce à un gaussmètre "BRUKER BNMI2" utilisant une sonde protonique.

#### I-2-6- Mesures magnétiques.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de chacune des phases obtenues a été mesurée à l'aide d'une microbalance de type FARADAY de 4,2 à 300 K. Du fait de l'hygroscopicité des composés fluorés du palladium, nous avons effectué ces mesures sur des échantillons contenus dans des tubes d'or de faible épaisseur scellés sous argon. Un étalonnage de ces tubes était réalisé au préalable afin d'en déterminer la composante diamagnétique.

I-2-7- Spectroscopie de photoélectrons XPS.

L'investigation des composés fluorés du palladium par XPS a été réalisée en collaboration avec H. TOUHARA de l'Université de Kyoto (Japon).

Les mesures ont été effectuées sur des produits pulvérulents en utilisant un spectromètre Shimazu-Dupont 650 B, employant comme source la raie  $MgK_{\alpha}$  (1253,6 eV) sous un vide de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  torr. Toutes les manipulations préliminaires ont été effectuées dans une boîte à gants contenant de l'azote hautement purifié, placée à l'entrée de la chambre du spectromètre. Les échantillons étaient déposés sur des rubans adhésifs fixés à une canne métallique permettant l'introduction dans le spectromètre.

La raie XPS 1s du carbone provenant de la contamination a été utilisée pour le calibrage des énergies, les dépôts d'or sous vide provoquant en effet une décroissance trop importante de l'intensité des raies du palladium. L'énergie de liaison a été néanmoins souvent étalonnée par rapport à la raie  $Au\ 4f_{7/2}$ .

La reproductibilité des valeurs obtenues ( $E_p = 285,0 \pm 0,2$  eV) a confirmé que la raie C1s constituait une référence fiable. En raison du caractère isolant des matériaux, les corrections d'effet de charge s'avèrent être comprises entre -0,2 et -1,5 eV. L'incertitude sur les déplacements chimiques provenant des effets de charge peut être négligée. Les déplacements chimiques basés sur l'étalon C1s sont en effet en parfait accord avec ceux obtenus à partir de la raie  $Au\ 4f_{7/2}$ ; en outre aucun élargissement de la raie F1s n'est observé dans ces échantillons par rapport à ceux contenant un dépôt d'or.

### I-2-8- Spectroscopie Raman.

Nous avons fait appel aux techniques de spectroscopie Raman pour caractériser les transitions de phase structurales dans les elpasolites  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ .

Les spectres Raman ont été enregistrés indifféremment sur des spectromètres CODERG T 800 ou JOBIN-YVON Ramanor HG2S, couplés respectivement à des lasers à argon ionisé SPECTRA-PHYSICS modèle 171 et modèle 165 ; la raie d'émission à 514,5 nm a été utilisée, avec une puissance incidente d'environ 300 mW. La résolution était d'environ  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Les expériences à basses températures ont été effectuées à l'aide d'un cryostat DILOR C3N, dans lequel l'échantillon plonge dans une atmosphère d'azote refroidi. Un cryostat CODERG CRN2 nous a permis d'enregistrer des spectres entre la température ambiante et 413K. Dans les deux cas, le contrôle et la régulation de la température, assurés par un thermocouple, étaient de l'ordre de  $\pm 0,5 \text{ K}$  en valeurs relatives.

### I-2-9- Mesures de capacité calorifique.

Une étude thermodynamique par microcalorimétrie a été réalisée afin de préciser les mécanismes mis en jeu lors des transitions de phase dans les hexafluorométallates d'ammonium.

Un calorimètre adiabatique miniature fonctionnant entre 13 et 300 K a été utilisé. Cet appareil qui a été récemment conçu et réalisé à l'Université d'Osaka permet d'effectuer des mesures sur de très faibles quantités de produit (18). L'échantillon de  $(\text{NH}_4)_3 \text{VF}_6$  dont la quantité

utilisée était de 0,2675g ( $1,221 \cdot 10^{-3}$  mol ) a permis l'un des tous premiers étalonnages de ce dispositif.

L'échantillon était dégazé sous vide dynamique à 80°C, puis introduit dans une cellule en cuivre recouverte d'or de volume 0,6 cm<sup>3</sup>. L'échangeur thermique utilisant de l'hélium gazeux à 10<sup>5</sup>Pa à 300 K était associé à l'échantillon dans la cellule de mesure .

Les capacités calorifiques ont été tout d'abord mesurées entre 82 et 299K, et ensuite jusqu'à 21K à l'aide d'hélium liquide comme réfrigérant. Le rapport entre la capacité calorifique de l'échantillon et celle de l'ensemble constitué par la cellule de mesure , l'échangeur thermique et l'échantillon était de 0,15 à 0,25 dans le domaine de températures envisagées.

La mesure de température a été effectuée en discontinu tous les kelvins excepté dans la zone de la température de transition dans laquelle ces mesures étaient réalisées tous les 0,1 K.

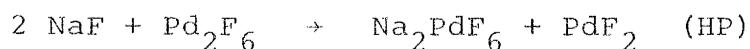
C H A P I T R E    I I

-----

MISE EN EVIDENCE ET CARACTERISATION DU  
PALLADIUM (+III) DANS QUELQUES PHASES FLUOREES.

II - 1 - ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE.II-1-1- NaPdF<sub>4</sub>.

NaPdF<sub>4</sub> a été obtenu par réaction à l'état solide d'un mélange 2NaF + Pd<sub>2</sub>F<sub>6</sub>. L'élaboration de NaPdF<sub>4</sub> nécessite l'utilisation de pressions supérieures ou égales à 70 kbar ainsi que des températures voisines de 600°C (Fig.2). La réaction a lieu dans un tube scellé de platine de 30 mm<sup>3</sup> environ. Pour t < 400°C ou t > 700°C et pour P < 70 kbar prévaut la réaction de dismutation :



En raison de la proximité des spectres X de NaPdF<sub>4</sub> et de la variété de haute pression (HP) de PdF<sub>2</sub>, la présence de Pd<sup>III</sup> a été systématiquement vérifiée par R.P.E. après chaque expérience.

NaPdF<sub>4</sub> se présente sous forme d'une poudre hygroscopique de couleur grise. Son diffractogramme possède des similitudes avec ceux des phases de type fluorine, KBrF<sub>4</sub> et PdF<sub>2</sub> (HP). Toutefois, la présence de raies de faible intensité ne permet pas d'indexer le diffractogramme dans les systèmes cubique ou quadratique. La comparaison avec les phases homologues NaAgF<sub>4</sub> et NaAuF<sub>4</sub> (19) de type KBrF<sub>4</sub> montre que NaPdF<sub>4</sub> dérive de ce type structural par une distorsion monoclinique. Les raies de diffraction du spectre de poudre ont pu être indexées à l'aide des paramètres suivants :

$$a = 11,84 \text{ \AA} ; b = 5,36 \text{ \AA} ; c = 5,86 \text{ \AA} ; \beta = 114^\circ.$$

Les distances réticulaires et les indices correspondants sont donnés en annexe au tableau XXI.

A température ambiante NaPdF<sub>4</sub> est stable même sous un vide de 10<sup>-3</sup> Pa. En revanche, dès 60°C,

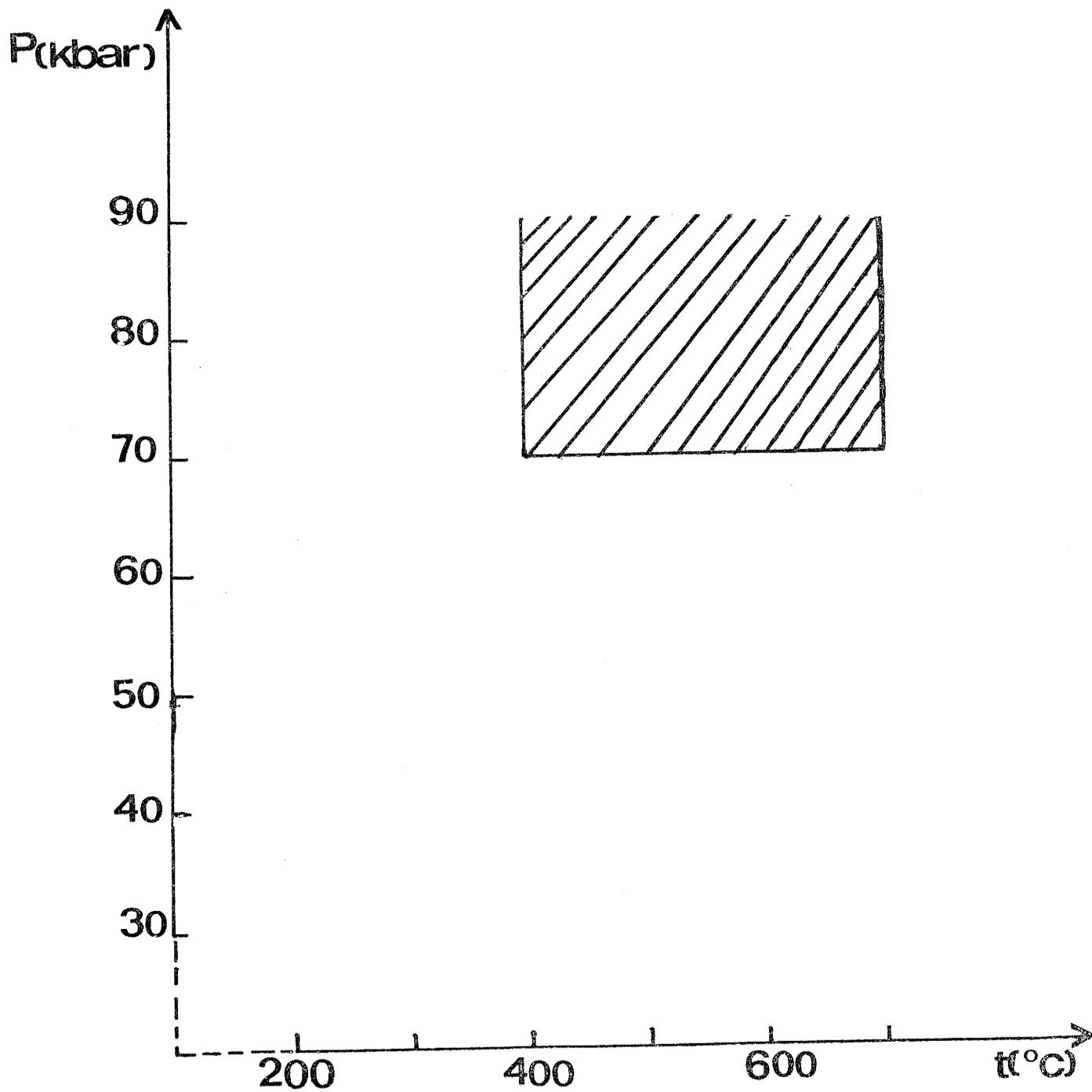


Fig. 2 - Conditions d'obtention de  $\text{NaPdF}_4$

il se décompose avec départ de fluor et réduction de Pd(+III).

Une étude des compositions  $MPdF_4$  ( $M = K, Ag, Tl$ ) a été effectuée dans des conditions analogues. Dans le cas du potassium la phase  $KPdF_4$  est toujours associée à un mélange de  $K_2PdF_6$  et de  $PdF_2$  (HP); pour  $M = Ag, Tl$  c'est la réaction de dismutation qui se produit préférentiellement et aucune phase contenant  $Pd^{III}$  n'a pu être mise en évidence.

#### II-1-2- Phases de type elpasolite $A_2BPdF_6$ (A,B = élément alcalin).

En raison des difficultés que nous avons rencontrées lors des tentatives de synthèse des phases  $APdF_4$  à basse pression, nous avons entamé cette étude par des réactions à l'état solide sous pressions élevées.  $K_2NaPdF_6$  a aussi été obtenu initialement à 400°C sous 3 kbar.  $K_2NaPdF_6$  ainsi que les autres elpasolites fluorées de Pd(+III) ayant été synthétisées par la suite par réaction à l'état solide à pression ambiante et à basse température, nous donnons ci-dessous les résultats correspondant à cette dernière méthode de préparation. Les elpasolites  $A_2BPdF_6$  se présentent sous forme de poudres de couleur claire. Elles sont hygroscopiques.

Il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de ces phases, une décomposition intervenant systématiquement dès 500°C.

#### II-1-2-1- Description de la structure elpasolite.

Les composés  $A_2B^I M^{III} F_6$  et  $A_3M^{III} F_6$  font partie d'une vaste famille dont les structures dérivent de l'elpasolite  $K_2NaAlF_6$  (symétrie cubique  $Fm\bar{3}m$ ;  $a \approx 8-9$  Å) (Fig.3). Cette structure correspond à une perovskite ordonnée, l'ordre se faisant dans les sites octaédriques. Les ions  $M^{3+}$  et l'alcalin le plus petit  $B^+$  (ou un tiers des ions  $A^+$  dans le cas des phases  $A_3MF_6$ ) occupent respectivement les sites (4a) et (4b). L'ion  $A^+$  correspondant à l'alcalin le plus volumineux

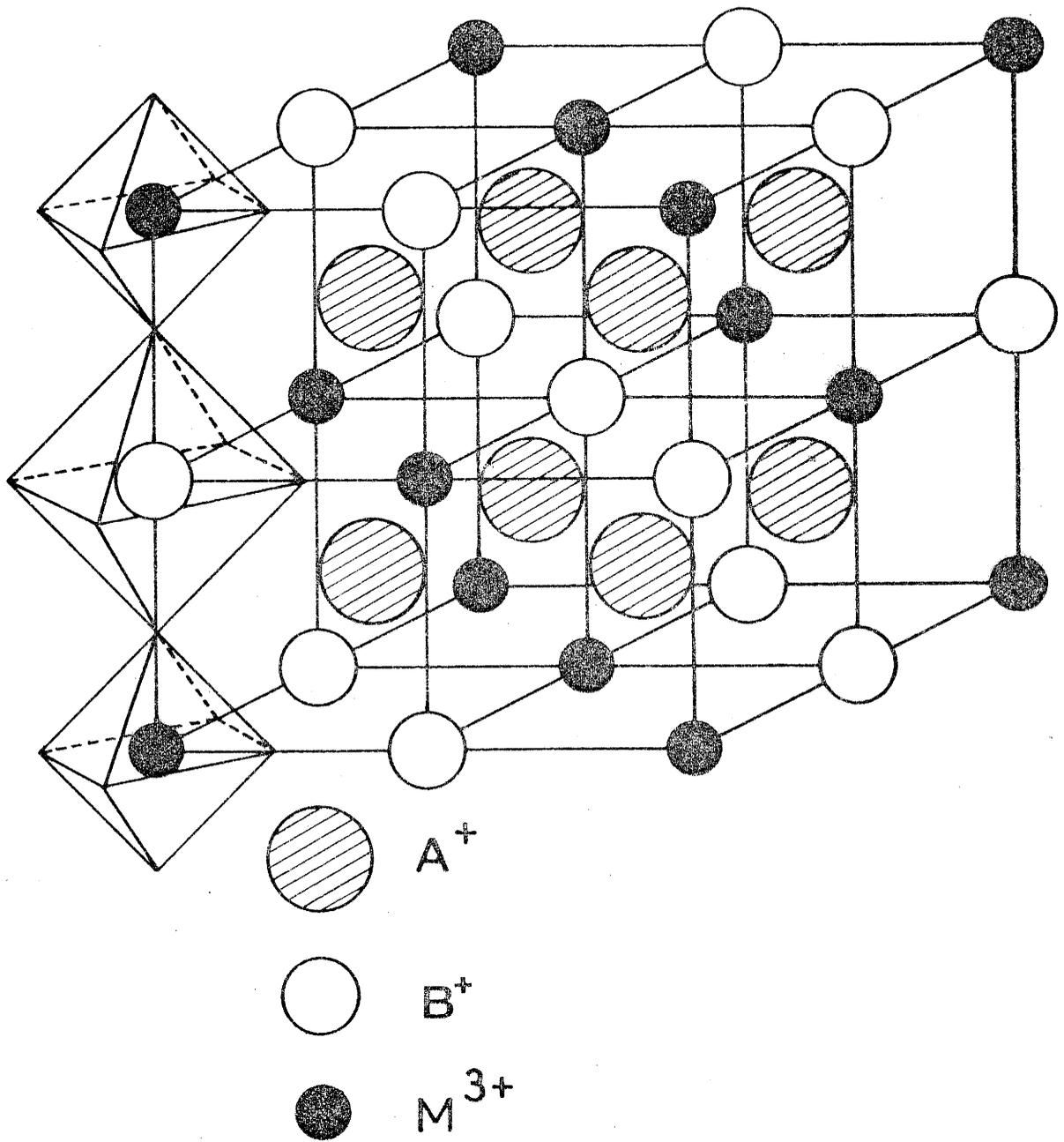


Fig. 3 - Structure de type elpasolite

est situé dans les sites (8c) ; il est entouré par douze atomes de fluor. Les ions  $F^-$  se trouvent dans les sites (24e), chaque fluor ayant comme proches voisins quatre ions  $A^+$ , un ion  $B^+$  et un ion  $M^{3+}$ .

Cette structure consiste en une succession d'octaèdres fluorés contenant le métal  $M^{3+}$  et l'alcalin  $B^+$ , selon les trois directions d'un système de coordonnées cartésiennes. Chaque octaèdre partage un atome de fluor avec son proche voisin le long des trois directions x, y et z. Les ions  $A^+$  occupent les sites laissés vacants par ces octaèdres.

#### II-1-2-2- $K_2LiPdF_6$ .

A 25°C  $K_2LiPdF_6$  cristallise dans le système cubique. Son spectre de poudre a été indexé dans le groupe spatial  $Fm3m$  par isotypie avec l'elpasolite. Le paramètre de la maille obtenu après affinement des raies de diffraction de diffractogrammes étalonnés avec du silicium est le suivant :

$$a_{(25^\circ C)} = 8,154 \pm 0,001 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

L'indexation du spectre de poudre est donnée en annexe au tableau XXII.

Le produit obtenu, de couleur beige clair, est très hygroscopique. La masse volumique mesurée  $\rho_{\text{obs.}} = 3,71 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$  conduit à quatre motifs  $K_2LiPdF_6$  par maille ( $\rho_{\text{calc.}} = 3,745 \text{ g/cm}^3$ ).

Dans la structure elpasolite le paramètre de la maille correspond à la somme des rayons ioniques  $2 r_{M^{III}} + 2 r_{B^+} + 4 r_{F^-}$  (Fig. 3). Cette hypothèse peut être utilisée dans le cas de  $K_2LiPdF_6$  pour déterminer le rayon ionique de Pd III ; en coordination six,  $Li^+$  et les cations trivalents des éléments de transition d possèdent en effet des rayons ioniques voisins.

En utilisant pour  $\text{Li}^+$  et  $\text{F}^-$  en coordinence octaédrique les valeurs données par SHANNON et PREWITT (20), la valeur du rayon ionique de  $\text{Pd}^{+III}$  en coordinence octaédrique a pu être évaluée :  $r_{\text{Pd}^{+III}} = 0,68\text{\AA}$ . Toutefois, une telle approche ne peut être effectuée pour les autres couples  $\text{A}_2\text{B}$  car lorsque les cations  $\text{A}^+$  et  $\text{B}^+$  ont des rayons ioniques voisins, le paramètre de la maille elpasolite est toujours inférieur à la somme des rayons ioniques.

Une étude par analyse thermique différentielle effectuée entre 77 et 300 K a permis de déceler dans  $\text{K}_2\text{LiPdF}_6$  une transition de phase au-dessous de la température ambiante. Afin de caractériser cette transformation, nous avons réalisé une étude par diffraction X à basse température. Au dessous de  $200 \pm 5$  K, la variété cubique de  $\text{K}_2\text{LiPdF}_6$  se transforme en une variété de symétrie quadratique. La variation des paramètres de la maille est fournie à la figure 4.

Dans la structure elpasolite, la présence d'un élément de transition possédant une configuration électronique de type Jahn-Teller induit en général un abaissement de symétrie. Un tel phénomène avait été signalé par exemple pour les composés  $\text{A}_3\text{MnF}_6$  ou  $\text{A}_2\text{BMnF}_6$  à base de  $\text{Mn}^{3+}$  de configuration  $3d^4$  : la plupart de ces phases cristallisent en effet dès la température ambiante dans le système quadratique ou de symétrie plus basse (21).

Ces transitions correspondent en général au passage de la symétrie cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ( $Z=4$ ) à une symétrie quadratique  $\text{I}4/\text{mmm}$  ( $Z=2$ ). Les paramètres des deux mailles sont reliés par les égalités  $a_{\text{quadr.}} = \frac{a_{\text{cub.}}}{\sqrt{2}}$ ,  $c_{\text{quadr.}} = c_{\text{cub.}}$ . Toutefois, afin de permettre une meilleure compréhension des variations des paramètres cristallins lors des transitions, nous utiliserons pour l'ensemble des tableaux et figures relatifs aux elpasolites quadratiques - sauf

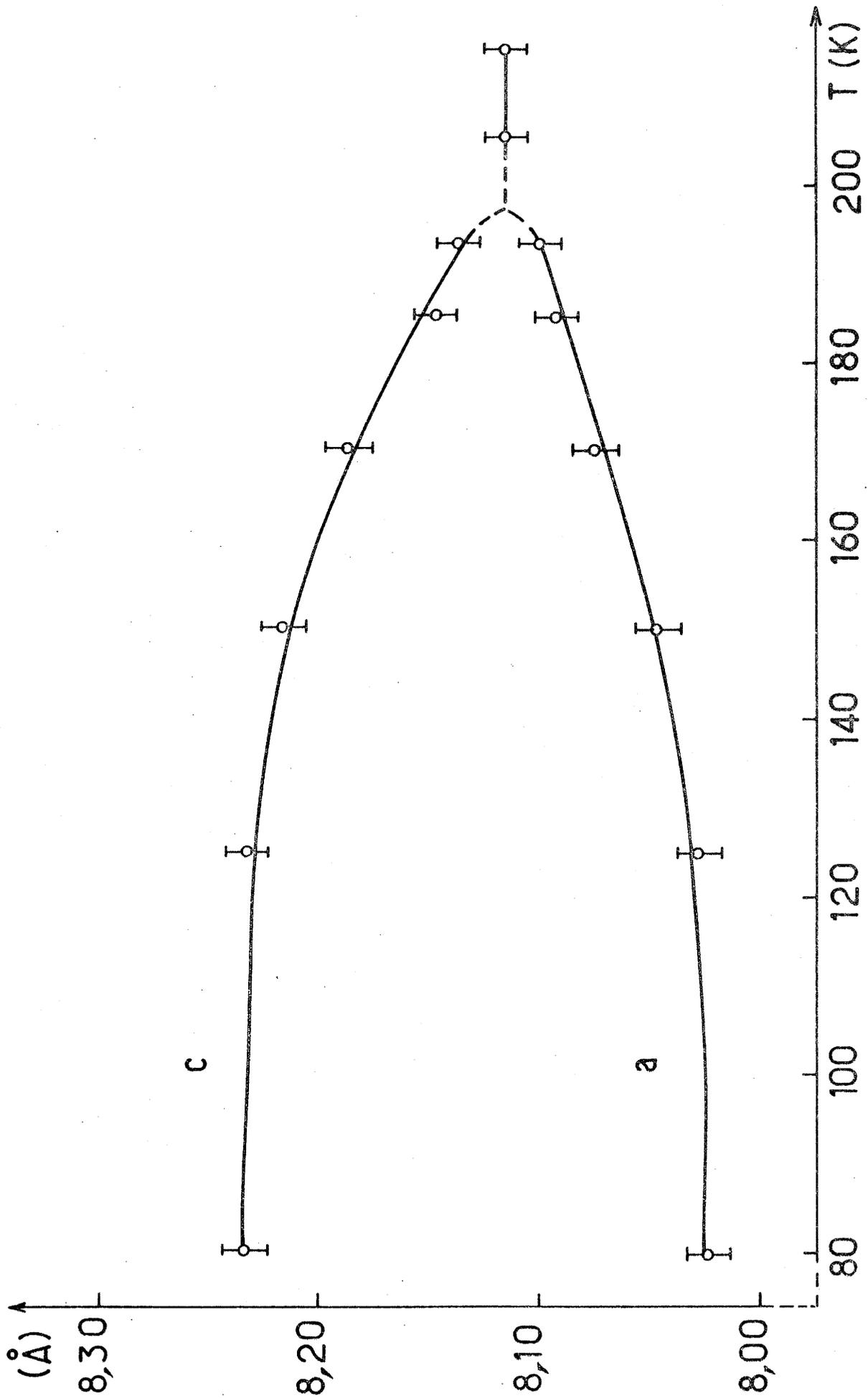


Fig. 4 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $K_2LiPdF_6$

indications contraires - le système de paramètres et les indexations correspondant à la symétrie  $F 4/mmm$  ( $Z=4$ ) car l'arrangement cubique à faces centrées de la variété de haute température  $F m3m$  est ainsi conservé.

A titre d'exemple, pour  $K_2LiPdF_6$  les paramètres à 80 K sont les suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{symétrie } F 4/mmm \quad a = 8,02_4 \text{ \AA} ; c = 8,23_4 \text{ \AA} ; \frac{c}{a} = 1,026 (Z=4) \\ \text{symétrie } I 4/mmm \quad a' = \frac{a}{\sqrt{2}} = 5,67_4 \text{ \AA} ; c' = c = 8,23_4 \text{ \AA} ; \\ \frac{c'}{a'} = 1,451 (Z=2) \end{array} \right.$$

Le tableau XXIII donné en annexe fournit les distances réticulaires et les indexations correspondantes.

II-1-2-3- Les composés  $A_2BPdF_6$  ( $A_2B = K_2Na, Rb_2Na, Rb_2K, Cs_2K, Cs_2Rb$ ).

Hormis  $K_2LiPdF_6$  précédemment décrit, toutes les phases elpasolites que nous avons obtenues cristallisent dans le groupe spatial quadratique  $I 4/mmm$  dès la température ambiante.

Les paramètres cristallins affinés à partir de diffractogrammes étalonnés au silicium ainsi que les caractères cristallographiques de ces phases sont groupés au tableau I. Les indexations de leurs spectres de poudre sont données en annexe aux tableaux XXIV à XXVIII.

a) Affinement de la structure cristalline de  $K_2NaPdF_6$ .

Il nous a paru intéressant de déterminer les positions atomiques dans la variété quadratique  $I 4/mmm$ . Nous avons choisi  $K_2NaPdF_6$  pour effectuer un affinement de la structure à partir de son diffractogramme de poudre à température ambiante à l'aide d'un programme mis au point par PEREZ et SAUX (22).

TABLEAU I

Composé	Paramètres à 25°C (Å)	$\frac{c}{a}$	$\rho_{\text{obs.}} (\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{calc.}} (\text{g/cm}^3)$ ( $Z = 4$ )	Couleur
$\text{K}_2\text{NaPdF}_6$	a = 8,30 c = 8,72	1,05	$3,53 \pm 0,05$	3,56	vert pâle
$\text{Rb}_2\text{NaPdF}_6$	a = 8,47 c = 8,76	1,03	$4,33 \pm 0,05$	4,38	vert pâle
$\text{Rb}_2\text{K}_2\text{PdF}_6$	a = 8,74 c = 9,23	1,06	$4,05 \pm 0,05$	4,06	beige clair
$\text{Cs}_2\text{K}_2\text{PdF}_6$	a = 9,04 c = 9,32	1,03	$4,53 \pm 0,05$	4,58	beige clair
$\text{Cs}_2\text{RbPdF}_6$	a = 9,06 c = 9,57	1,06	$4,35 \pm 0,05$	4,80	beige foncé

La comparaison des facteurs de structure observés et calculés pour les 21 premières réflexions conduit à un coefficient de véracité  $R = 0,078$  pour les coordonnées réduites données dans le tableau II.

Atome	Site	x	y	z
K	4d	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$
Na	2b	0	0	$\frac{1}{2}$
Pd	2a	0	0	0
F <sub>1</sub>	8h	$0,2353 \pm 0,0014$	$0,2353 \pm 0,0014$	0
F <sub>2</sub>	4e	0	0	$0,2450 \pm 0,0010$

Tableau II : Positions atomiques dans la maille quadratique I 4/mmm de  $K_2NaPdF_6$  (25°C).

L'accord entre intensités théoriques et expérimentales est illustré au tableau III.

Les distances interatomiques sont données dans le tableau IV où elles peuvent être comparées à celles observées pour  $K_2NaFeF_6$  de structure Fm3m.

TABLEAU III

h (I 4/mmm)	k	l	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1	0	1	87	84
0	0	2	17	14
1	1	0	31	30
1	1	2	94	100
2	0	0	44	56
1	0	3	16	19
2	1	1	24	28
2	0	2	6	7
0	0	4	32	29
2	2	0	52	49
2	1	3	10	10
3	0	1	7	10
1	1	4	3	5
2	2	2	6	6
2	0	4	6	6
3	1	2	17	19
1	0	5	31	33
3	0	3	4	4
3	2	1	2	4
2	2	4	9	9
4	0	0	28	17

TABLEAU IV

Distances interatomiques (Å)	$K_2NaPdF_6$ (295K-I4/mmm)	$K_2NaFeF_6$ (295K-Fm3m)
4Pd-F <sub>1</sub>	1,953	6Fe-F = 1,910
2Pd-F <sub>2</sub>	2,136	
4Na-F <sub>1</sub>	2,197	6Na-F = 2,252
2Na-F <sub>2</sub>	2,224	
8K-F <sub>1</sub>	3,012	12K-F = 2,948
4K-F <sub>2</sub>	2,935	

### b) Etude des transitions de phase .

Toutes ces phases présentent une transition entre 25 et 250°C conduisant à une variété de haute température  $Fm\bar{3}m$  ( Tableau V ). A titre d'exemple, la figure 5 reproduit l'évolution du spectre X de  $K_2NaPdF_6$  entre 30 et 150°C. Les variations thermiques des paramètres cristallins sont fournies aux figures 6 à 10.

Cette distortion qui est liée à la configuration électronique  $t_{2g}^6 e_g^1$  de Pd(+III) résulte d'une élongation axiale des octaèdres  $(PdF_6)^{3-}$  qui est statique à basse température et dynamique à température plus élevée. Cette transition ne s'accompagne que d'une très faible variation de volume de la maille ( $\Delta v/v \approx 1$  à 2 %).

### II-1-3- Phases de formule $A_3PdF_6$ (A=Na, K, Rb, Cs)

#### - Conditions opératoires.

Les phases  $K_3PdF_6$ ,  $Rb_3PdF_6$  et  $Cs_3PdF_6$  sont préparées à pression ordinaire en tubes scellés de palladium. La réaction effectuée à 300°C pendant 15 heures était suivie d'une trempe en température.

En ce qui concerne  $Na_3PdF_6$ , tous les essais de préparation à pression ambiante ont montré qu'il y avait formation d'un très fort pourcentage de  $Na_2PdF_6$ . En revanche,  $Na_3PdF_6$  a pu être isolé par synthèse sous pression de 3 kbar à 600°C.

D'autre part, les essais de préparation à 300°C sous pression atmosphérique de phases contenant du lithium et de l'ammonium se sont avérés négatifs. Dans le cas du lithium, les spectres de diffraction X dénotent la présence de  $Li_2PdF_6$  et  $PdF_2$ - rutile. D'autre part, dès 300°C, la décomposition de  $NH_4F$  conduit à une réduction de  $Pd_2F_6$  en palladium métallique.

TABLEAU V

Composé	$K_2NaPdF_6$	$Rb_2NaPdF_6$	$Rb_2KPdF_6$	$Cs_2KPdF_6$	$Cs_2RbPdF_6$
$T_{quadr.}$ $\ddagger$ Cub. ( $\pm 5^\circ C$ )	108	115	220	55	110
$a_{cub.}$ ( $\pm 0,02 \text{ \AA}$ )	8,40 ( $\bar{a}$ 120°C)	8,50 ( $\bar{a}$ 120°C)	8,85 ( $\bar{a}$ 220°C)	9,06 ( $\bar{a}$ 60°C)	9,22 ( $\bar{a}$ 120°C)

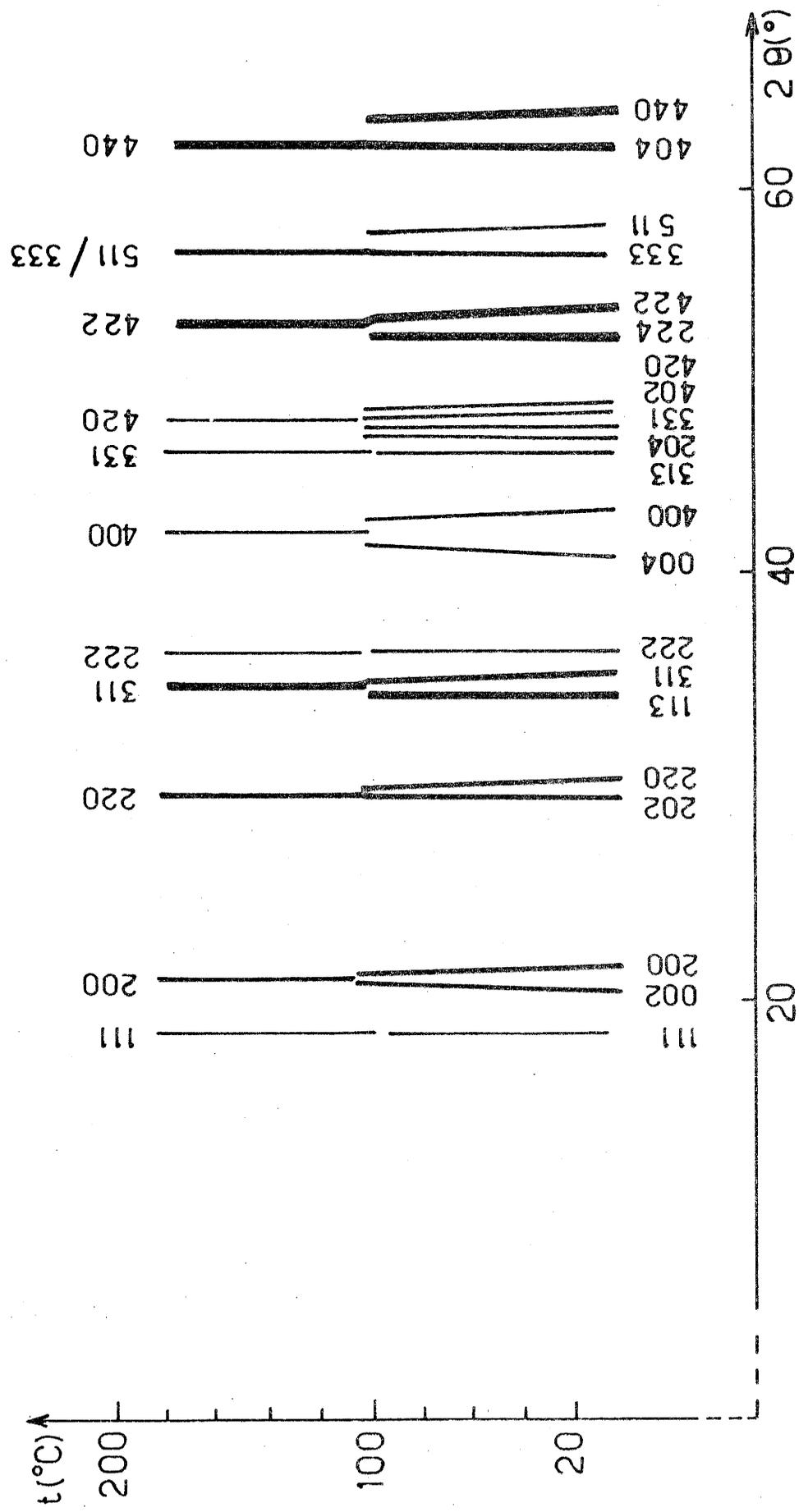


Fig. 5 - Evolution du spectre Guinier-Simon de  $K_2NaPdF_6$  entre 30 et 150°C

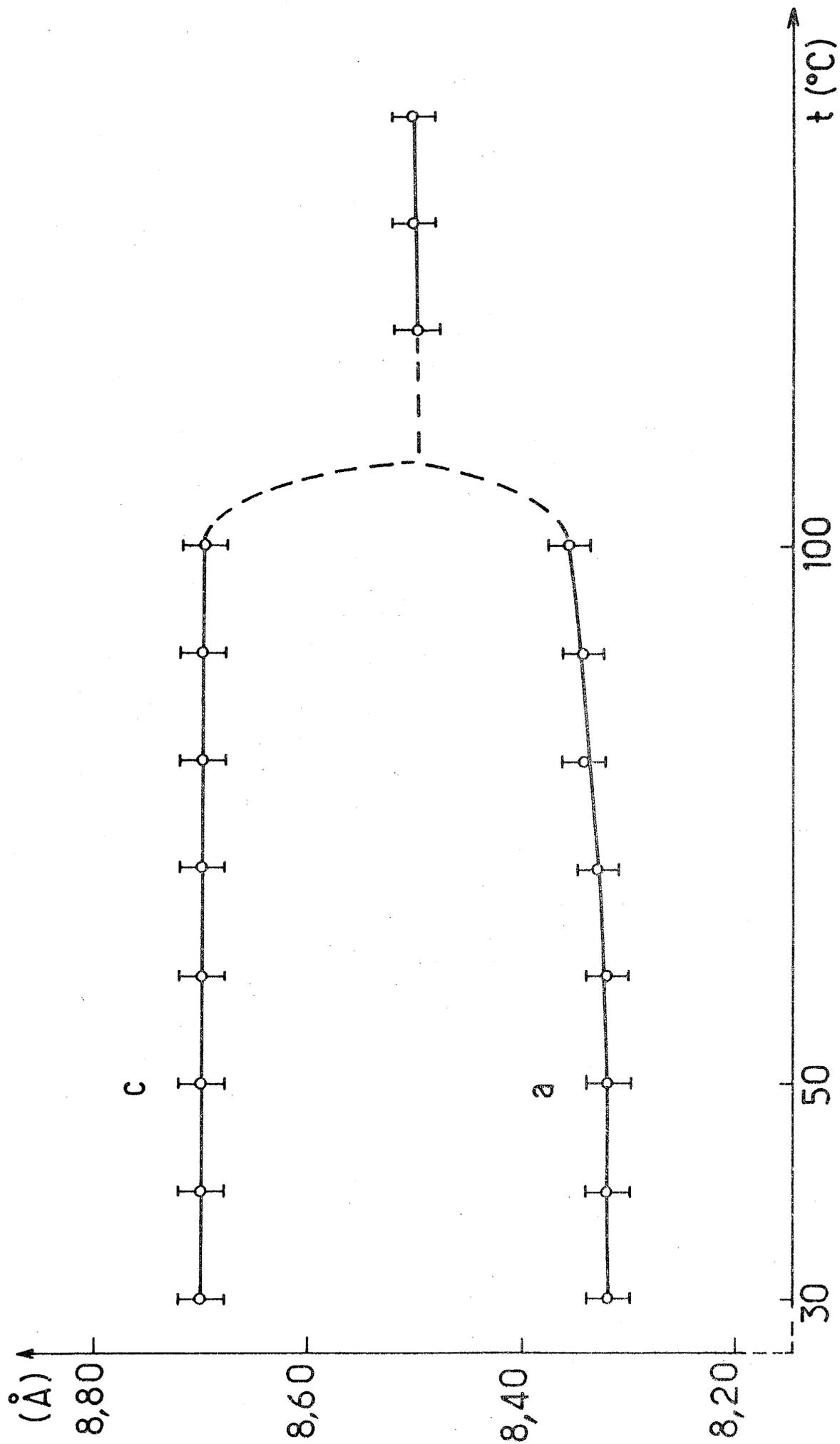


Fig. 6 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $K_2NaPdF_6$

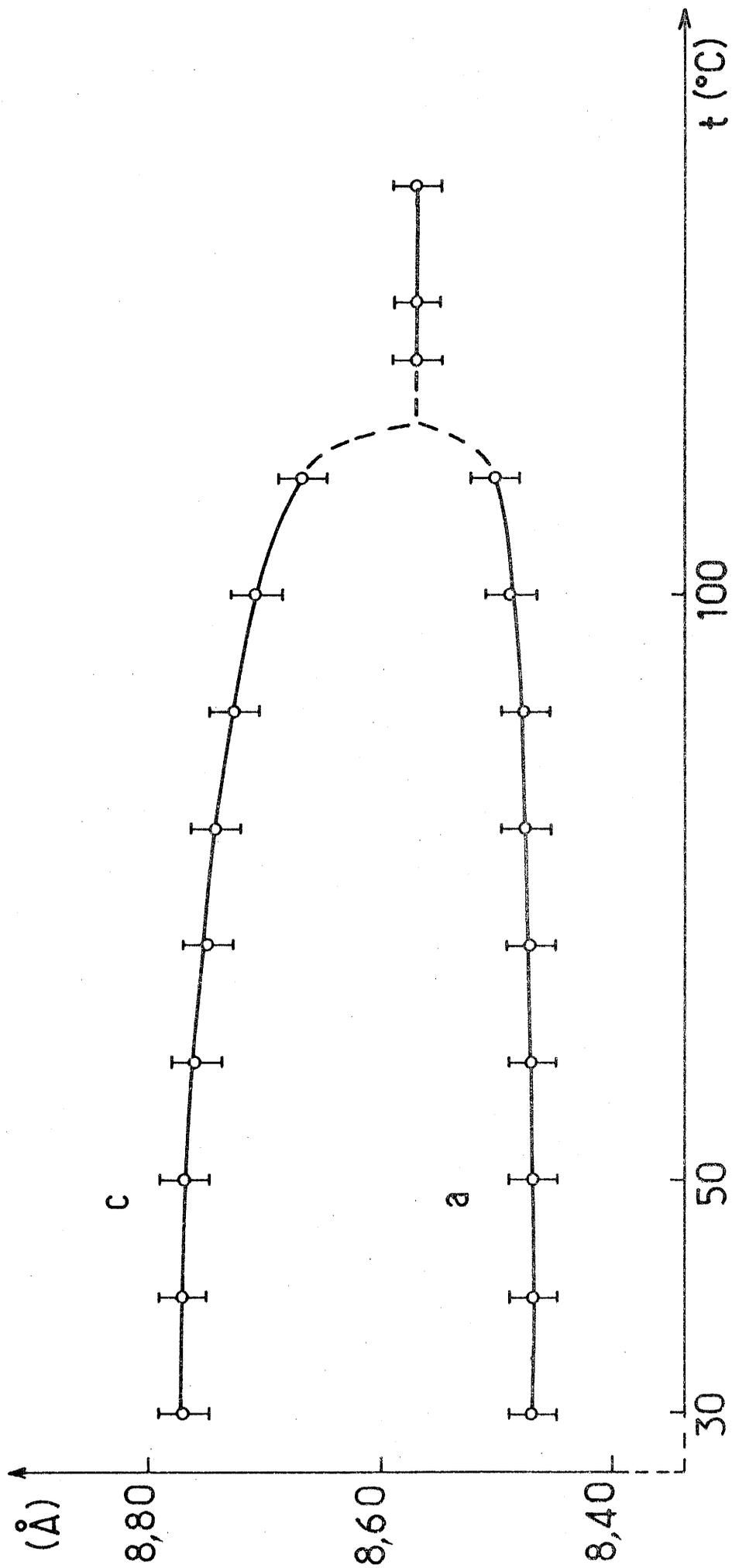


Fig. 7 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $\text{Rb}_2\text{NaPdF}_6$

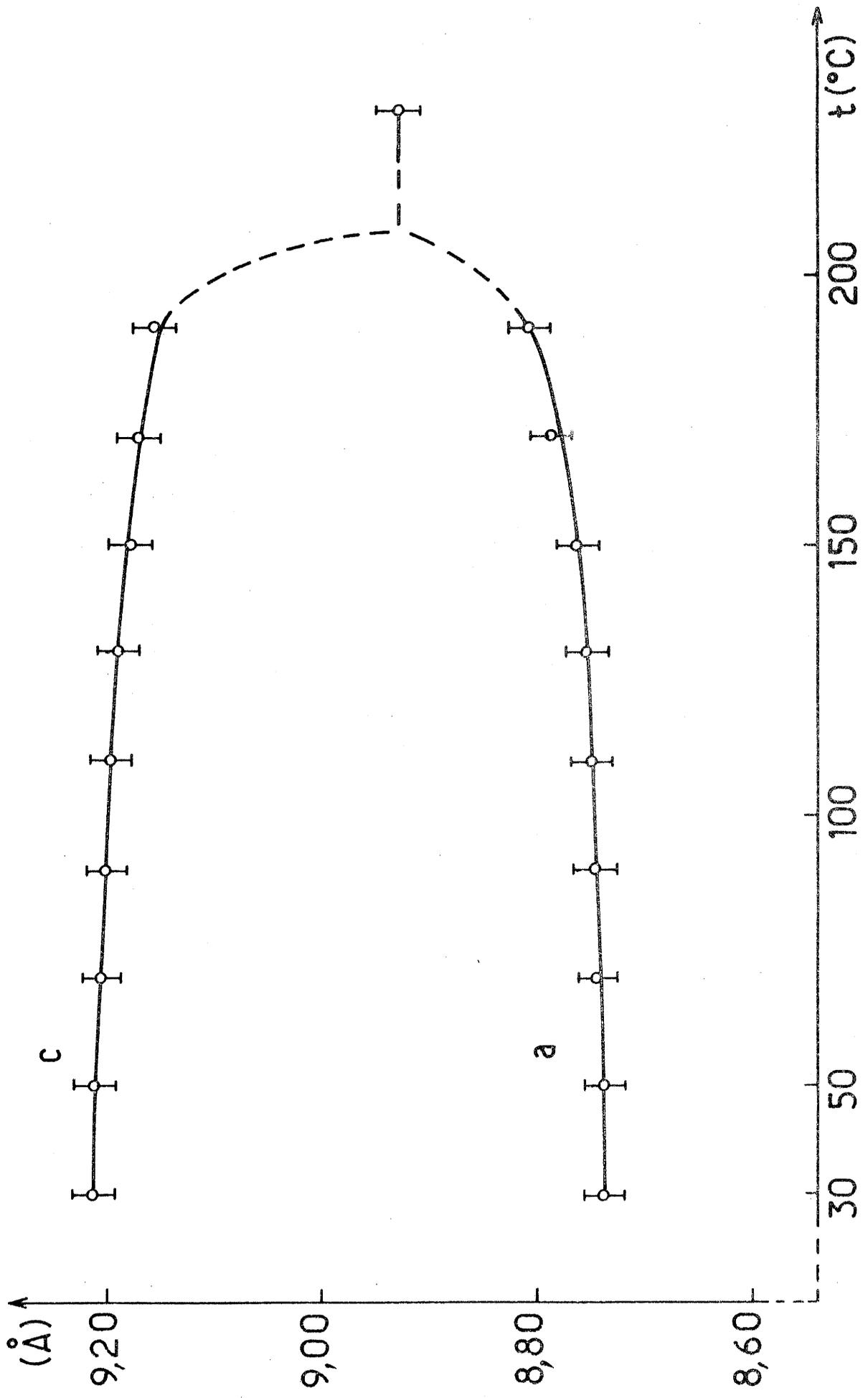


Fig. 8 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $\text{Rb}_2\text{KPF}_6$

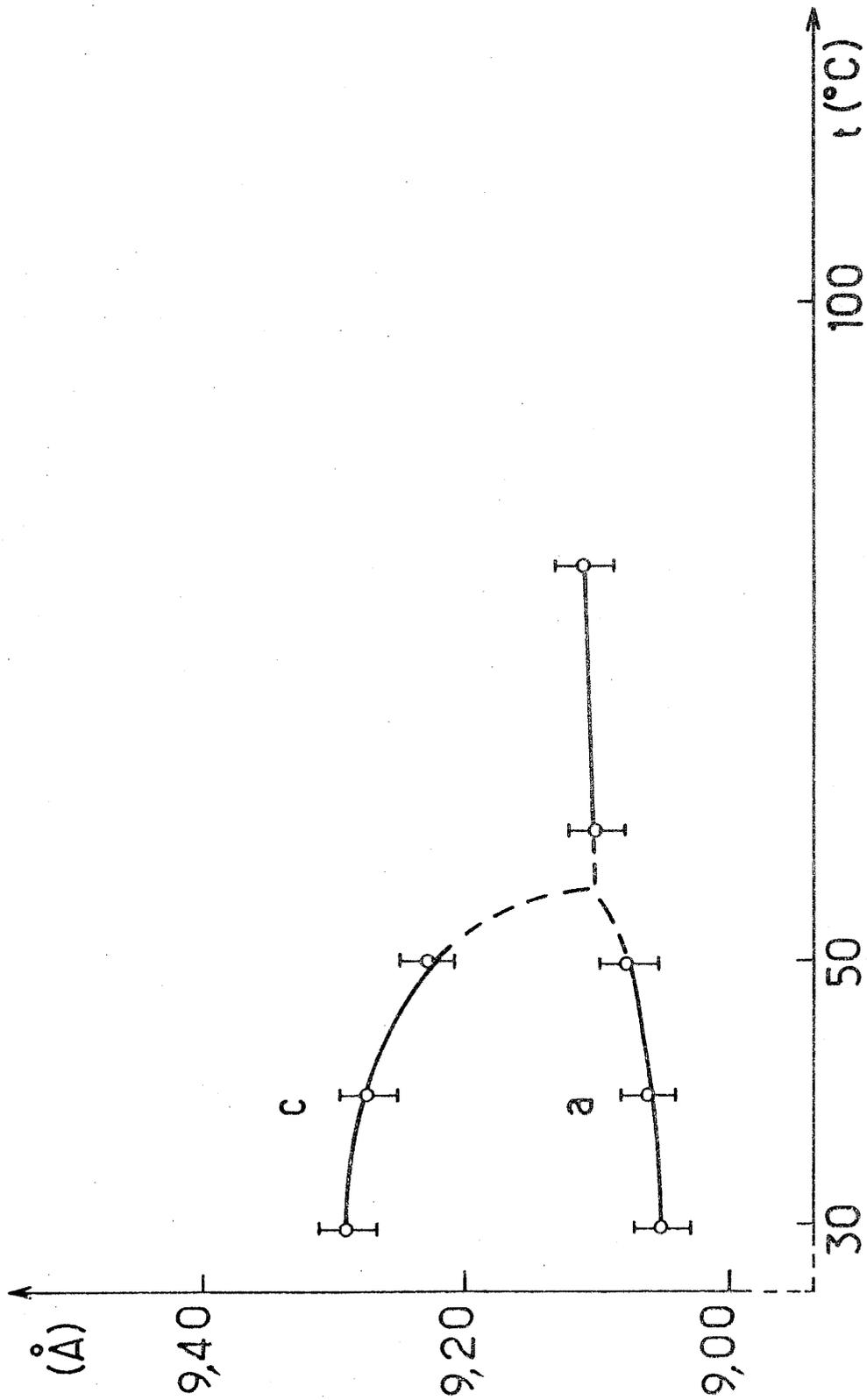


Fig. 9 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $\text{Cs}_2\text{KPdF}_6$

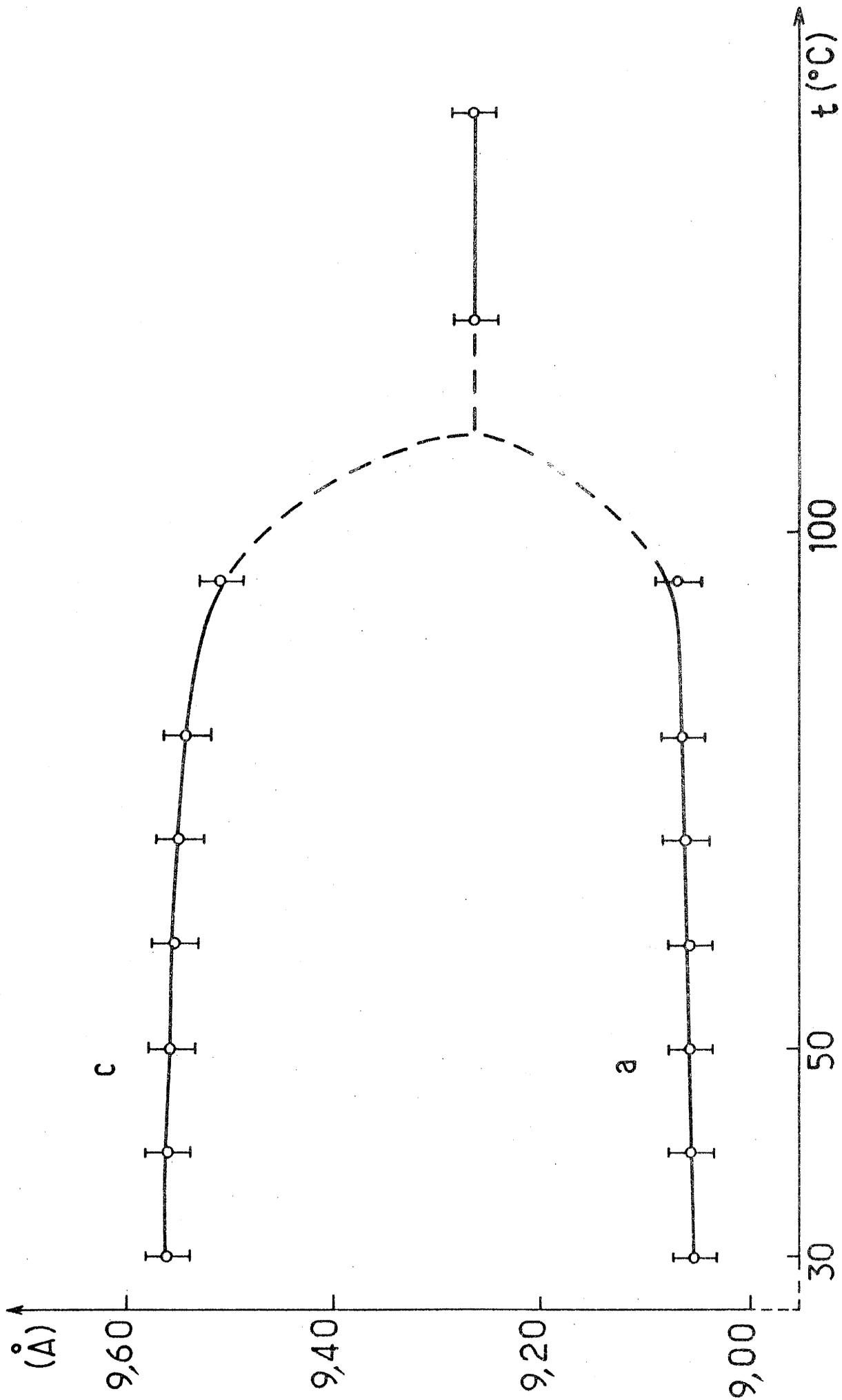


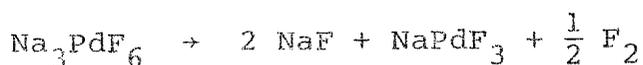
Fig. 10 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $\text{Cs}_2\text{RbPdF}_6$

- Caractérisation cristallographique.

$\text{Na}_3\text{PdF}_6$  est une poudre de couleur grise. Le spectre X à 25°C a été indexé dans le système monoclinique  $P2_1/n$  par isotypie avec la cryolithe  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (23).

Le tableau VI groupe les caractéristiques cristallographiques des deux phases. Son spectre d'indexation est donné en annexe au tableau XXIX.

L'analyse thermogravimétrique de  $\text{Na}_3\text{PdF}_6$  révèle que sous atmosphère inerte, cette phase est stable jusqu'à 60°C. Au-dessus de cette température, on observe un départ de fluor, et le produit se décompose en  $\text{NaPdF}_3$  et  $\text{NaF}$ . La perte de poids ( $\Delta m_{\text{exp.}} = 6,9\%$ ) correspond à la réaction de décomposition suivante ( $\Delta m_{\text{calc.}} = 6,6\%$ ) :



$\text{K}_3\text{PdF}_6$  et  $\text{Rb}_3\text{PdF}_6$  se présentent sous forme de poudres de couleur vert pâle, très hygroscopiques. Leurs spectres X présentent de grandes analogies avec ceux des phases de même formule telles que  $\text{K}_3\text{MnF}_6$  (24) et  $\text{K}_3\text{FeF}_6$  (25). L'analyse cristallographique montre en effet que leur structure dérive de  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  ou de l'elpasolite par une distorsion de type pseudoquadratique. La plupart des raies de diffraction des spectres de poudre peuvent être indexées avec les paramètres :

$$a = 8,85 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 8,38 \text{ \AA} \quad (\text{K}_3\text{PdF}_6)$$

$$a = 9,13 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 8,63 \text{ \AA} \quad (\text{Rb}_3\text{PdF}_6)$$

Toutefois, la présence de raies supplémentaires de faible intensité dénote l'existence d'une surstructure. Leurs spectres d'indexation sont donnés en annexe aux tableaux XXX et XXXI. Il faut noter que dans  $\text{K}_3\text{PdF}_6$  et  $\text{Rb}_3\text{PdF}_6$  le rapport  $\frac{c}{a}$  est inférieur à 1. Une constatation indentique avait été

TABLEAU VI

	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{Na}_3\text{PdF}_6$
Symétrie	monoclinique $P 2_1/n$	monoclinique $P 2_1/n$
Paramètres cristallins	$a = 5,46 \text{ \AA}$ $b = 5,61 \text{ \AA}$ $c = 7,80 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ 11'$	$a = 5,54 \text{ \AA}$ $b = 5,78 \text{ \AA}$ $c = 8,22 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ$
Masse volumique expérimentale ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_{\text{exp.}} = 2,90 \pm 0,05$	$\rho_{\text{exp.}} = 3,58 \pm 0,05$
Masse volumique calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho_{\text{calc.}} = 2,95$ $(Z = 2)$	$\rho_{\text{calc.}} = 3,65$ $(Z = 2)$

faite pour le composé  $K_3MnF_6$  contenant l'ion Jahn-Teller  $Mn^{3+}$  (Tableau VII). Ce résultat pourrait être lié à un ordre antiferrodistorsif des orbitales  $d_z^2$ .

A température ambiante,  $Cs_3PdF_6$  est cubique. A  $25^\circ C$ , le paramètre de la maille cristalline est égal à  $9,36 \text{ \AA}$ . L'indexation de son spectre de poudre est donnée en annexe au tableau XXXII.

## II - 2 - ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.

### II - 2 - 1 - Généralités sur la configuration électronique $d^7$ .

Le palladium (+III) comporte sept électrons d. Le diagramme d'énergie relative  $E/B$  (Tanabe-Sugano) des différents termes issus de la configuration d'un ion  $d^7$  en fonction du rapport  $Dq/B$  est donné à la figure 11. (B : paramètre de répulsion de Racah) (26). Selon l'importance du champ cristallin  $10 Dq$ , le terme fondamental peut être  ${}^4T_{1g}$  (configuration dite à spin fort  $t_{2g}^5 e_g^2$ ), ou  ${}^2E_g$  (configuration à spin faible  $t_{2g}^6 e_g^1$ ).

En configuration de type spin fort il n'existe qu'un effet Jahn-Teller "d'état triplet" donc peu important ; en revanche en configuration de type spin faible l'effet Jahn-Teller est important et caractérisé par une déformation de type  $D_{4h}$  (Fig. 12). Chaque terme s'éclate alors en deux composantes :

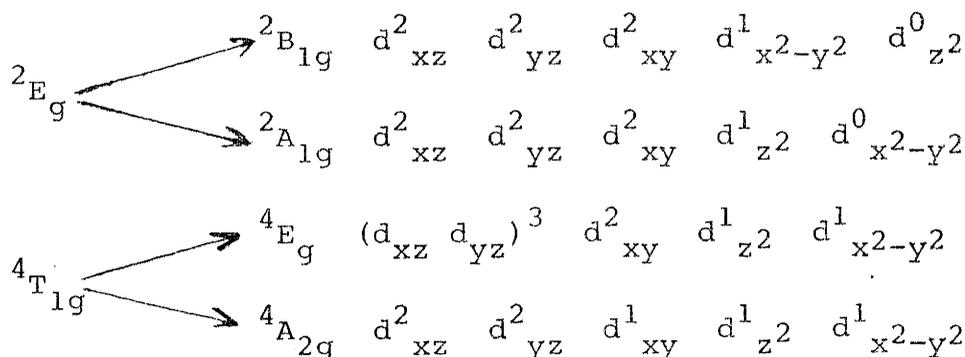


TABLEAU VII

Composé	Paramètres cristallins		$\frac{c}{a}$
	a (Å)	c (Å)	
$K_3FeF_6$	8,59	8,66	1,01
$K_3MnF_6$	8,75	8,30	0,95
$K_3PdF_6$	8,85	8,38	0,95
$Rb_3PdF_6$	9,13	8,63	0,95

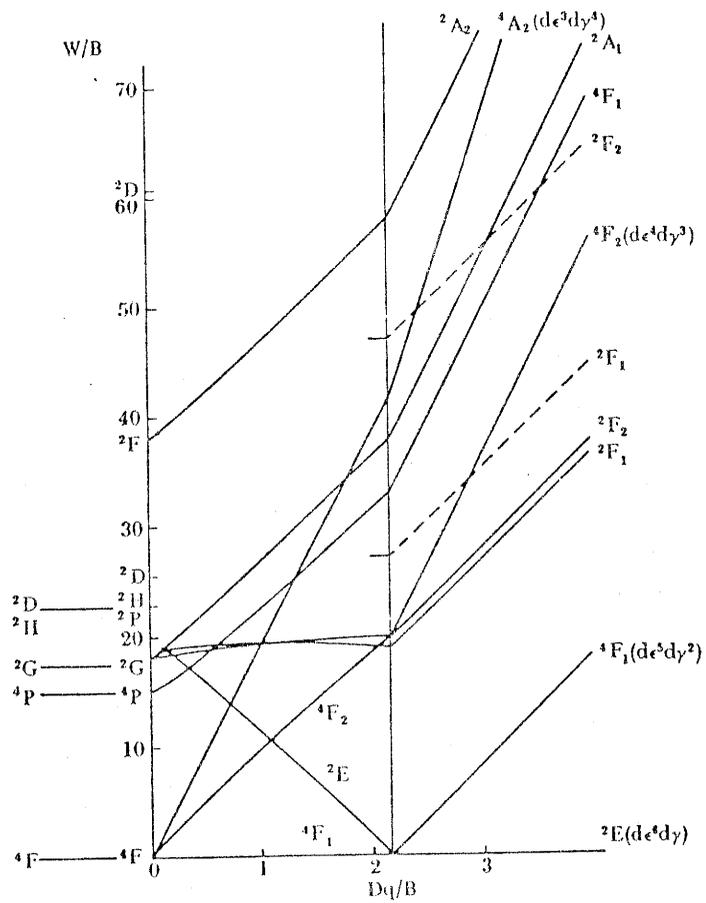


Fig. 11 - Décomposition des états de la configuration  $d^7$  par un champ octaédrique (TANABE et SUGANO 1954).

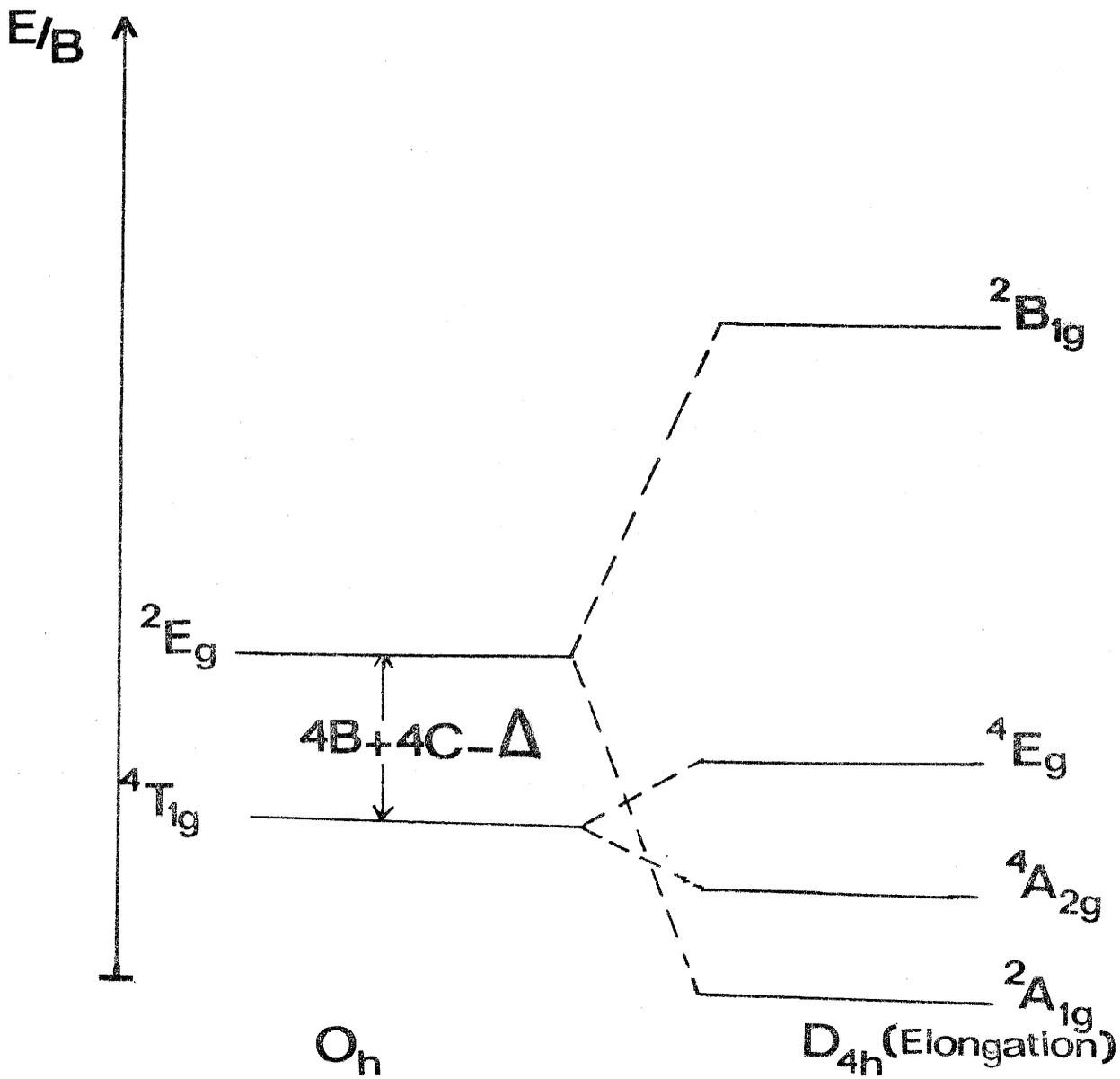


Fig. 12

Les deux premières correspondent soit à la compression soit à l'élongation de l'octaèdre  $(\text{PdF}_6)^{3-}$ . Dans ces deux cas les valeurs de  $g$  sont différentes et ont été calculées :

$$\text{Pour le terme } {}^2B_{1g} \begin{cases} g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda}{\Delta_i} \\ g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\Delta_i} \end{cases}$$

$$\text{Pour le terme } {}^2A_{1g} \begin{cases} g_{\parallel} = g_e = 2,0023 \\ g_{\perp} = g_e - \frac{6\lambda}{\Delta_i} \end{cases} ,$$

où  $\lambda$  est la constante du couplage spin-orbite, et  $\Delta_i$  la séparation en énergie entre l'orbitale contenant l'électron célibataire et l'orbitale  $i$  avec laquelle s'effectue le mélange par le couplage spin-orbite.  $\lambda$  est positif lorsque la couche est moins qu'à moitié remplie, et négatif dans l'autre cas. Pour les ions  $4d$  la valeur de  $\lambda$  est importante, par exemple pour Pd (+III), elle est de l'ordre de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (27).

#### II-2-2- Caractérisation de la configuration électronique de Pd (+III) par RPE.

L'étude par R.P.E. des phases contenant Pd (+III) a été effectuée entre 4,2 et 300 K. Dans tous les cas, un signal intense est observé dans tout le domaine de température. Les résultats spectroscopiques obtenus sont présentés au tableau VIII et les figures 13 à 20 donnent l'allure des spectres RPE.

Trois types de comportements peuvent être distingués selon la nature du spectre à 4,2 K :

a)- un signal correspondant à une symétrie axiale du polyèdre de coordination du palladium trivalent est observé pour  $\text{NaPdF}_4$ ,  $\text{K}_2\text{NaPdF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{NaPdF}_6$ ,  $\text{Rb}_2\text{KPdF}_6$  et  $\text{Na}_3\text{PdF}_6$ . Ces spectres sont caractérisés par deux valeurs

TABLEAU VIII

Composé	Symétrie du spectre à 4,2 K	$g_{iso.}$	$g_1$ ou $g_1$	$g_2$ $g_2$	$g_3$	$\bar{g}$
$NaPdF_4$	quadratique	—	2,263	2,050 <sub>5</sub>		2,194
$K_2NaPdF_6$	quadratique	—	2,295	2,012 <sub>8</sub>		2,205
$Rb_2NaPdF_6$	quadratique	—	2,298 <sub>5</sub>	2,013 <sub>7</sub>		2,208
$Rb_2KPdF_6$	quadratique	—	2,280	2,052		2,207
$Na_3PdF_6$	quadratique	2,220 (à 295K)	2,312	2,025		2,220
$Cs_2KPdF_6$	orthorhombique	—	2,297	2,197	2,012	2,172
$Cs_2RbPdF_6$	orthorhombique	—	2,287	2,216	2,073	2,194
$K_2LiPdF_6$	isotrope	2,208		—		
$K_3PdF_6$	isotrope	2,206		—		
$Rb_3PdF_6$	isotrope	2,211		—		
$Cs_3PdF_6$	isotrope	2,212		—		

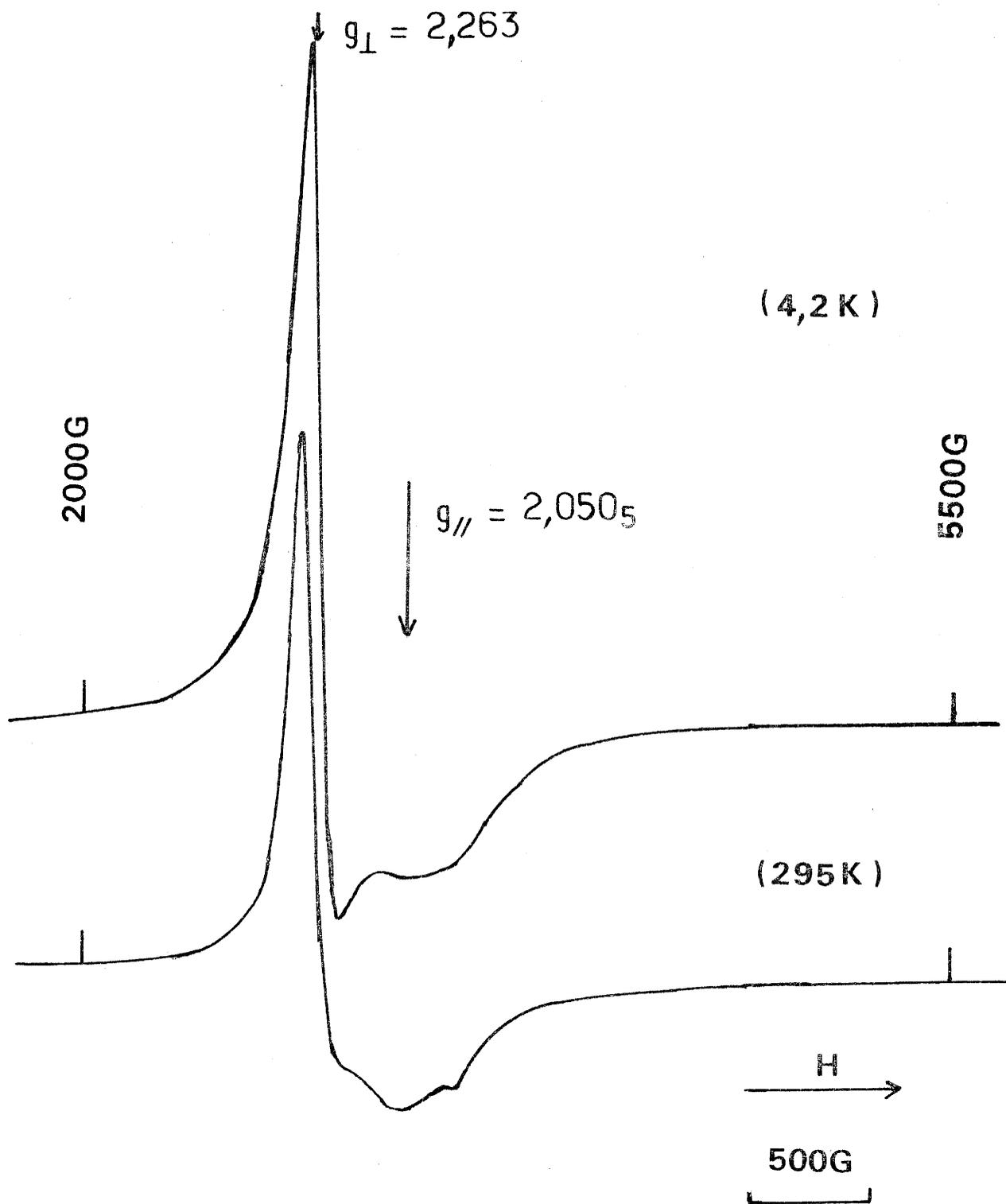


Fig. 13 - Spectres R.P.E. de NaPdF<sub>4</sub>

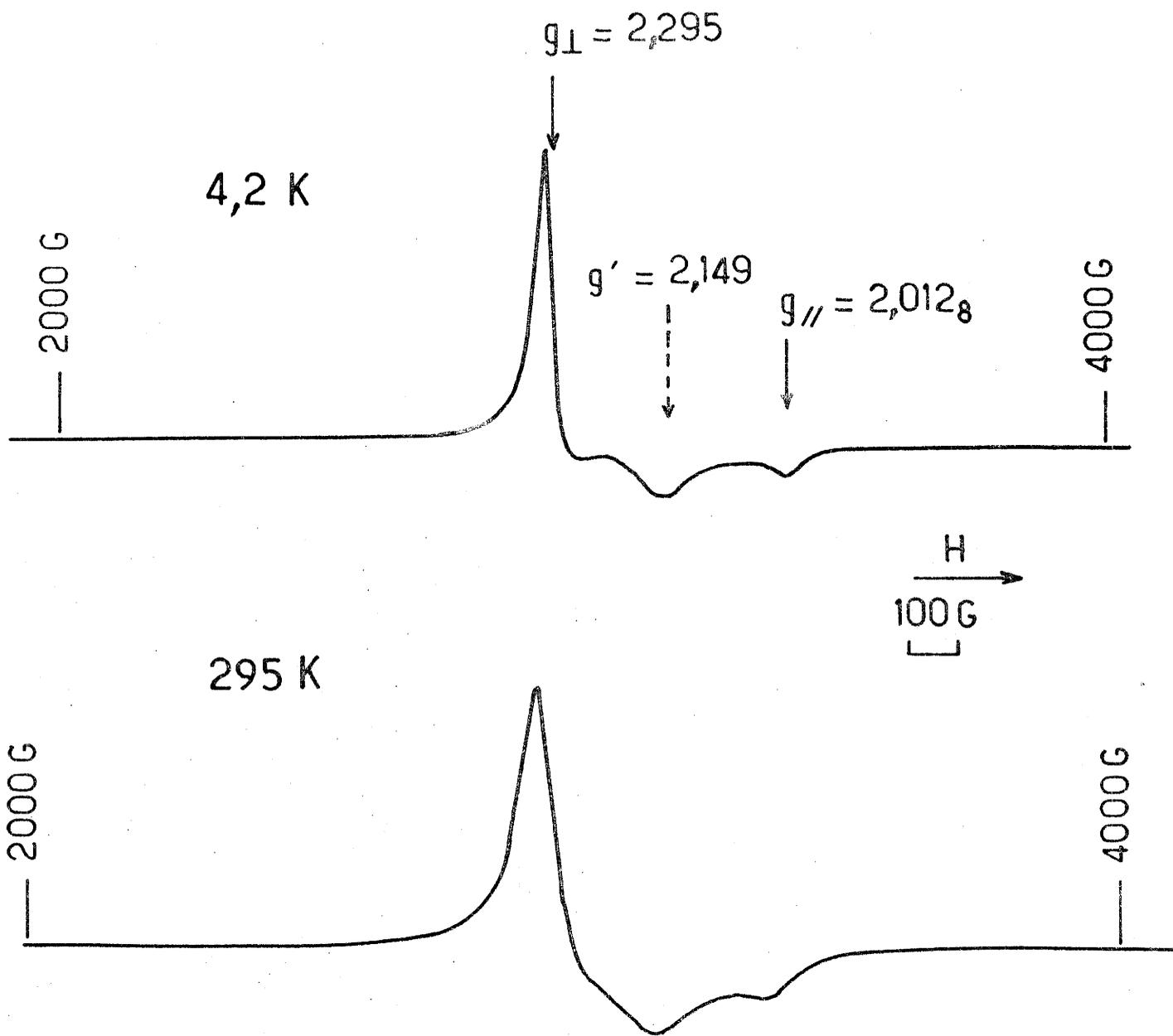


Fig. 14 - Spectres R.P.E. de  $K_2NaPdF_6$

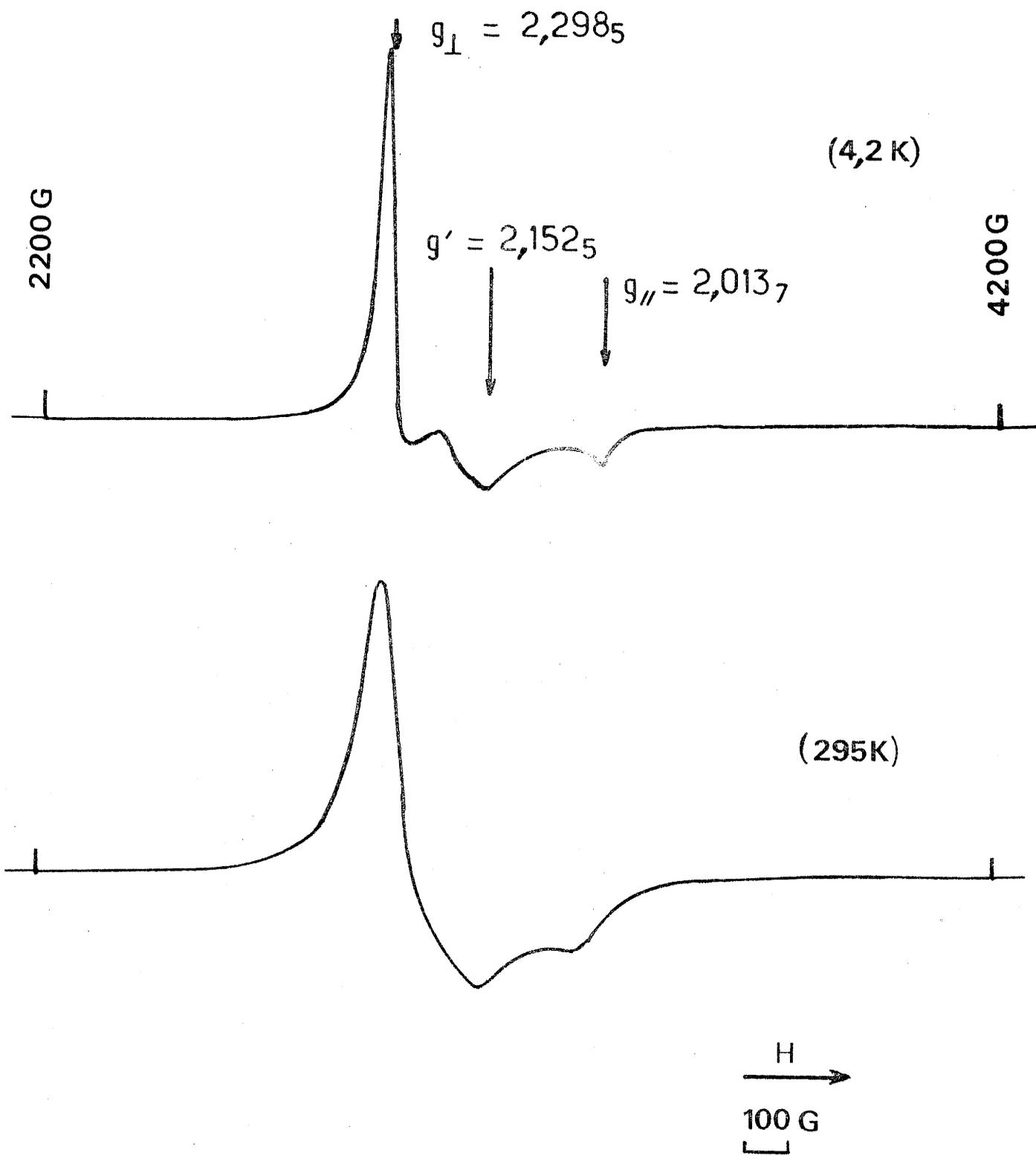


Fig. 15 - Spectres R.P.E. de  $\text{Rb}_2\text{NaPdF}_6$

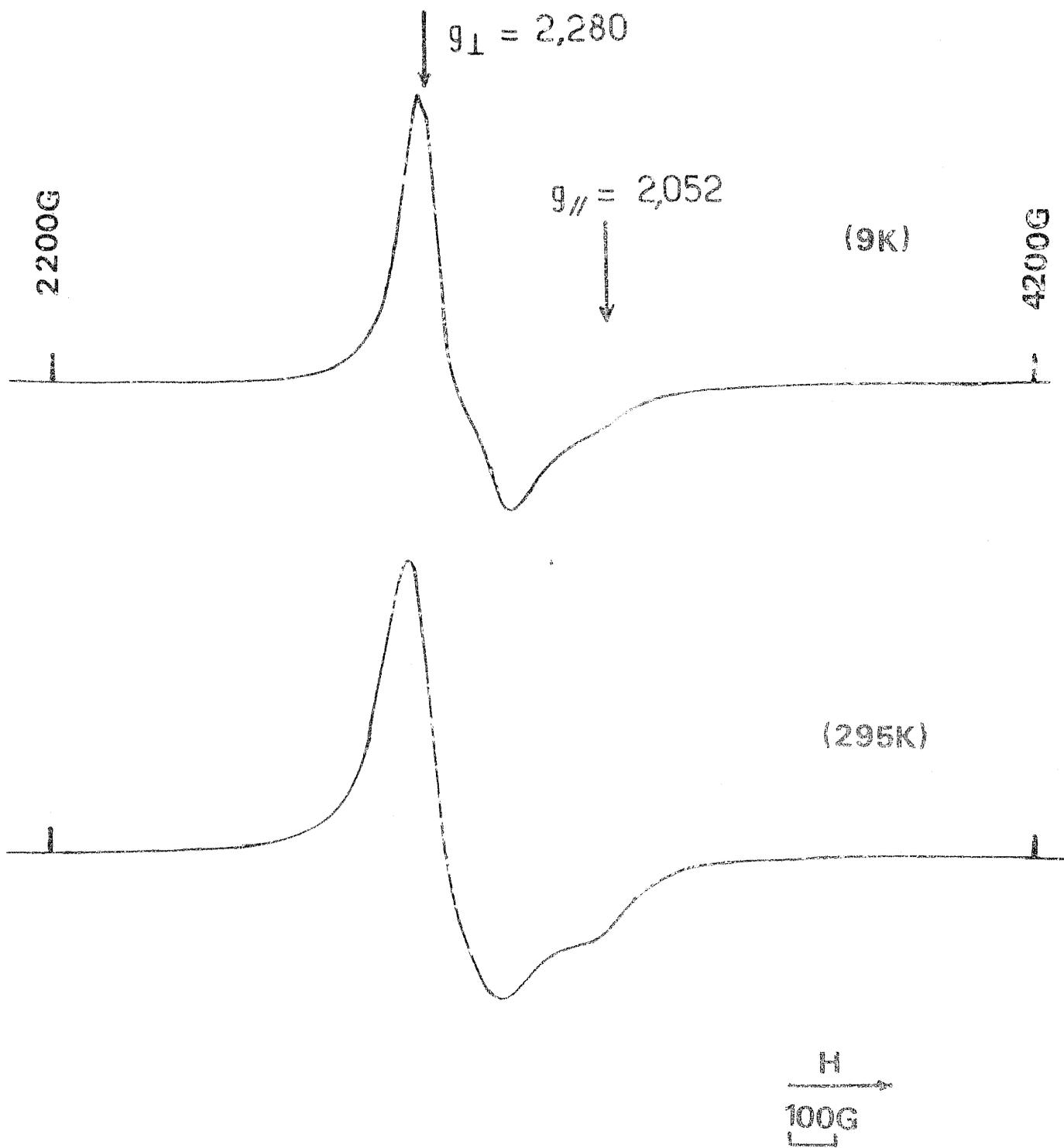
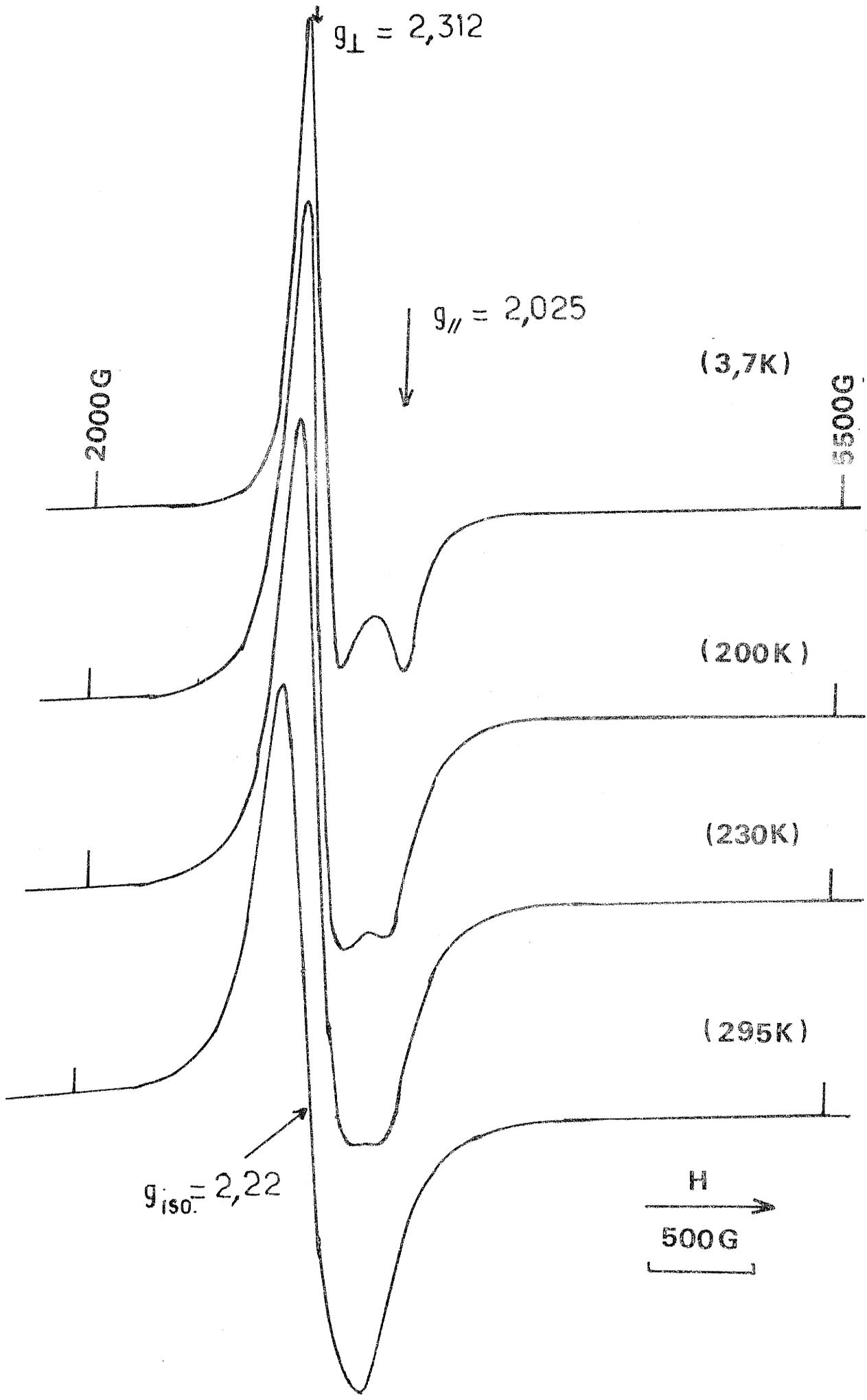


Fig. 16 - Spectres R.P.E. de  $\text{Rb}_2\text{KPdF}_6$



$g_{\perp} = 2,312$

$g_{\parallel} = 2,025$

(3,7K)

2000G

5500G

(200K)

(230K)

(295K)

$g_{iso.} = 2,22$

H

500G

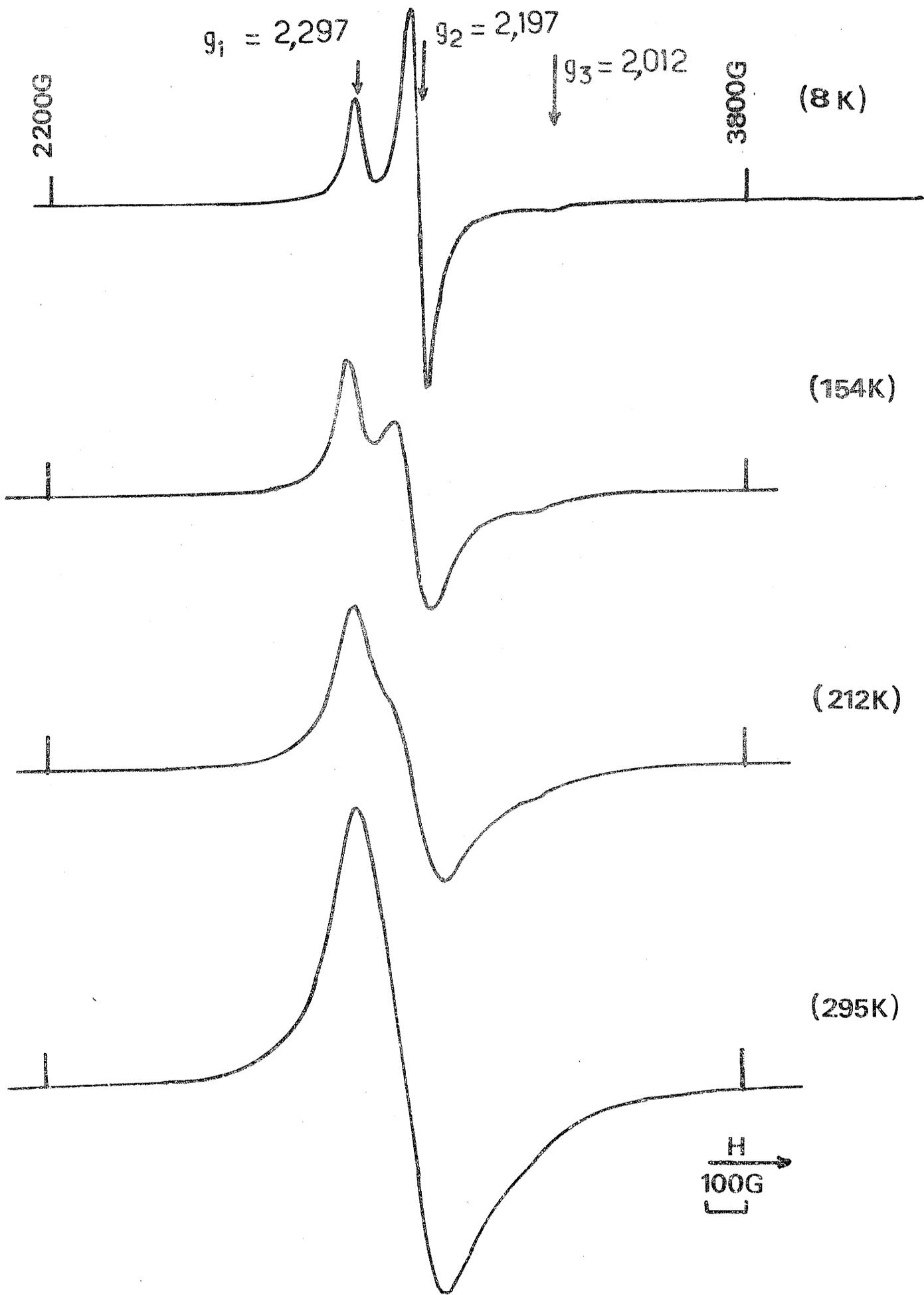


Fig. 18 - Spectres R.P.E. de  $Cs_2KPF_6$

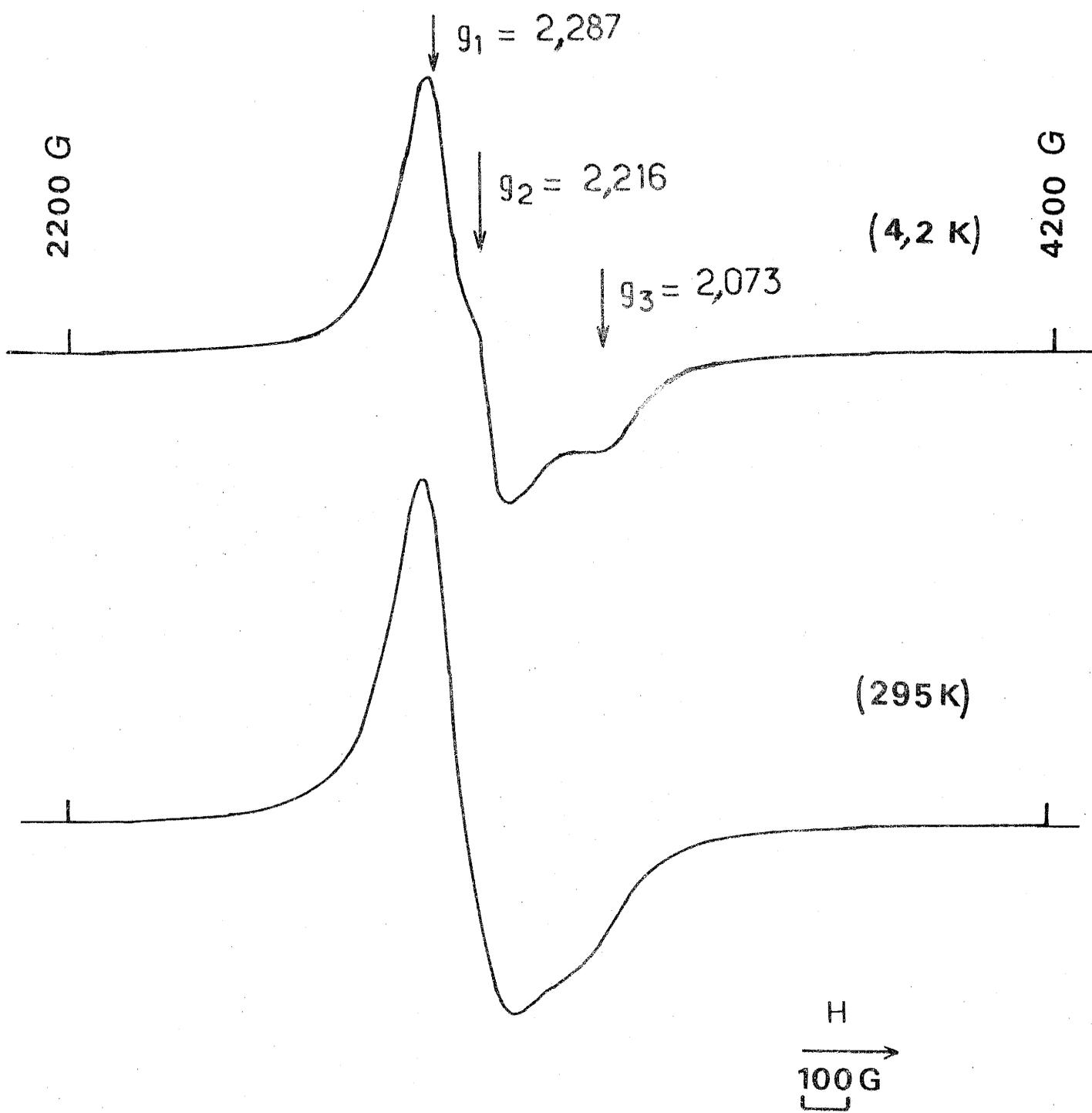


Fig. 19 - Spectres R.P.E. de  $\text{Cs}_2\text{RbPdF}_6$

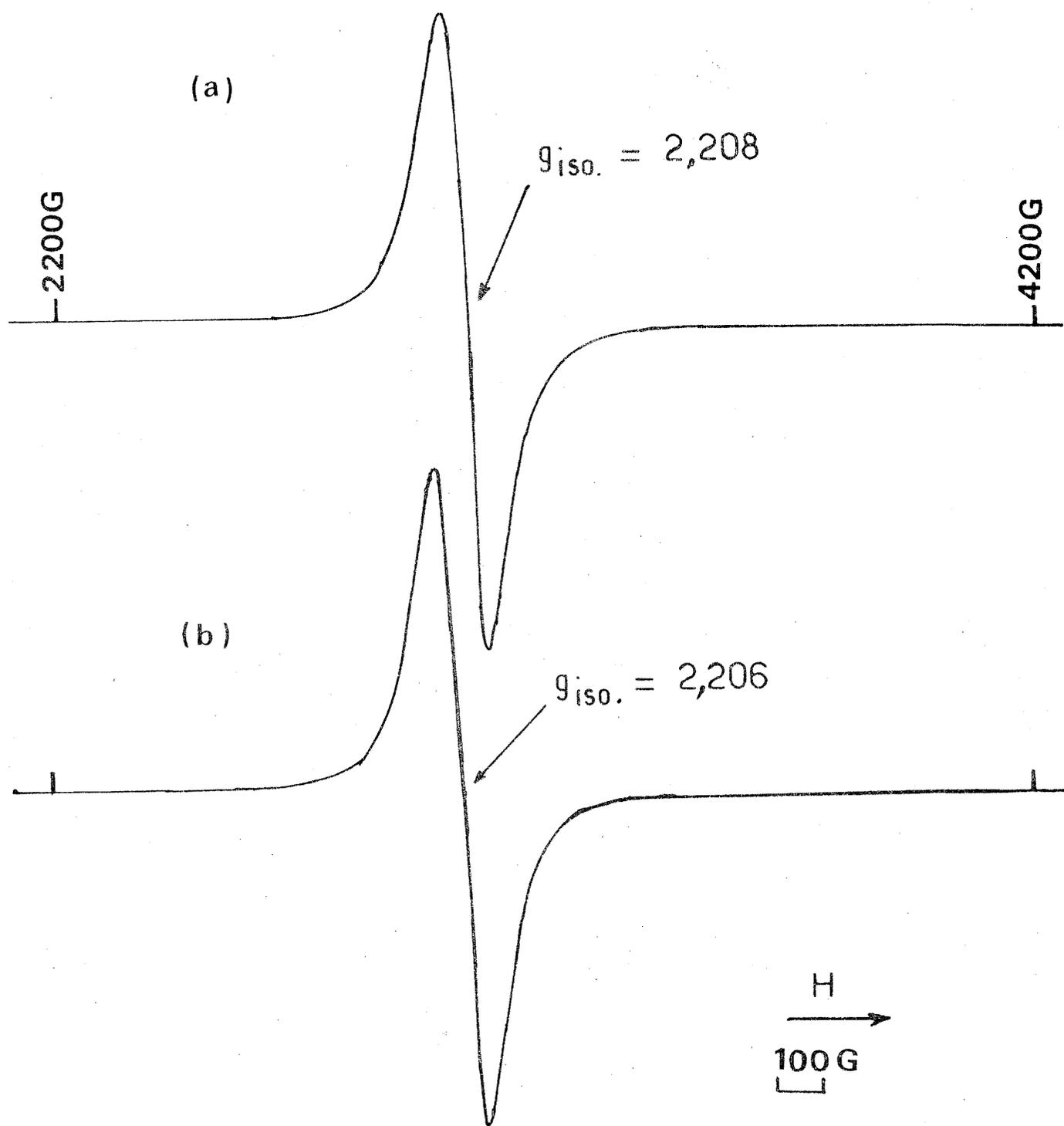


Fig. 20 - Spectres R.P.E. de  $K_2LiPdF_6$  (a) et de  $K_3PdF_6$  (b) à 4,2K.

distinctes de  $g$  :  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$ . L'évaluation moyenne de  $g$  :  $\bar{g} = \sqrt{\frac{g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2}{3}}$  fournit une valeur proche de 2,2.

Pour les elpasolites contenant du césium :  $\text{Cs}_2\text{KPdF}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{RbPdF}_6$  des spectres de symétrie orthorhombique sont observés à 4,2 K. Le facteur de Landé comporte alors trois composantes :  $g_1, g_2, g_3$ . Le calcul de  $g$  moyen :

$$\bar{g} = \sqrt{\frac{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}{3}}$$

conduit également à des valeurs voisines de 2,2.

c) - pour  $\text{K}_2\text{LiPdF}_6$  et  $\text{A}_3\text{PdF}_6$  ( $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) on observe dans toute la gamme de températures un signal isotrope centré sur des valeurs de  $g$  proches de 2,2.

Dans tous les cas, l'allure des spectres R.P.E. ainsi que la valeur moyenne de  $g$  obtenue confirme sans ambiguïté la présence du palladium dans un état électronique comportant un seul électron célibataire. Elle constitue la preuve formelle de l'existence de Pd(+III) en configuration électronique à spin faible  $t_{2g}^6 e_g^1$ .

On peut signaler les caractéristiques très différentes des spectres RPE des composés de Pd (+II) à spin fort  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$  ainsi que l'absence de spectres RPE pour Pd (+II) ( $t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0$ ) et Pd (+IV) ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) à l'état spin faible.

### II-2-3- Discussion.

Lorsque les spectres RPE présentent une symétrie axiale à 4,2 K les valeurs observées :  $g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2$  impliquent l'occupation de l'orbitale  $d_{z^2}$  par l'électron  $d$  non apparié. On note de plus la présence d'un signal intermédiaire à  $g \approx 2,15$  très proche de la valeur  $\frac{g_{\parallel} + g_{\perp}}{2}$ . Ce signal a déjà été observé pour d'autres composés contenant des ions  $d^7$  à spin faible ( $\text{Ni}^{\text{III}}$  dans  $\text{Cs}_2\text{KNiF}_6$  ou  $\text{Co}^{\text{II}}$  dans  $\text{K}_2\text{BaCo}(\text{CN})_6$ ). Il a été interprété par Reinen et al.

comme provenant d'un rétrécissement par échange. Ces couplages interviendraient entre ions Pd<sup>III</sup> dans la direction (101) de la maille élémentaire, c'est à dire selon la diagonale d'une face du pseudocube (28, 29).

Dans le cas d'un ion d<sup>7</sup> à spin faible et lorsque l'électron non apparié occupe l'orbitale d<sub>z<sup>2</sup></sub>, le calcul des valeurs de g donne dans une première approximation :

$$g_{\parallel} = 2,0023 ;$$

$$g_{\perp} = 2,0023 - \frac{6\lambda}{\Delta E} ;$$

$\Delta E$  étant la différence d'énergie entre les orbitales d<sub>xz</sub> et d<sub>yz</sub> d'une part et d<sub>z<sup>2</sup></sub> d'autre part ;  $\lambda$  la constante de couplage spin-orbite (négative dans ce cas).

L'examen du spectre montre néanmoins que g<sub>∥</sub> est légèrement supérieur au facteur de Landé de l'électron libre et qu'une approximation d'ordre supérieur est nécessaire.

LACROIX, HÖCHLI et MÜLLER ont calculé les valeurs de g<sub>∥</sub> et g<sub>⊥</sub> jusqu'au troisième ordre (30) :

$$g_{\parallel} = 2,0023 + 2 \left( \frac{\lambda}{\delta} \right)^2,$$

$$g_{\perp} = 2,0023 - 3\lambda \left( \frac{1,38}{\Delta E_3} + \frac{0,62}{\Delta E_4} \right) + 2 \left( \frac{\lambda}{\delta} \right)^2,$$

où  $\Delta E_3$  et  $\Delta E_4$  sont les différences d'énergie entre l'état fondamental  ${}^2A_{1g}({}^2E_g)$  et celles des configurations excitées de l'état  $t_{2g}^5 e_g^2 ({}^2T_{2g} \quad {}^2T_{2g})$ ,  $\delta$  est la différence d'énergie entre le niveau fondamental  ${}^2A_{1g}({}^2E_g)$  et les niveaux excités  ${}^4A_{2g}$  et  ${}^4E_g$  du quartet  ${}^4T_{1g}$  (Fig. 21).

Les spectres obtenus caractérisent donc un ordre ferrodistorif des octaèdres (PdF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> axialement allongés. Cet effet Jahn-Teller coopératif subsiste jusqu'à température ambiante pour K<sub>2</sub>NaPdF<sub>6</sub>, Rb<sub>2</sub>NaPdF<sub>6</sub> et Rb<sub>2</sub>KPdF<sub>6</sub> puisqu'on observe à 295 K un spectre similaire mais

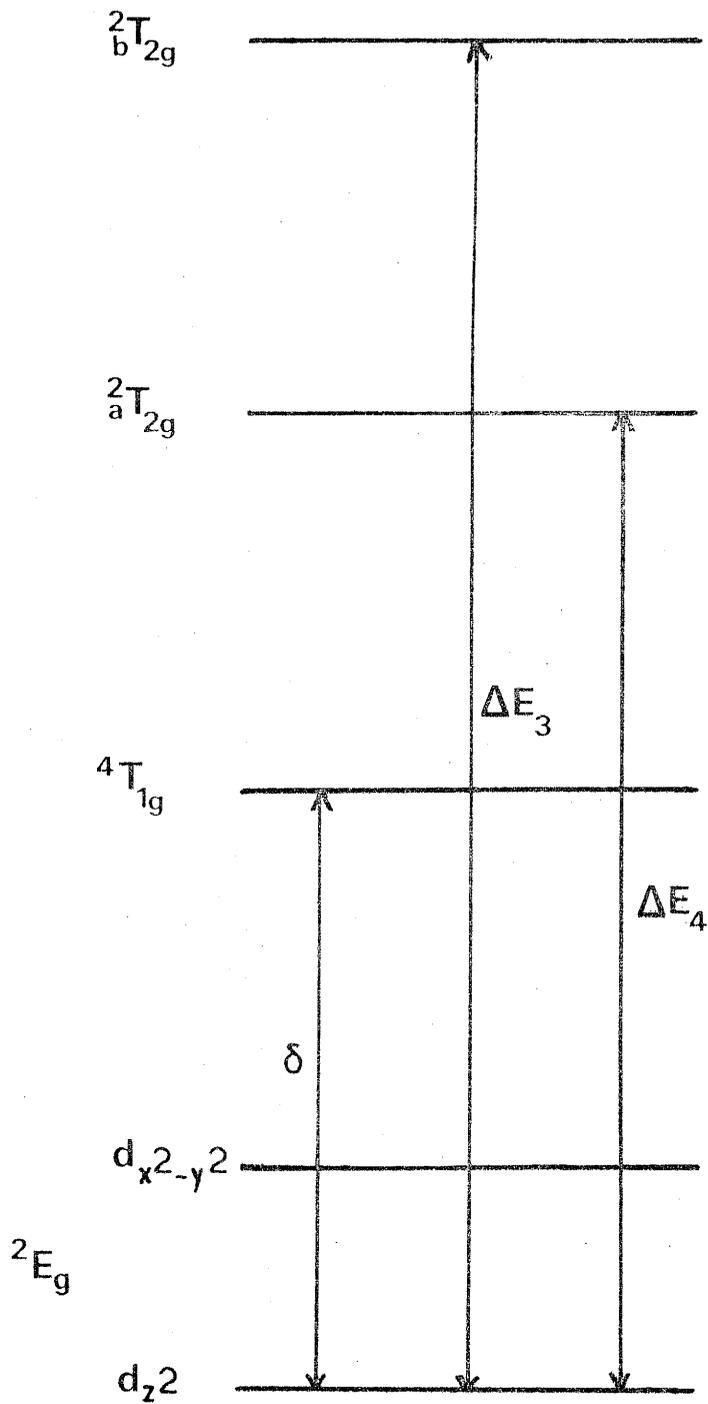


Fig. 21 - Diagramme d'énergie pour la configuration  $t_{2g}^6 e_g^1$  dans un champ de symétrie axiale (seul a été représenté l'éclatement à l'intérieur du niveau  ${}^2E_g$ ).

présentant des raies plus élargies. Pour  $\text{NaPdF}_4$ , le spectre est moins bien résolu à 295 K ; il reste néanmoins anisotrope et traduit le début du passage d'un effet Jahn-Teller statique à un effet dynamique. Dans le cas de  $\text{Na}_3\text{PdF}_6$  le spectre devient isotrope au dessus de 240 K. Une telle transition a été précédemment observée pour l'ensemble des elpasolites contenant Ni+III (28).

En ce qui concerne les spectres de symétrie orthorhombique ( $\text{Cs}_2\text{KPdF}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{RbPdF}_6$ ), c'est vraisemblablement la taille élevée du césium qui induit une distorsion supplémentaire au niveau du polyèdre de coordination du palladium. L'ordre Jahn-Teller est néanmoins de type ferrodistoratif comme dans les cas précédents de symétrie axiale. Les octaèdres présentent une direction de plus grande élongation correspondant à l'occupation de l'orbitale  $d_{z^2}$  par l'électron célibataire. A ce jour, il n'existe pas de calculs théoriques de  $g_1$ ,  $g_2$  et  $g_3$ . Les spectres RPE sont anisotropes dans tout le domaine de température étudié (Fig. 18 et 19). A 295 K ils sont toutefois moins bien résolus, caractérisant le passage progressif d'un signal orthorhombique vers un signal isotrope.

Le cas des spectres isotropes à 4,2 K (Fig.20) pose un problème car il semble difficile d'envisager qu'à basse température l'effet Jahn-Teller associé à Pd (+III) ne devienne pas statique. Le caractère isotrope des spectres indiquerait l'absence d'ordre ferrodistoratif tridimensionnel à longue distance. Ce phénomène se produirait donc pour  $\text{K}_3\text{PdF}_6$ ,  $\text{Rb}_3\text{PdF}_6$  et  $\text{Cs}_3\text{PdF}_6$  ainsi que pour  $\text{K}_2\text{LiPdF}_6$ . Dans ce dernier composé, la présence au-dessous de 10 K de couplages antiferromagnétiques entre ions Pd (+III) pourrait être responsable d'un rétrécissement par échange.

II - 3 - ETUDE MAGNETIQUE.II - 3 - 1 - Généralités.

La résonance paramagnétique électronique nous a permis d'établir sans ambiguïté que la configuration adoptée par le palladium +III dans les différentes structures décrites précédemment est de type spin faible  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Pour confirmer cette hypothèse une étude magnétique a été réalisée pour la plupart des composés obtenus.

Dans l'hypothèse de la seule contribution de spin, la valeur de la constante de Curie théorique de Pd(+III) en configuration  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$  peut être calculée d'après l'expression suivante :

$$C_{\text{théor.}} = \frac{N\beta^2 g^2 S(S+1)}{3k_B} \text{ avec } (S = \frac{1}{2} ; g = 2)$$

$C$  est égal à 0,375 par atome gramme de palladium.

Dans une étude antérieure, REINEN et al. (31) ont montré que, pour les ions possédant une configuration électronique à laquelle est associé un effet Jahn-Teller, la valeur de la constante de Curie est donnée par la formule suivante :

$$C = \frac{C_m \text{ théor.}}{2,0023} \bar{g} [1],$$

$\bar{g}$  étant la valeur moyenne du facteur de Landé déterminé par R.P.E..

Dans le chapitre précédent, nous avons classé les spectres R.P.E. des composés du palladium+III en trois types :

a - spectre isotrope :  $\bar{g} = g_{\text{iso}}$ .

b - spectre de symétrie axiale :  $\bar{g} = \sqrt{\frac{2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2}{3}}$

$$c - \text{spectre orthorhombique} : \bar{g} = \sqrt{\frac{g_1^2 + g_2^2 + g_3^2}{3}}$$

### II - 3 - 2 - Résultats expérimentaux.

L'évolution thermique des susceptibilités réciproques des elpasolites  $A_2BPdF_6$ , corrigée des contributions diamagnétiques des divers atomes présents est donnée à la figure 22.

Pour la plupart des composés, la variation de  $\chi_g^{-1}$  est linéaire dans un très vaste domaine de températures. Seule la valeur faiblement négative de la température de Curie paramagnétique (Tableau IX) semblerait indiquer la possibilité de faibles couplages antiferromagnétiques entre ions Pd (+III) à très basse température. Pour  $K_2LiPdF_6$ , le phénomène est plus caractéristique avec  $\theta_p = -23$  K.

Une étude effectuée au magnétomètre SQUID entre 1,6 et 20 K et pour des champs magnétiques compris entre 0 et 50 kOe montre que l'aimantation varie linéairement avec le champ magnétique appliqué dans tout le domaine de températures. Un minimum est observé dans la courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  aux alentours de 9K (Fig.22). Les couplages antiferromagnétiques pourraient intervenir entre ions Pd (+III) par l'intermédiaire des orbitales 2p du fluor et 2s du lithium selon la séquence Pd-F-Li-F-Pd. Bien que la distance entre deux atomes de palladium soit importante ( $\sim 9$  Å), ces interactions sont favorisées par la présence de l'électron célibataire sur l'orbitale  $d_{z^2}$  ainsi que par la connexion des octaèdres  $PdF_6$  et  $LiF_6$  par leurs sommets. Toutefois, des interactions entre octaèdres  $PdF_6$  selon la diagonale des faces de la maille cubique (distance Pd-Pd de l'ordre de 6Å environ) ne peuvent pas être exclues. Sur le tableau IX sont également comparées les valeurs des constantes de Curie expérimentales et calculées en utilisant la formule [1].

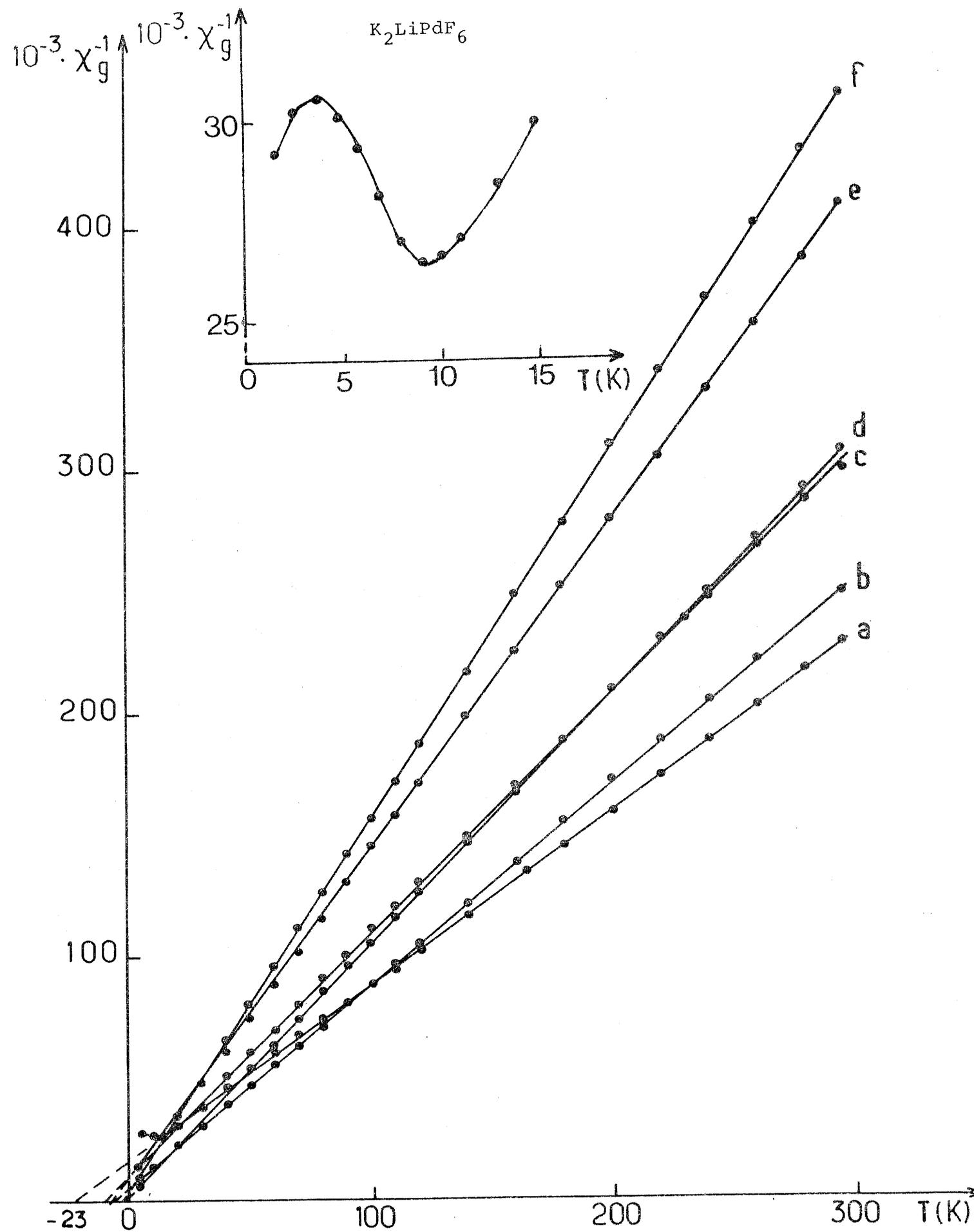


Fig. 22 - Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $K_2LiPdF_6$  (a),  $K_2NaPdF_6$  (b),  $Rb_2NaPdF_6$  (c),  $Rb_2KPdF_6$  (d),  $Cs_2KPdF_6$  (e),  $Cs_2RbPdF_6$  (f).

TABLEAU IX

Composé	$\bar{g}$	$C_m$ calc.	$C_m$ exp.	$\theta_p$ (K)
$K_2LiPdF_6$	2,208	0,414	0,424	- 23
$K_2NaPdF_6$	2,205	0,413	0,390	- 8
$Rb_2NaPdF_6$	2,208	0,414	0,420	- 10
$Rb_2KPdF_6$	2,207	0,413	0,417	- 2
$Cs_2KPdF_6$	2,169	0,406	0,388	- 6
$Cs_2RbPdF_6$	2,192	0,411	0,375	- 3
$K_3PdF_6$	2,206	0,413	0,410	0
$Rb_3PdF_6$	2,211	0,414	0,380	0

## II - 3 - 3 - Discussion.

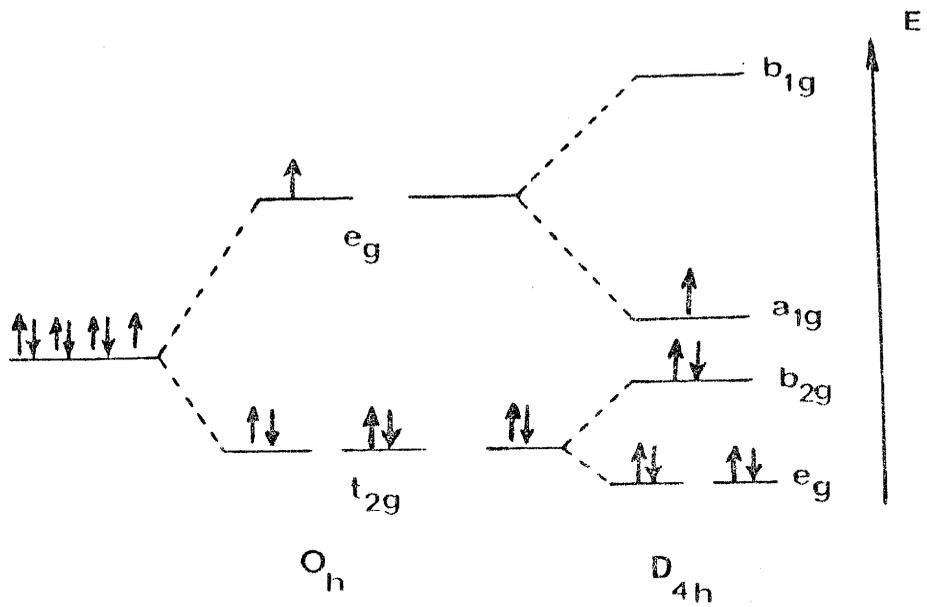
Dans les séries d'éléments de transition d, et pour une même configuration  $d^n$ , un certain nombre d'évolutions interviennent lorsque l'on passe de la première série à la seconde et la troisième :

- le paramètre de l'éclatement de champ de ligand  $Dq$  augmente de façon très appréciable ;
- le paramètre de répulsion interélectronique  $B$  diminue ;
- une augmentation considérable de la constante de couplage spin-orbite est observée.

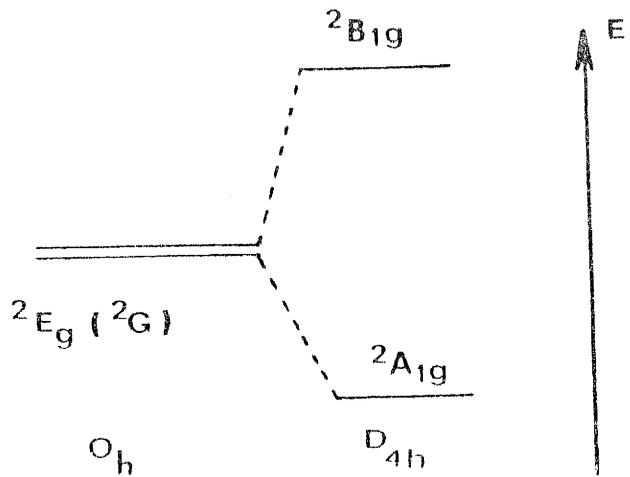
Alors que dans la série 3d, l'ion  $F^-$  peut être considéré comme ligand à champ faible, les fluorures des éléments 4d et 5d possèdent pratiquement tous une configuration à champ fort en raison de l'augmentation de  $Dq$  et de la diminution simultanée de  $B$ . Une bonne illustration de cette évolution est fournie par l'étude des degrés d'oxydation +III de Ni, Pd et Pt. Le diagramme énergétique des orbitales d et l'éclatement du terme fondamental en symétrie  $D_{4h}$  sont fournis à la figure 23.

A titre d'exemple, la figure 24 représente la variation de la susceptibilité molaire réciproque de  $Na_3NiF_6$ . Dans ce composé, Ni (+III) possède une configuration à spin fort  $t_{2g}^5 e_g^2$  à température plus élevée. Un tel comportement se retrouve dans plusieurs composés fluorés à base de Ni (+III) (32, 33). Nous avons vu que ce n'était pas le cas pour les composés de Pd (+III) dont la configuration électronique reste de type spin faible pour toute température.

Le degré d'oxydation Pt (+III) n'a pu être obtenu dans les fluorures et oxydes en raison de la stabilisation des hauts degrés d'oxydation dans la série 5d, notamment Pt (+IV) de configuration spin faible  $t_{2g}^6 e_g^0$ .



a) Diagramme d'énergie des orbitales d du palladium +III.



b) Eclatement du terme fondamental du palladium +III en symétrie  $D_{4h}$ .

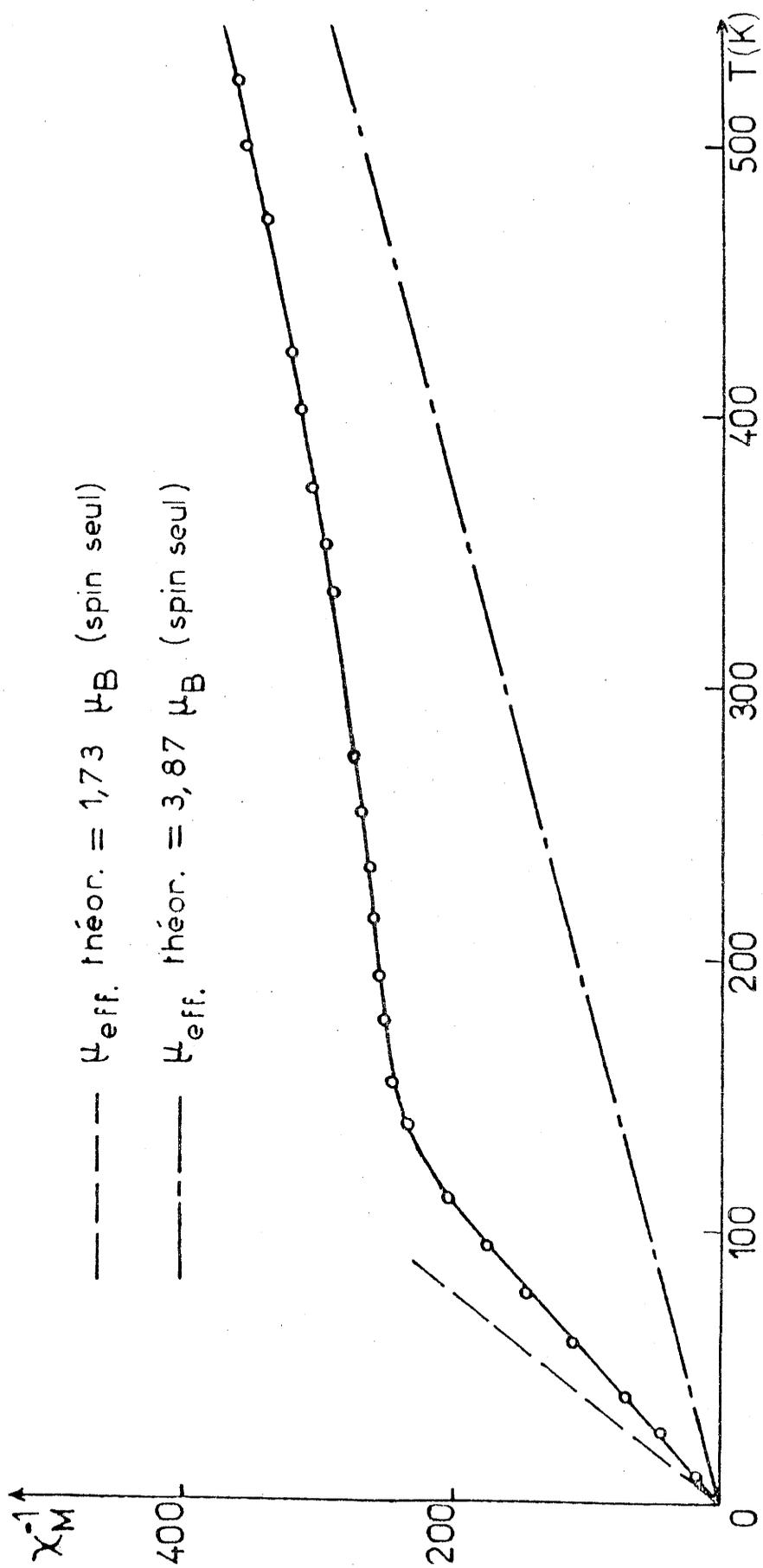


Fig. 24 - Variation thermique de la susceptibilité réciproque de  $\text{Na}_3\text{NiF}_6$  (Réf.33).

II - 4 - ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS)  
DE QUELQUES COMPOSES FLUORES DU PALLADIUM.

II - 4 - 1 - But et domaine d'applications  
de l'XPS.

Le but de l'XPS est essentiellement d'obtenir des informations sur l'état et l'environnement d'un atome en déterminant avec précision l'énergie des niveaux électroniques par détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X monoénergétiques. La raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium d'énergie  $h\nu = 1486,6\text{eV}$ , ou celle du magnésium d'énergie  $h\nu = 1253,6\text{eV}$  sont en général utilisées. L'énergie cinétique des photoélectrons  $E_C(K)$  est mesurée par un analyseur électrostatique. L'énergie de liaison  $E_L(K)$  de l'électron sur son orbitale K avant éjection est alors déterminée directement d'après le principe de la conservation de l'énergie :

$$E_L(K) = h\nu - E_C(K)$$

La méthode permet de sonder les premières dizaines d'angströms de la surface d'un échantillon ; les informations fournies sont ainsi extrêmement sensibles à la fois aux propriétés de surface et à la nature des éléments mis en jeu.

L'XPS en tant que technique spectroscopique présente l'avantage d'être non destructive, sensible, applicable à tout élément (sauf l'hydrogène et l'hélium qui n'ont pas d'orbitales de coeur). L'échantillon peut être solide, liquide ou gazeux, à la limite en très faible quantité ( $10^{-8}\text{g}$ ).

L'ensemble des informations est directement relié à la structure électronique de l'élément, que ce soit au niveau des états électroniques de coeur : énergie de liaison (identification de l'atome), déplacements

chimiques (mesure de l'environnement), multiplets de spin (distribution des électrons célibataires), ou des niveaux de valence : structure des orbitales moléculaires, densité d'état de bandes... .

#### II - 4 - 2 - Résultats relatifs aux composés fluorés du palladium.

La figure 25 représente les spectres XPS de Pd et des fluorures simples PdF<sub>2</sub> et Pd<sub>2</sub>F<sub>6</sub> dans une gamme d'énergie de 1000eV. Les pics les plus intenses de Pd correspondent à l'émission de photoélectrons provenant des couches 3d et 3p. L'énergie de liaison est d'autant plus grande que les couches sont profondes.

Les composés fluorés de palladium que nous avons étudiés sont les suivants : PdF<sub>2</sub> rutile, PdF<sub>2</sub> haute pression (H.P.), RbPdF<sub>3</sub>, CdPdF<sub>4</sub>, Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub>, NaPdF<sub>4</sub> et les phases A<sub>3</sub>PdF<sub>6</sub> (A = alcalin).

Les fluorures à base de palladium (+II) sont en général stables sous photoirradiation X dans le vide du spectromètre (10<sup>-8</sup> torr). Par contre un processus de décomposition apparaît dans le cas des fluorures ternaires contenant Pd à des degrés d'oxydation supérieurs : une décroissance de l'intensité des raies XPS correspondant à la fois aux niveaux Pd 3d et F 1s intervient souvent après une irradiation de 30 minutes.

Exception faite de Pd<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, l'étude XPS des séries de fluorures contenant Pd<sup>IV</sup> : M<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M = Ni, Cu, Zn, Cd) et Na<sub>2</sub>PdF<sub>6</sub>, s'est avérée impossible en raison de l'extrême hygroscopicité de ces matériaux et de l'instabilité des espèces Pd<sup>IV</sup> sous irradiation, une réduction en Pd<sup>II</sup> étant généralement observée.

Tous les spectres ont été obtenus à partir de trois échantillons indépendants et enregistrés en doubles

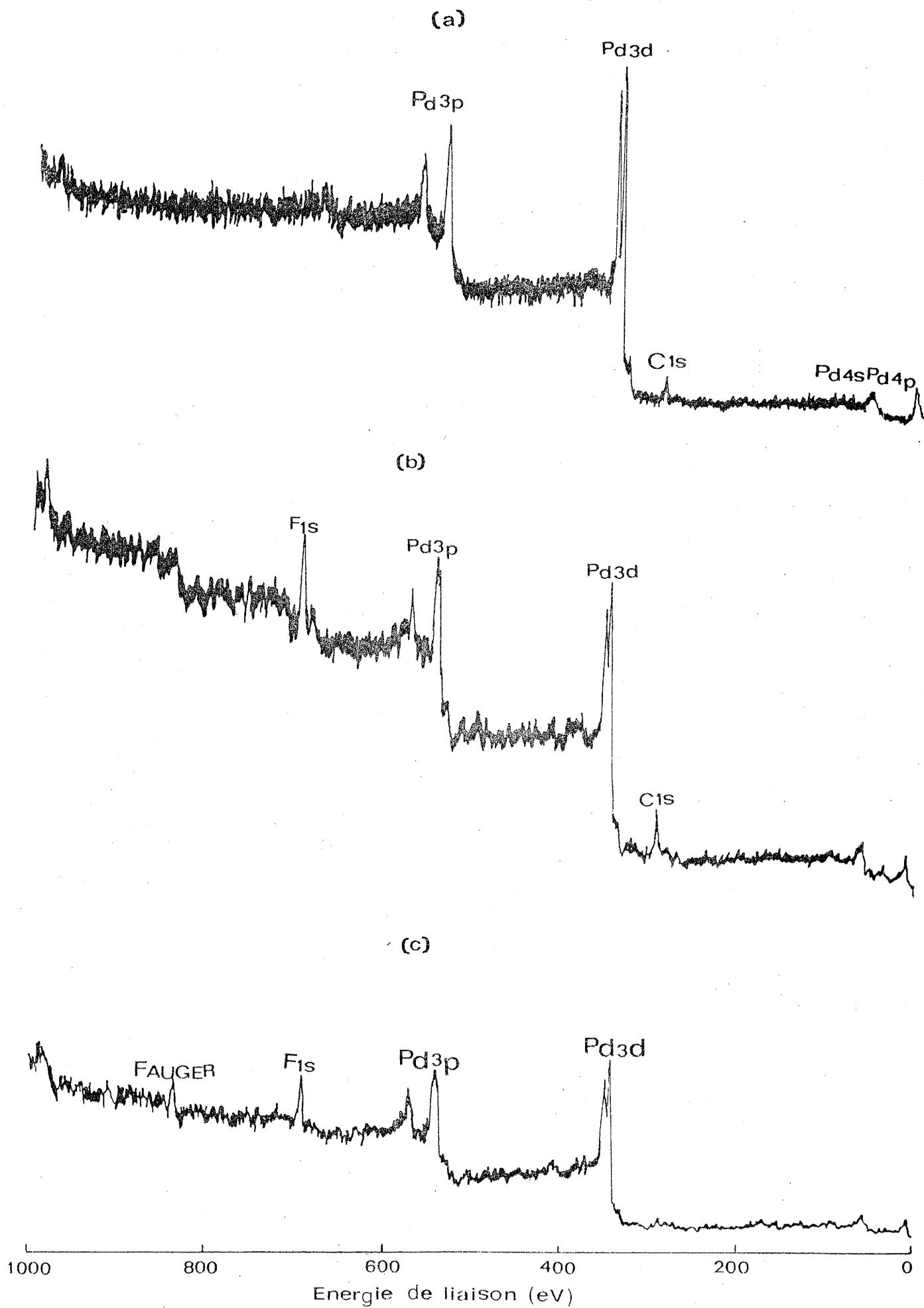


Fig. 25 - Spectres XPS de Pd métallique (a), de PdF<sub>2</sub> rutile (b) et de Pd<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (c).

exemplaires. Un accord satisfaisant a été trouvé entre les diverses séries de mesures et l'incertitude sur les énergies de liaison des pics Pd 3d et F 1s a pu être évaluée à  $\pm 0,2\text{eV}$  et  $\pm 0,4\text{eV}$  respectivement.

Les spectres XPS de Pd 3d et F 1s asymétriques ou présentant des épaulements ont été résolus en deux ou plusieurs composantes par déconvolution.

Il faut noter que la présence éventuelle d'oxydation est difficilement décelable car la raie XPS O 1s<sub>1/2</sub> de l'oxygène dans PdO ( $E_p = 529,5\text{eV}$ ) ne peut pas être résolue à cause de la superposition du pic Pd 3p<sub>3/2</sub> du palladium (Pd métallique :  $E_p = 531\text{eV}$  ; PdO :  $E_p = 533\text{eV}$ ) (34). Toutefois aucun épaulement n'a été observé dans la zone de basses énergies des raies Pd 3d<sub>5/2</sub>, région qui correspond à la présence de palladium associé à l'oxygène.

Pour l'interprétation des résultats spectroscopiques relatifs à ces composés, il nous a semblé nécessaire de rappeler brièvement leurs caractéristiques structurales.

#### II-4-2-1- Données cristallographiques.

##### - PdF<sub>2</sub> rutile

La structure de la variété rutile de PdF<sub>2</sub> est formée de chaînes d'octaèdres (PdF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> mettant en commun deux arêtes opposées. Ces chaînes sont orientées le long de l'axe  $\vec{c}$  de la maille quadratique et sont tridimensionnellement connectées les unes aux autres par des sommets communs. Les atomes de palladium possèdent une coordinence octaédrique avec quatre atomes de fluor à 2,15Å et deux à 2,17Å (35). Les atomes de fluor sont entourés par trois atomes de Pd avec trois liaisons Pd-F coplanaires.

- CdPdF<sub>4</sub> et PdF<sub>2</sub>H.P.

CdPdF<sub>4</sub> et la variété haute pression de PdF<sub>2</sub> sont isostructuraux. Ils cristallisent dans le groupe spatial Pa3; les paramètres de la maille cubique sont respectivement 5,403Å et 5,322Å (36, 37). Leur structure dérive de la fluorine par une distorsion rhomboédrique de l'environnement cubique des cations. Dans PdF<sub>2</sub>-HP par exemple, chaque atome de palladium est entouré par six proches voisins fluor formant un octaèdre aplati avec Pd-F<sub>1</sub> = 2,18Å, deux anions plus éloignés correspondant à Pd - F<sub>2</sub> = 3,17Å. Les atomes de fluor sont entourés par trois atomes de Pd à 2,18Å et un plus lointain à 3,17Å (37).

- RbPdF<sub>3</sub>.

RbPdF<sub>3</sub> possède la structure perovskite (Pm3m, a = 4,298Å) (36). Les octaèdres (PdF<sub>6</sub>)<sup>4-</sup> réguliers mettent tous leurs sommets en commun. Chaque atome de fluor a deux atomes de palladium proches voisins et 4 atomes du rubidium comme seconds voisins.

- Pd<sub>2</sub>F<sub>6</sub>.

Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> est isotype de LiSbF<sub>6</sub>; sa structure dérive de celle de ReO<sub>3</sub> par une distorsion rhomboédrique (groupe d'espace R3̄) et par un ordre cationique. Les expériences de diffraction neutronique ont montré l'existence de deux types différents d'octaèdres réguliers (PdF<sub>6</sub>) correspondant respectivement aux distances interioniques Pd<sup>IV</sup>-F = 1,90Å et Pd<sup>II</sup>-F = 2,17Å (5).

On peut mentionner que dans les phases précédentes, le palladium (+II) est dans une configuration paramagnétique de type  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^1$ , alors qu'il est dans un état diamagnétique  $t_{2g}^6 d_{z^2}^2$  dans les phases homologues chlorées, bromées et iodées.

En ce qui concerne les composés fluorés contenant Pd(+III) synthétisés dans le cadre de ce travail, leurs caractéristiques structurales sont données dans le paragraphe II.1. Nous avons précédemment signalé l'existence d'une élongation axiale de l'octaèdre  $(\text{PdF}_6)^{3-}$  provoquée en général dès la température ambiante par la présence de  $\text{Pd}^{\text{III}}$  dans une configuration anisotrope à spin faible  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$ . ( $4\text{Pd}-\text{F}_1 = 1,95\text{\AA}$  ;  $2\text{Pd}-\text{F}_2 = 2,14\text{\AA}$  pour  $\text{K}_2\text{NaPdF}_6$ ) (38).

#### II-4-2-2- Résultats XPS.

Dans le tableau X, nous avons réuni les énergies de liaison des fluorures de palladium étudiés. Les valeurs moyennes sont données avec les déviations standard des mesures.

##### A- Energie des liaisons des niveaux Pd3d.

La reproductibilité des spectres est satisfaisante et l'éclatement par le couplage spin-orbite :  $\text{Pd}3d_{5/2} - \text{Pd}3d_{3/2}$  correspond à  $5,4 \pm 0,1\text{eV}$  pour l'ensemble des composés. Les largeurs des intensités à mi-hauteur de Pd3d se situent entre 2 et 3eV. Outre les pics principaux correspondant à la photoionisation dans les niveaux  $3d_{5/2}$  et  $3d_{3/2}$ , des structures satellites apparaissent pour les composés contenant Pd (+II) (Fig. 26). Ces structures sont trouvées à des énergies supérieures de 2,5eV environ par rapport à celles des pics principaux.

L'origine des satellites dans les composés des métaux de transition n'est pas encore totalement résolue (39). Comme dans le cas de l'atome libre, il est en effet possible d'avoir des effets d'éclatement multiple dans les matériaux : le spectre est alors décomposé en un pic principal (état fondamental) associé à des satellites (états excités). Les effets d'éclatement multiple apparaissent la plupart du temps dans les composés à couches

TABLEAU X : Energie de liaison  $E_L$  des niveaux Pd 3d et Pis dans les fluorures de palladium  
(les largeurs des intensités à mi-hauteur sont données).

Composé	Pd3d <sub>3/2</sub> ( $\pm$ 0,4eV)		Pd3d <sub>5/2</sub> ( $\pm$ 0,4eV)		Eclairement spin-Orbite		Déplacement de niveau Pd3d <sub>5/2</sub> par rapport à Pd* (eV)		Pis <sub>1/2</sub> ( $\pm$ 0,4eV)		Energie de liaison des autres éléments (eV)
	Pic principal	Satellite	Pic principal	Satellite	Pic principal	Satellite	Pic principal	Satellite	Composante 1	Composante 2	
Pd*	340,9		335,6		5,3						
PdO	342,4		337,1		5,3						
PdCl <sub>2</sub>	343,5		338,2		5,3						Cl2P <sub>1/2</sub> : 3/2 : 200,7 ; 199,3
PdF <sub>2</sub> rutile	343,1 (3,1)	346,0 (3,0)	337,7 (2,6)	340,1 (1,8)	5,4		2,1	4,5	684,6 (1,8)	687,0 (3,1)	
PdF <sub>2</sub> -HP	343,2 (2,5)	345,7 (2,8)	337,9 (2,8)	340,6 (2,1)	5,3		2,3	5,0	684,7 (3,5)	686,9 (3,5)	
CaPdF <sub>4</sub>	343,1 (2,7)		337,7 (2,0)		5,4		2,1		685,5 (2,8)		Cd3d <sub>5/2</sub> 3/2 : 406,0 ; 412,7
RbPdF <sub>3</sub>	343,2 (2,0)	346,0	337,7 (2,0)	340,0	5,5		2,1	4,4	684,9 (3,7)		Rb4P <sub>1/2</sub> 3/2 : 13,8
Pd <sup>II</sup> -PdF <sub>6</sub>	342,9 (2,2)	344,8 (2,8)	337,5 (2,2)	339,4 (2,8)	5,4		1,9	3,8	683,8 (1,8)	687,1 (2,0)	
K <sub>2</sub> PdF <sub>4</sub>	343,7 (3,8)		338,2 (2,8)		5,5		2,6		685,2 (2,0)	687,2 (1,2)	K <sub>2</sub> P <sub>1/2</sub> : 1072,5
K <sub>2</sub> PdF <sub>6</sub>	343,5 (3,0)		338,0 (2,1)		5,5		2,6		685,3 (2,1)	687,3 (2,1)	K <sub>2</sub> P <sub>1/2</sub> : 1072,7
K <sub>3</sub> PdF <sub>6</sub>	343,7 (3,0)		338,2 (2,4)		5,5		2,6		685,5 (3,1)	688,6 (3,8)	K <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> 1/2 : 293,2 ; 295,7
K <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> PdF <sub>6</sub>	343,7 (3,0)	346,3 (1,8)	338,2 (3,0)		5,5		2,6		684,6 (2,6)	688,9 (2,8)	K <sub>2</sub> P <sub>3/2</sub> 1/2 : 293,0 295,9 Na <sub>2</sub> P <sub>1/2</sub> : 1077,7

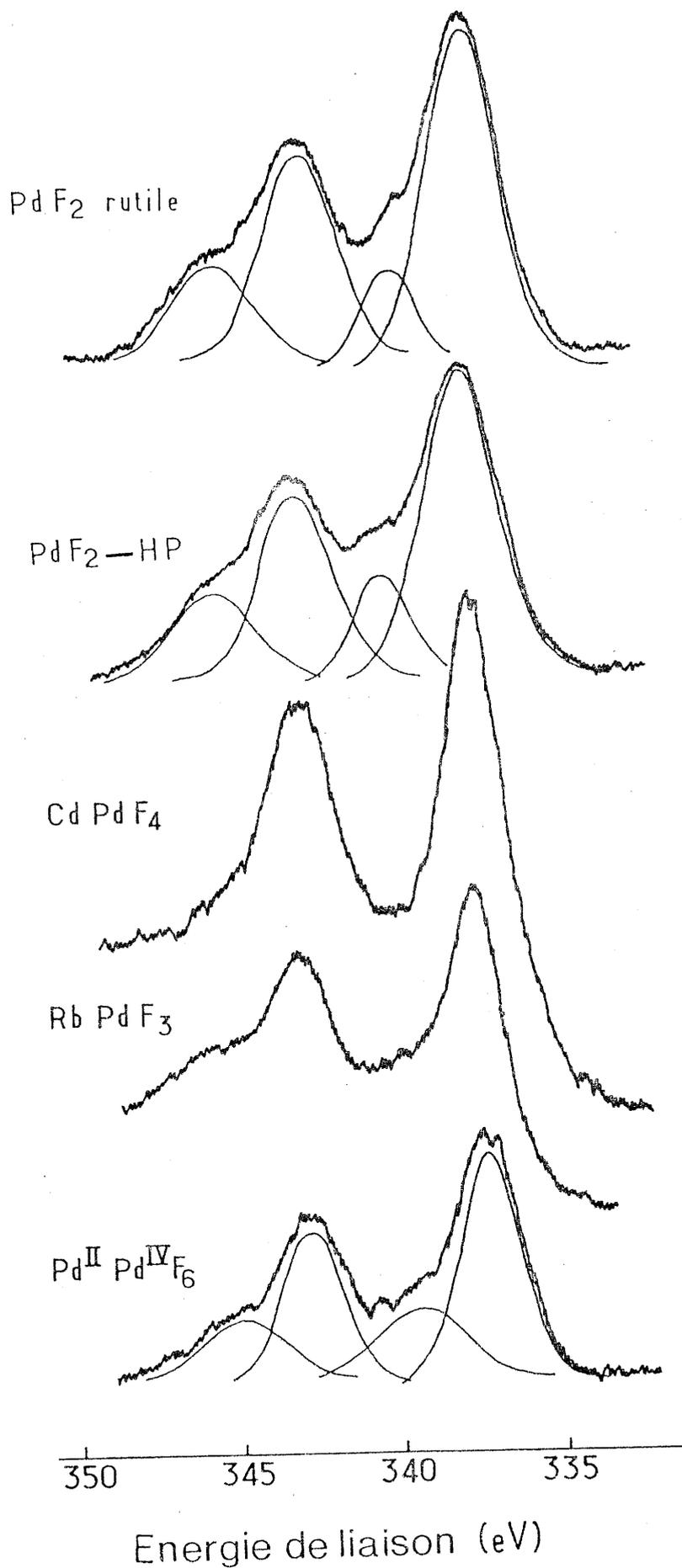


Fig. 26 - Spectres XPS des niveaux Pd3d<sub>3/2</sub> et Pd3d<sub>5/2</sub> dans les fluorures du palladium (+II).

ouvertes dont les orbitales correspondantes sont localisées, c'est-à-dire principalement dans les matériaux à couches d et f non pleines.

L'apparition de ces satellites peut être attribuée à plusieurs types de phénomènes :

- phénomènes dits de "shake up", analogues à ceux utilisés pour l'atome libre, les transitions se faisant de bande à bande dans les solides conducteurs,
- ionisation multiélectronique,
- excitations collectives de plasmons dans les matériaux conducteurs.

Dans les composés ionocovalents d'éléments d, la présence de raies multiples a été souvent attribuée à un transfert électronique entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes et peut être reliée à un transfert de charge d'une orbitale du ligand à une orbitale d vide de l'élément de transition (34, 40 -45). Le déplacement chimique et l'intensité de ces satellites ont été également corrélés avec la présence à la fois d'électrons non appariés et d'orbitales d disponibles.

Les spectres de PdF<sub>2</sub> rutile et PdF<sub>2</sub>-HP possèdent un satellite relatif à chaque signal Pd3d (Fig.26) et peuvent ainsi être classés dans la catégorie des composés de type C selon la terminologie de Frost (40). Pour Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> il semble raisonnable de prévoir plusieurs contributions au spectre XPS : les structures satellites apparaissent plus étalées et sont déplacées vers les basses énergies de liaison par rapport à celles trouvées dans les composés contenant uniquement Pd(+II). Le spectre serait ainsi constitué de deux contributions : celles correspondant aux niveaux 3d de Pd<sup>II</sup> et de Pd<sup>IV</sup>. Les énergies de liaison de pics Pd<sup>IV</sup>3d<sub>3/2</sub> et Pd<sup>IV</sup>3d<sub>5/2</sub> sont situés respectivement à 344,8eV et 339,4eV.

En ce qui concerne les phases contenant Pd (+III) il faut noter que les résultats sont moins précis que ceux relatifs aux composés de Pd (+II) en raison de l'hygroscopicité et la sensibilité à la photoirradiation de ces matériaux, comportement qui affecte notablement la résolution du spectre XPS. Les spectres XPS des fluorures à base de Pd(+III) sont représentés à la figure 27 et sont caractérisés par deux pics larges. L'éclatement par le couplage spin-orbite est compatible avec celui trouvé dans les autres fluorures de palladium : il est égal à 5,5eV. Les énergies de liaison des niveaux Pd3d sont intermédiaires entre celles des espèces Pd(+II) et Pd(+IV) et peuvent ainsi fournir une caractérisation supplémentaire du degré d'oxydation (+III) du palladium. Toutefois en raison de la largeur des raies les structures satellites ne peuvent pas être clairement déterminées.

#### B - Energies de liaison du niveau F1s

Les spectres F1s des fluorures de palladium sont donnés aux figures 28 et 29. La plupart des signaux sont larges et peuvent être résolus par une méthode de déconvolution en deux composantes (Tableau X).

Il a été montré que des changements dans les distances métal-ligand influencent radicalement les spectres F1s (46). Par exemple, la différence dans les énergies de liaison F1s entre atomes de fluor axiaux et équatoriaux est supérieure à 2,5eV dans  $PF_5$  et  $SF_4$  (47).

Dans les composés fluorés du palladium, l'allure du pic F1s peut être associée à la présence d'un environnement dissymétrique d'atomes de fluor et peut ainsi fournir des informations sur les différentes distances Pd - F. Dans  $PdF_2$  rutile par exemple, la coordinence 2 + 1 du fluor est caractérisée par deux distances Pd-F courtes et une plus longue ; dans  $PdF_2$ -HP chaque atome de fluor est entouré par trois Pd situés à distance égale et par un

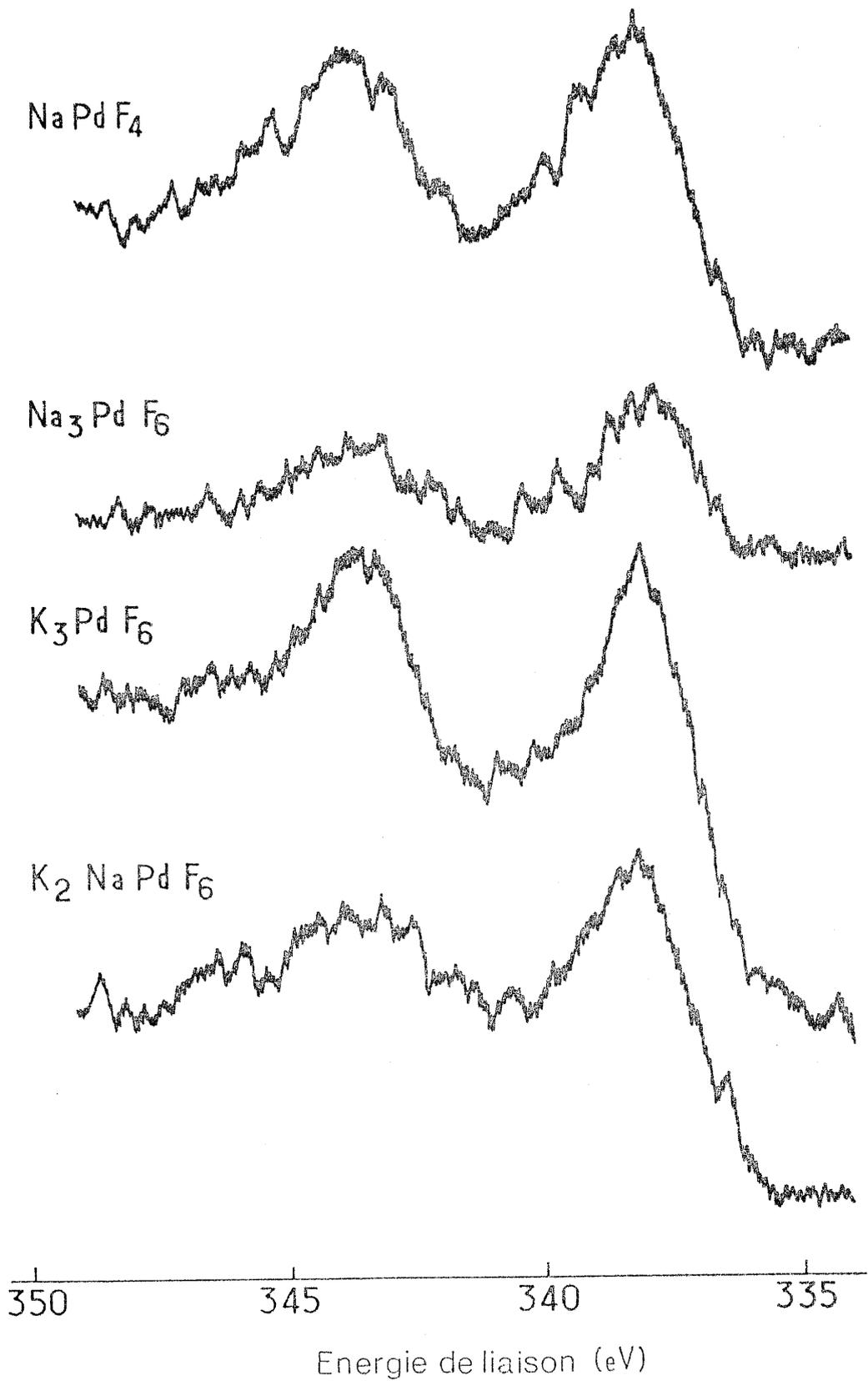


Fig. 27 - Spectres XPS des niveaux  $\text{Pd}3d_{3/2}$  et  $\text{Pd}3d_{5/2}$  dans les composés fluorés du palladium (+III).

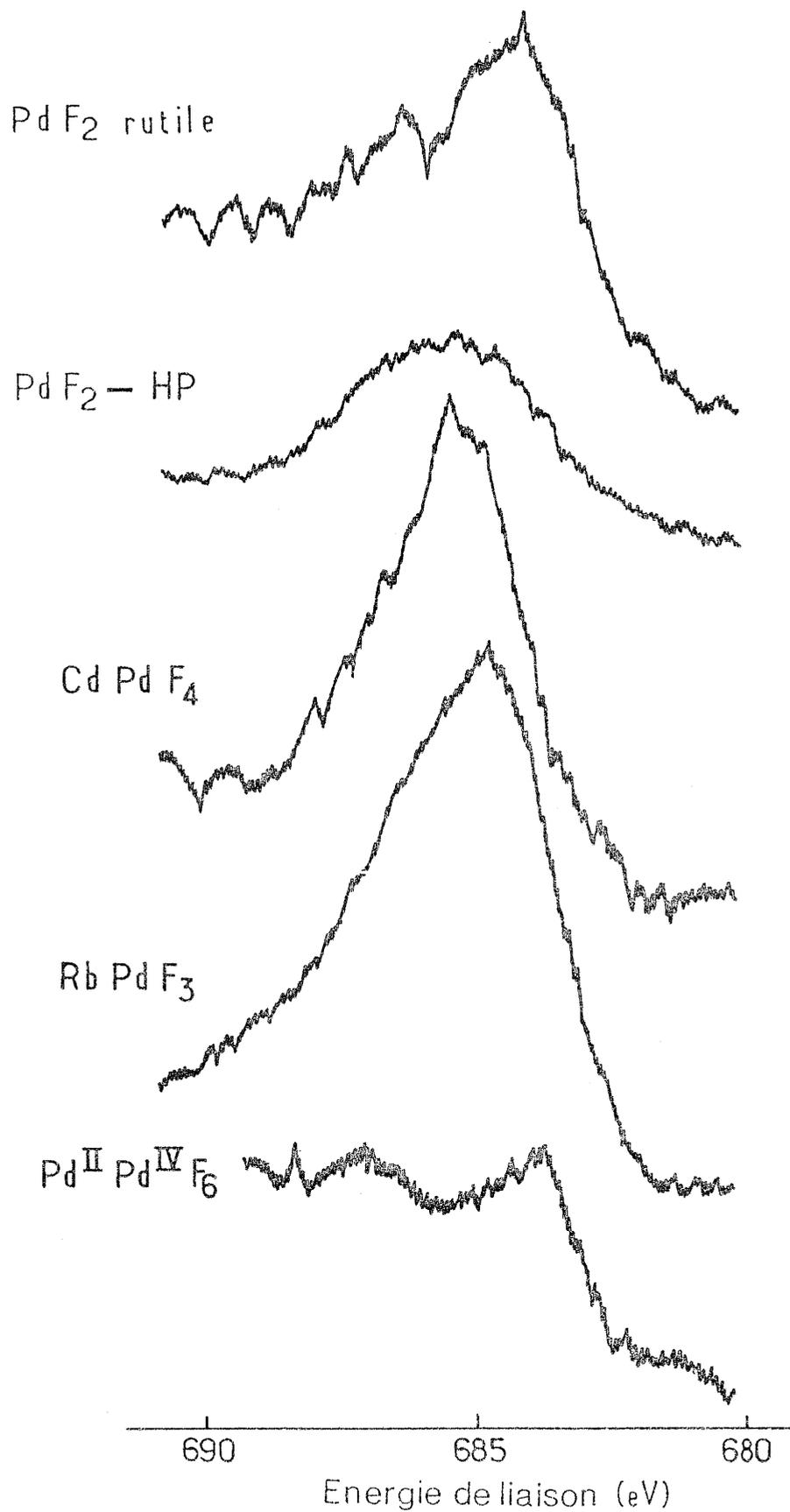


Fig. 28 - Spectres XPS du niveau F 1s dans les fluorures du palladium (+II).

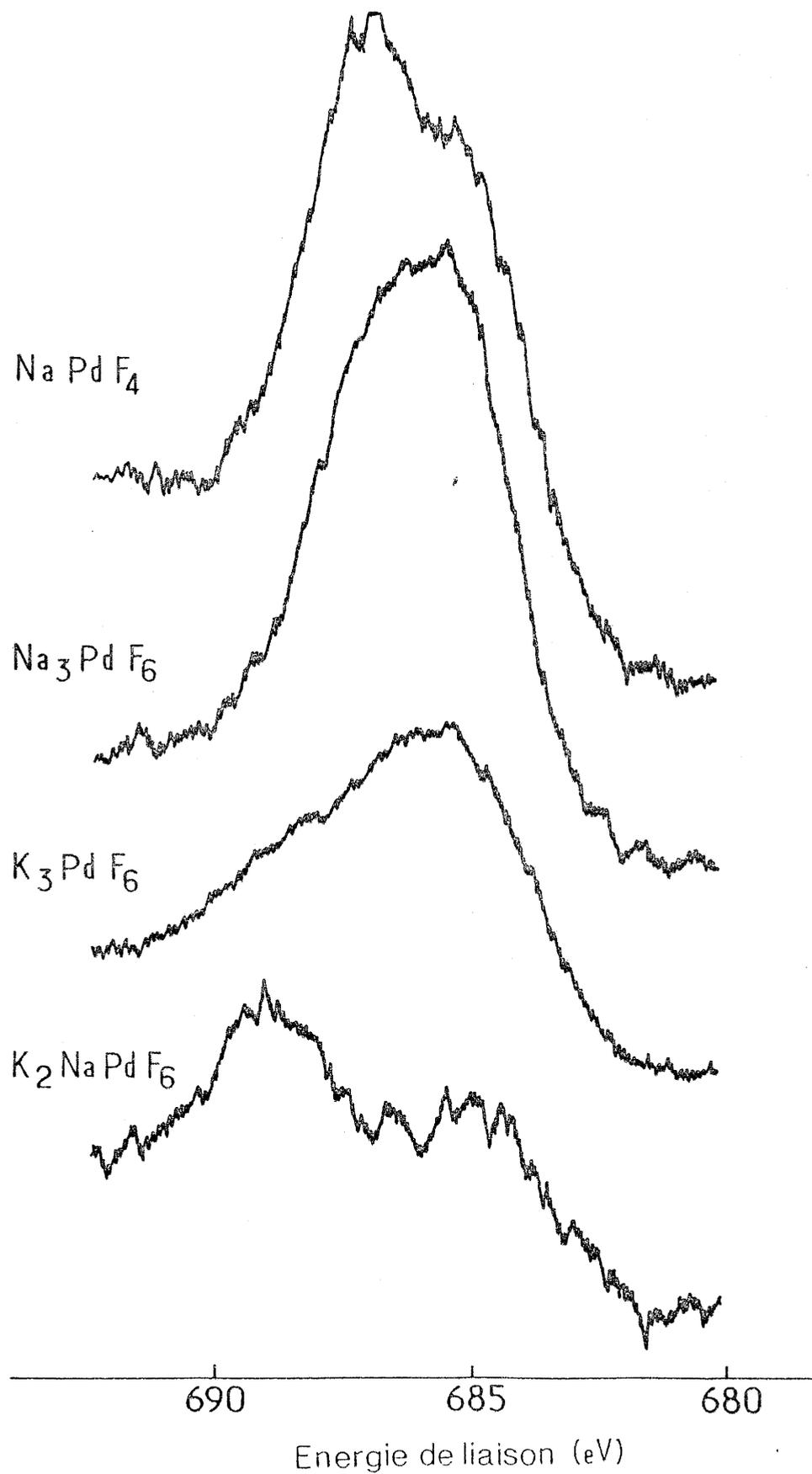


Fig. 29 - Spectres XPS du niveau F 1s dans les composés fluorés du palladium (+III).

quatrième plus éloigné alors que dans la perovskite  $\text{RbPdF}_3$  l'environnement est formé de deux atomes de palladium comme plus proches voisins et de quatre atomes de Rb plus lointains. Dans  $\text{Pd}_2\text{F}_6$ , on peut distinguer deux types de distances qui sont dues à l'ordre cationique : une distance  $\text{Pd}^{\text{IV}}\text{-F}$  courte et plus covalente, une seconde plus longue et plus ionique correspondant à  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-F}$ . L'accroissement du caractère covalent dans  $\text{Pd}_2\text{F}_6$  pourrait être responsable de la faible valeur de  $E_p$  observée pour la composante principale du niveau  $\text{F } 1s_{1/2}$  (voir tableau X). Toutefois il ne faut pas négliger l'influence de l'effet de charge de surface qui peut également affecter fortement la forme des raies  $\text{F } 1s_{1/2}$ .

#### II-4-3- Discussion.

L'évolution de l'énergie de liaison du niveau  $\text{Pd } 3d_{5/2}$  avec le degré d'oxydation du palladium est représentée sur la figure 30 et confirme que pour un même couple métal-ligand l'énergie de liaison augmente avec l'accroissement de la charge positive.

Tous les spectre de  $\text{Pd } 3d$  sont caractérisés par la présence de structures satellites. La séparation énergétique  $\Delta E$  entre le pic principal et le satellite est approximativement égale à 2,5eV. Cette valeur est en bon accord avec l'évolution de  $\Delta E$  observée généralement dans les séries des composés des métaux de transition. Dans la série des éléments 3d,  $\Delta E$  décroît de façon considérable des composés de  $\text{Sc}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  à ceux de  $\text{Mn}^{2+}$  et de  $\text{Ni}^{2+}$  (48, 49). Cette décroissance peut être attribuée à un abaissement simultané de l'énergie des niveaux d vides et des niveaux p de ligand, ce qui donne naissance à une énergie excitatrice de l'ordre de grandeur de l'éclatement entre états liants et antiliants.

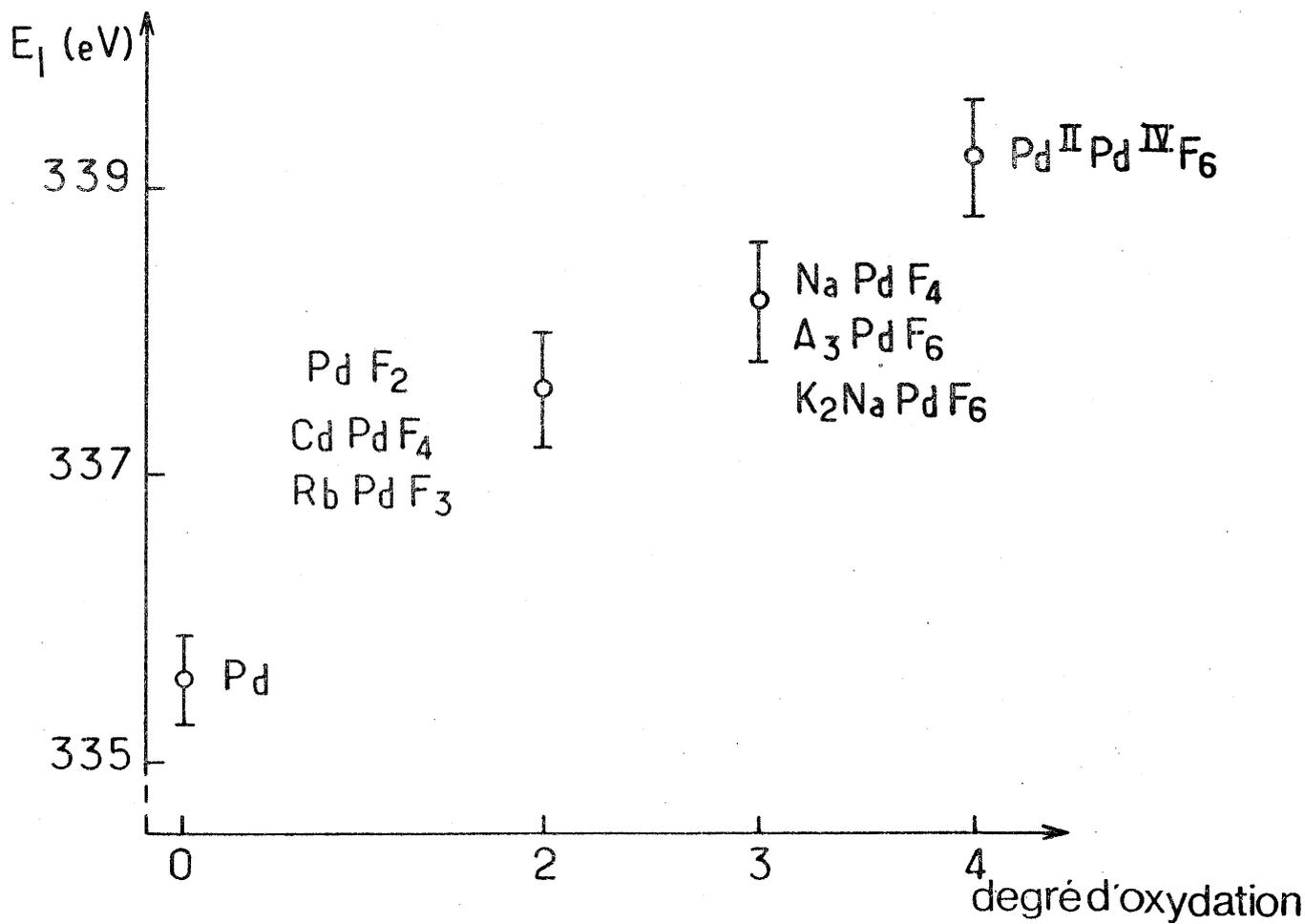


Fig. 30 - Corrélation entre les énergies de liaison du niveau Pd3d<sub>5/2</sub> et le degré d'oxydation du palladium dans les phases fluorées.

Les pics principaux correspondraient ainsi au transfert de charge des ligands vers l'ion métallique dans la zone de la liaison, alors que les composantes du "shake up" proviendraient de transferts soit le long de la liaison soit dans une autre direction.

CHAPITRE III

=====

ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES TRANSITIONS DE PHASE

DANS LES ELPASOLITES

$\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  ET  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$

III - 1 - GENERALITES SUR LES TRANSITIONS DE PHASE DANS  
LA STRUCTURE ELPASOLITE.

Des transitions cristallines ont été observées dans de nombreuses elpasolites  $A_2BMF_6$ . Ces transitions dépendent essentiellement de deux facteurs :

- rapport des rayons ioniques des cations monovalents,
- configuration électronique de l'élément de transition M.

L'influence de ces deux contributions est illustrée au tableau XI. Dans les phases  $A_2BFeF_6$  contenant un même élément trivalent et des couples  $A_2B$  différents, aucune transition n'a été décelée jusqu'à 77K lorsque A et B possèdent des rayons ioniques très différents. Par contre, pour les cations monovalents de tailles proches ( $Rb_2K$ ;  $(NH_4)_2Rb$ ), le composé se transforme à plus ou moins basse température en une variété moins symétrique. Dans les phases  $Rb_2NaM^{III}F_6$  dans lesquelles les ions monovalents mis en jeu possèdent des rayons ioniques très différents, seuls les composés contenant un ion Jahn-Teller présentent une transition quadratique  $\rightleftharpoons$  cubique : l'élongation axiale des octaèdres qui est statique à basse température devient dynamique à température plus élevée.

Pour les phases de structure elpasolite, la valeur du facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT modifié ( $t'$ ) peut être définie par la relation suivante :

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

Ce facteur permet de rendre compte des limites de stabilité de la variété cubique ( $0,88 \leq t' \leq 1,00$ ). Pour  $t' \leq 0,88$  les structures présentent en général une distorsion orthorhombique ou monoclinique et pour  $t' \geq 1,00$  une symétrie hexagonale ou rhomboédrique.

TABLEAU XI

Composé	Transition de phase	Réf.	Composé	Transition de phase	Réf.
$K_2LiFeF_6$	cubique jusqu'à 77 K	*	$Rb_2NaAlF_6$	cubique jusqu'à 77 K	*
$K_2NaFeF_6$	cubique jusqu'à 77 K	*	$Rb_2NaInF_6$	cubique jusqu'à 77 K	(51)
$Rb_2NaFeF_6$	cubique jusqu'à 77 K	*	$Rb_2NaMnF_6$	$T_{quadr.} \uparrow \text{cub.} > 300 \text{ K}$	(52)
$Rb_2KFeF_6$	$T_{quadr.} \uparrow \text{cub.} = 175 \text{ K}$	*	$Rb_2NaNiF_6$	$T_{quadr.} \uparrow \text{cub.} = 150 \text{ K}$	(51)
$(NH_4)_2RbFeF_6$	$T_{psdoquadr.} \uparrow \text{cub.} = 390 \text{ K}$	(50)	$Rb_2NaPbF_6$	$T_{quadr.} \uparrow \text{cub.} = 388 \text{ K}$	*

\* ce travail

Le facteur  $t'$  a été calculé en utilisant pour les ions  $B^+$ ,  $M^{3+}$  et  $F^-$  les rayons donnés par SHANNON et PREWITT (20), et pour l'alcalin  $A^+$  en coordination 12 la valeur proposée par ARHENS multipliée par un facteur correctif de 1,06, comme il a été suggéré par Babel et al (53).

Parmi l'ensemble des elpasolites fluorées, la série de composés  $Rb_2KMF_6$  est particulièrement propice à l'étude de la contribution de l'élément trivalent sur les transitions de phase structurales. En effet,  $t'$  correspond à la limite de stabilité inférieure de la structure cubique comme l'indique le tableau XII.

Alors que le composé à base d'aluminium reste cubique jusqu'à la température de l'azote liquide, les autres phases considérées présentent une transition au dessus de 77K.

Cette température de transition augmente avec le rayon ionique de l'élément trivalent, ce qui correspond bien à une diminution de la stabilité de la variété cubique.

L'obtention de monocristaux de taille suffisante était indispensable pour effectuer une étude par diffusion Raman, nous avons sélectionné les composés  $Rb_2KFeF_6$  et  $Rb_2KYF_6$  qui possèdent une température de fusion congruente.

### III - 2 - ETUDE RAMAN DES ELPASOLITES $Rb_2KFeF_6$ ET $Rb_2KYF_6$ .

L'étude entreprise par spectroscopie Raman a pour but, d'une part de préciser les caractéristiques structurales des phases distordues de basse température, et d'autre part de tenter de comprendre les mécanismes qui sont à l'origine des transitions de phase dans ces systèmes.

TABLEAU XII

$Rb_2KM^{III}F_6$	$r_{M^{III}}(\text{Å})$	$t'$	Paramètres de la variété cubique (Å)	$T_{tr.} (K)$	Paramètres de la variété de basse température (Å)
Al	0,53	0,894	8,680 (295K)	cubique jusqu'à 77K	8,637 (80K)
Cr	0,615	0,878	8,810 (295K)	145	$\sqrt{2}a = 8,700$ $c = 8,849$ (80K)
Fe	0,645	0,872	8,868 (295K)	175	$\sqrt{2}a = 8,714$ $c = 8,914$ (80K)
Y	0,892	0,828	9,322 (420K)	398	$a = 6,481$ $b = 6,599$ $c = 9,219$ $\gamma = 90,26^\circ$ (115K)

Nous avons établi précédemment que les formes cristallines de haute température des elpasolites  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  correspondent à la structure prototype de symétrie cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Dans les deux composés envisagés des transitions de phase structurales conduisent à des structures distordues de basse température, stables au dessous de 175 K pour  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et au dessous de 398K pour  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ . La variété de basse température de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  est quadratique, (ou pseudo-quadratique) avec pour paramètres  $a = b \approx \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ ,  $c = a_0$  ( $a_0$  étant le paramètre de la maille cubique). Les raies de diffraction les plus intenses s'indexent aisément selon les groupes d'espace  $\text{I4}/\text{mmm}$  ou  $\text{I4}/\text{m}$ ; cependant la présence de raies supplémentaires extrêmement faibles laissent supposer que l'on a affaire à une maille P, correspondant probablement à un sous-groupe de  $\text{I4}/\text{mmm}$  ou de  $\text{I4}/\text{m}$ . Avec  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ , les diagrammes de diffraction X obtenus dans la phase de basse température indiquent une structure monoclinique pseudo-quadratique,  $\text{P2}_1/\text{n}$ , avec pour paramètres  $a \approx \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ ,  $b \approx \frac{a_0}{\sqrt{2}}$ ,  $c = a_0$ ,  $\beta = 90,26^\circ$ .

### III - 2 - 1 - Préparation des échantillons.

Les échantillons monocristallins de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  ont été obtenus par la méthode de BRIDGMAN (cf. paragraphe I-1-3). Ils ont été orientés aux rayons X et taillés sous forme de parallélépipèdes d'environ  $5 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$ . Leurs faces soigneusement polies, sont orientées perpendiculairement aux trois directions principales (100, 010, 001) de la structure cubique. La bonne qualité optique de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  nous a permis d'obtenir sans problème des spectres Raman polarisés à température ambiante. Dans le cas de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ , hygroscopique, les manipulations effectuées à l'air pour orienter, tailler et polir les cristaux dégradent considérablement la qualité optique de ces derniers. Dans un premier temps, nous nous sommes donc contentés d'étudier des cristaux bruts de croissance non orientés; dans ces conditions, nous ne pouvons plus nous appuyer sur les règles de polarisation pour interpréter les spectres.

## III - 2 - 2 - Résultats expérimentaux.

III-2-2-1-  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ .

Les spectres Raman du monocristal orienté de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ , de symétrie cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  à 295K, sont représentés à la figure 31. Pour les cristaux appartenant à la classe  $\text{O}_h$ , seuls sont actifs les modes de vibration ayant les symétries  $\text{A}_{1g}$ ,  $\text{E}_g$  et  $\text{F}_{2g}$ . Les tenseurs Raman, repérés selon les axes cristallographiques, sont de la forme (54) :

$$\text{A}_{1g} : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} ; \quad \text{E}_g : \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix} ; \quad \text{E}_g(2) : \begin{pmatrix} -\frac{\sqrt{3}}{2}b & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{F}_{2g}(1) : \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} ; \quad \text{F}_{2g}(2) : \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} ; \quad \text{F}_{2g}(3) : \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Les spectres associés aux éléments diagonaux  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$  correspondent donc aux symétries  $\text{A}_{1g} + \text{E}_g$ , et ceux associés aux éléments non diagonaux  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$  et  $\alpha_{yz}$  à la symétrie  $\text{F}_{2g}$  (fig. 31). Afin de pouvoir distinguer les modes  $\text{A}_{1g}$  des modes  $\text{E}_g$ , il est nécessaire d'orienter le cristal à 45°C, selon les directions  $[110]$ ,  $[\bar{1}10]$  et  $[001]$ . Dans ces conditions les tenseurs Raman s'écrivent :

$$\text{A}_{1g} : \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{pmatrix} ; \quad \text{E}_g(1) : \begin{pmatrix} 0 & b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2b \end{pmatrix} ; \quad \text{E}_g(2) : \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}b & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{F}_{2g}(1) : \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & d \\ d & d & 0 \end{pmatrix} ; \quad \text{F}_{2g}(2) : \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & -d \\ 0 & -d & 0 \end{pmatrix} ; \quad \text{F}_{2g}(3) : \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

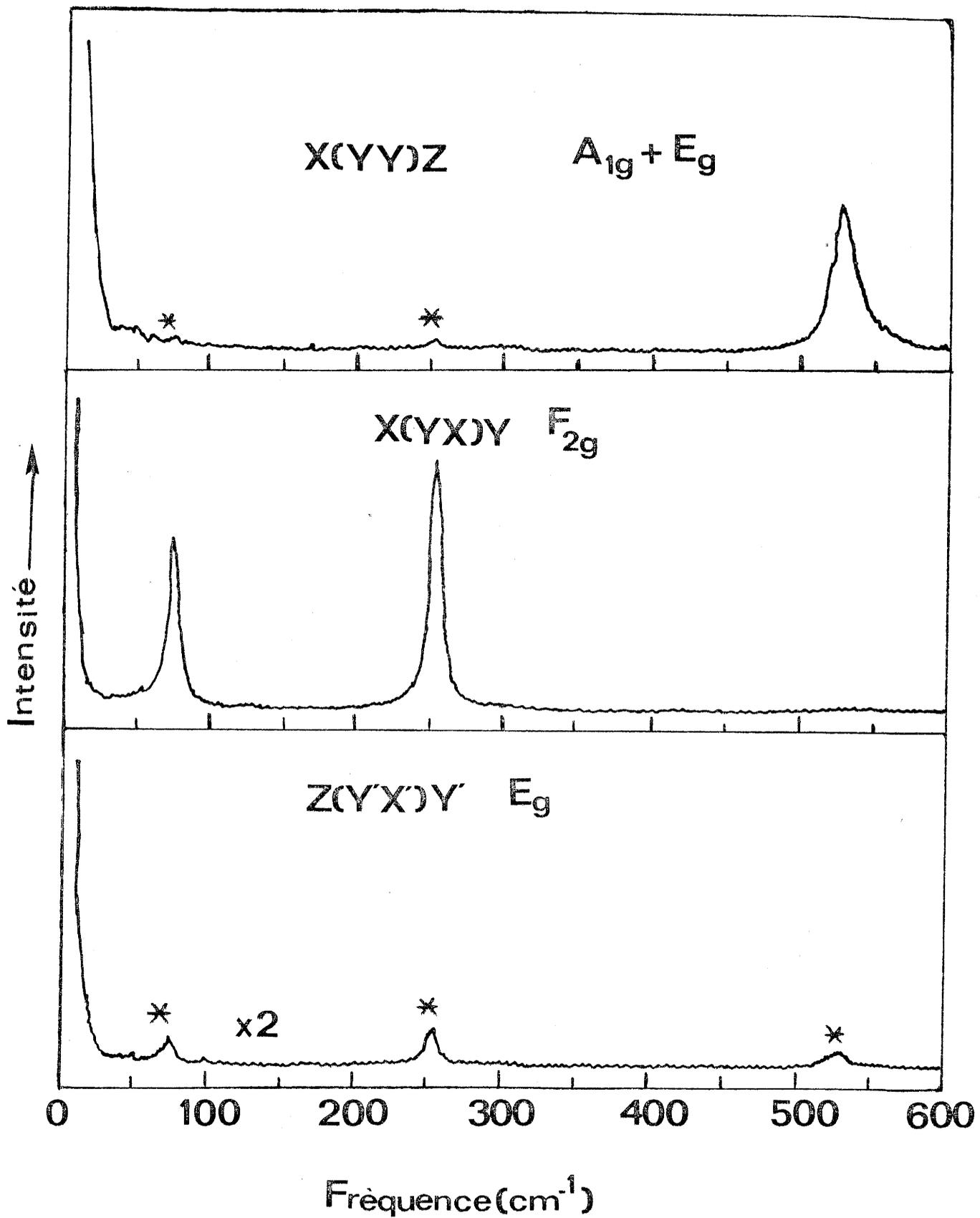


Fig. 31 - Spectres Raman d'un monocristal de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  à température ambiante.

Le spectre associé à l'élément non diagonal  $\alpha_{x'y'}$ , correspond alors à la symétrie  $E_g$  pure.

Les expériences effectuées sur le monocristal de  $Rb_2KFeF_6$  (fig.31) permettent donc d'attribuer sans ambiguïté la raie intense observée à  $530\text{ cm}^{-1}$  à un mode  $A_{1g}$ , et les deux raies fortes observées respectivement à  $75\text{ cm}^{-1}$  et à  $255\text{ cm}^{-1}$  à des modes  $F_{2g}$ . Le spectre  $E_g$  ( $\alpha_{x'y'}$ ) ne révèle que de faibles signaux attribués à des fuites de polarisation des raies fortes précédemment mentionnées (fig.31).

La transition de  $Rb_2KFeF_6$  à 175K est destructive pour les monocristaux de ce composé ; les expériences à basses températures ont donc été effectuées sur un éclat brut de croissance. A température ambiante, on retrouve les trois raies précédemment attribuées (fig.32). Juste au dessous de la température de transition (175K), aucun changement notable n'est observé sur les spectres Raman. Cependant, à plus basse température, on note l'apparition d'une nouvelle raie à  $520\text{ cm}^{-1}$ , un épaulement de la raie principale à  $535\text{ cm}^{-1}$  (fig.32). La figure 33 représente l'évolution observée dans cette région spectrale en fonction de la température : la nouvelle raie à  $520\text{ cm}^{-1}$  apparaît aux alentours de 130K et le mécanisme est parfaitement réversible.

### III-2-2-2- $Rb_2KYF_6$ .

Comme indiqué précédemment, les expériences ont été effectuées sur un éclat monocristallin brut de croissance. Le spectre enregistré dans la phase cubique  $Fm3m$ , stable au dessus de 398K, révèle un ensemble de trois raies, situées respectivement à  $470\text{ cm}^{-1}$ ,  $210\text{ cm}^{-1}$  et  $60\text{ cm}^{-1}$  (fig.34). Ce spectre est analogue à celui de la phase cubique  $Rb_2KFeF_6$  (fig.31 et 32) ; on note cependant que les raies observées sont plus larges dans le cas de  $Rb_2KYF_6$ , et ce phénomène est plus particulièrement marqué pour la raie de plus basse fréquence à  $60\text{ cm}^{-1}$ .

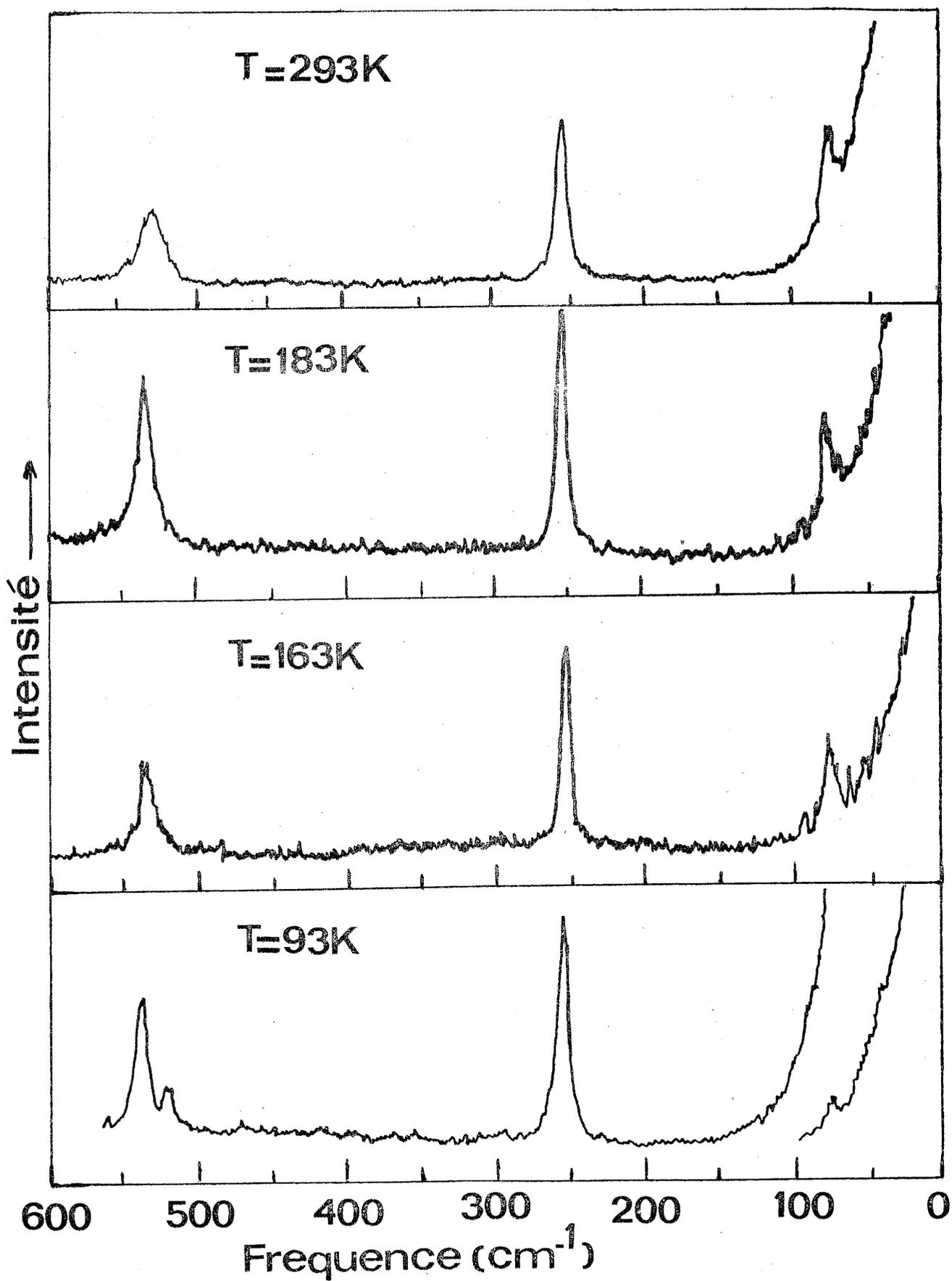


Fig. 32 - Spectres Raman d'un polycristal de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  à différentes températures.

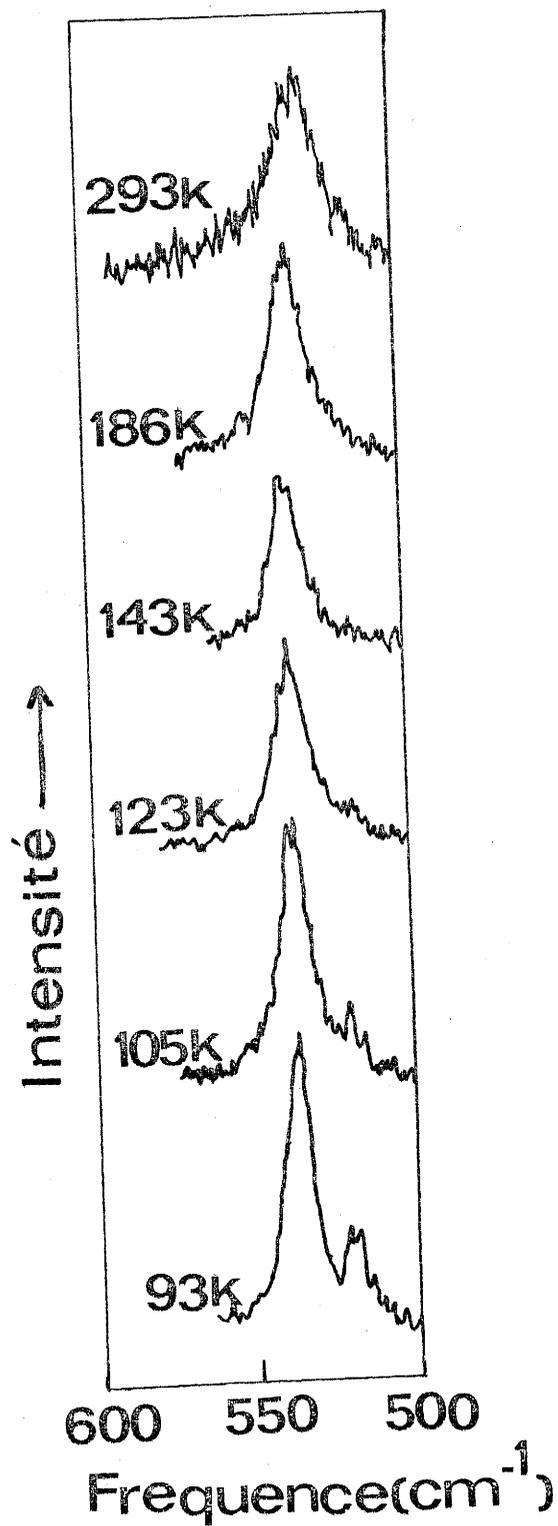


Fig. 33 - Evolution avec la température du spectre Raman de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  dans la région du mode  $\nu_1$  des octaèdres  $\text{FeF}_6$ .

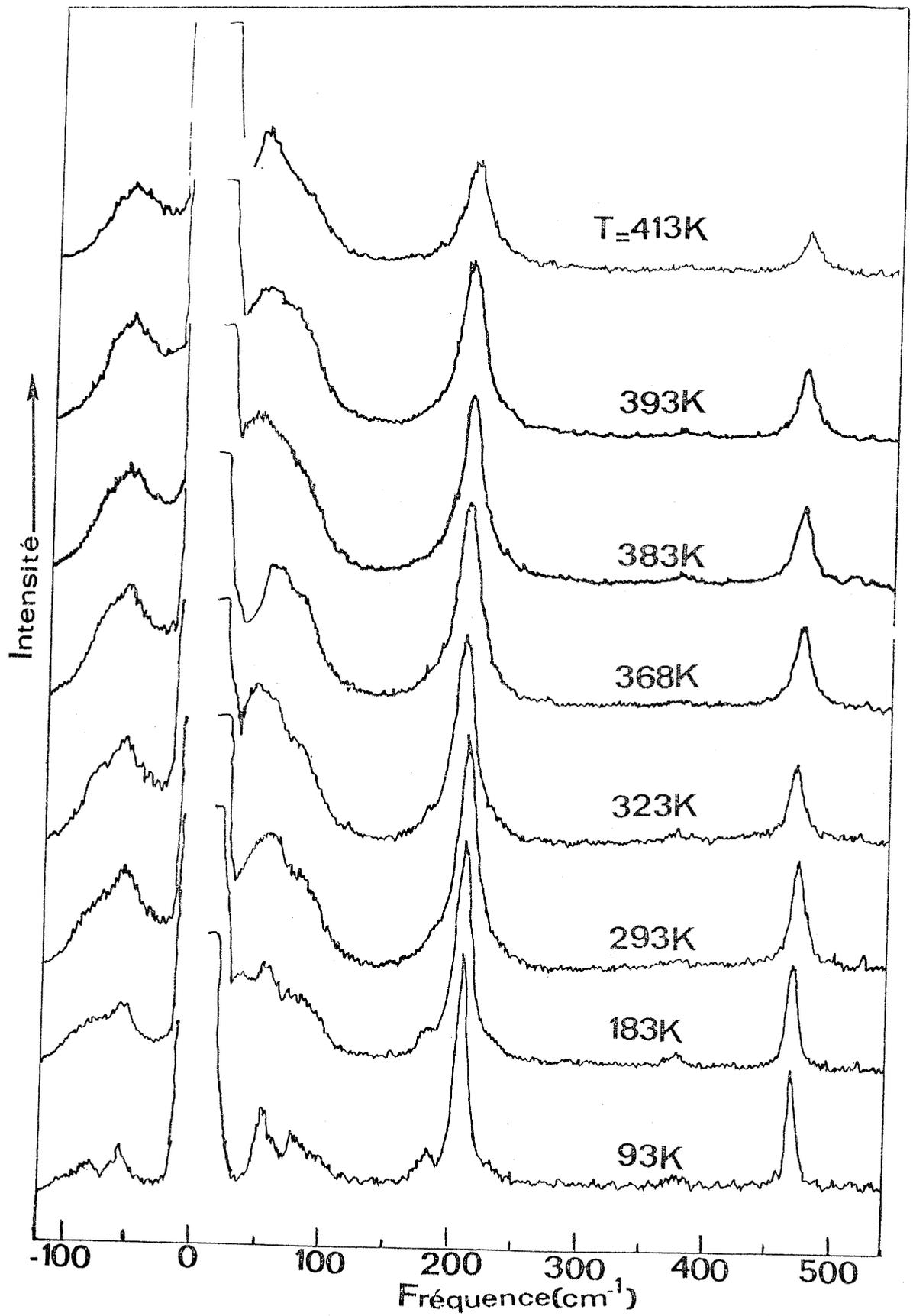


Fig. 34 - Spectres Raman d'un monocristal non orienté de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  à différentes températures.

Par abaissement de la température, on note une évolution continue des spectres, compatible avec une transition du deuxième ordre (ou faiblement du premier ordre) se produisant à 398K. On observe en particulier un affinement progressif de toutes les raies de la phase cubique, l'apparition de nouvelles composantes de basse fréquence vers  $80 \text{ cm}^{-1}$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$  et de faibles épaulements à  $180 \text{ cm}^{-1}$  et  $230 \text{ cm}^{-1}$  de part et d'autre de la raie principale à  $210 \text{ cm}^{-1}$ . On note enfin la présence d'une raie de très faible intensité à  $380 \text{ cm}^{-1}$  (fig.34).

### III - 2 - 3 - Discussion.

Il s'agit maintenant d'essayer de comprendre et d'interpréter les évolutions spectrales observées lors des transitions de phase de ces systèmes. Pour cela, il est nécessaire, dans un premier temps d'effectuer une attribution des spectres.

#### III-2-3-1- Attribution des spectres.

La structure elpasolite  $A_2BMX_6$  peut être considérée comme constituée d'octaèdres isolés  $MX_6$  ( $FeF_6$  et  $YF_6$  dans notre cas) ; les cations monovalents (Rb et K dans notre cas) sont situés entre ces octaèdres. Les modes de vibration de ces cristaux pourront donc être décrits en termes de modes internes et externes (vibrations translatoires et librations) des octaèdres, et de vibrations translatoires des cations monovalents.

La figure 35 représente les modes normaux de vibration d'un édifice  $MX_6$  de symétrie  $O_h$  (55). Dans la structure cubique  $Fm3m$  de  $Rb_2KFeF_6$  ou de  $Rb_2KYF_6$ , dans laquelle les octaèdres  $FeF_6$  ou  $YF_6$  sont en sites  $O_h$ , nous devons donc retrouver inchangés ces modes de vibrations (tableau XIII). De plus, la théorie des groupes nous permet de prévoir le nombre, la symétrie et l'activité des autres modes attendus, issus des degrés de liberté externes des octaèdres et des cations monovalents (tableau XIII). Seuls peuvent être actifs en diffusion

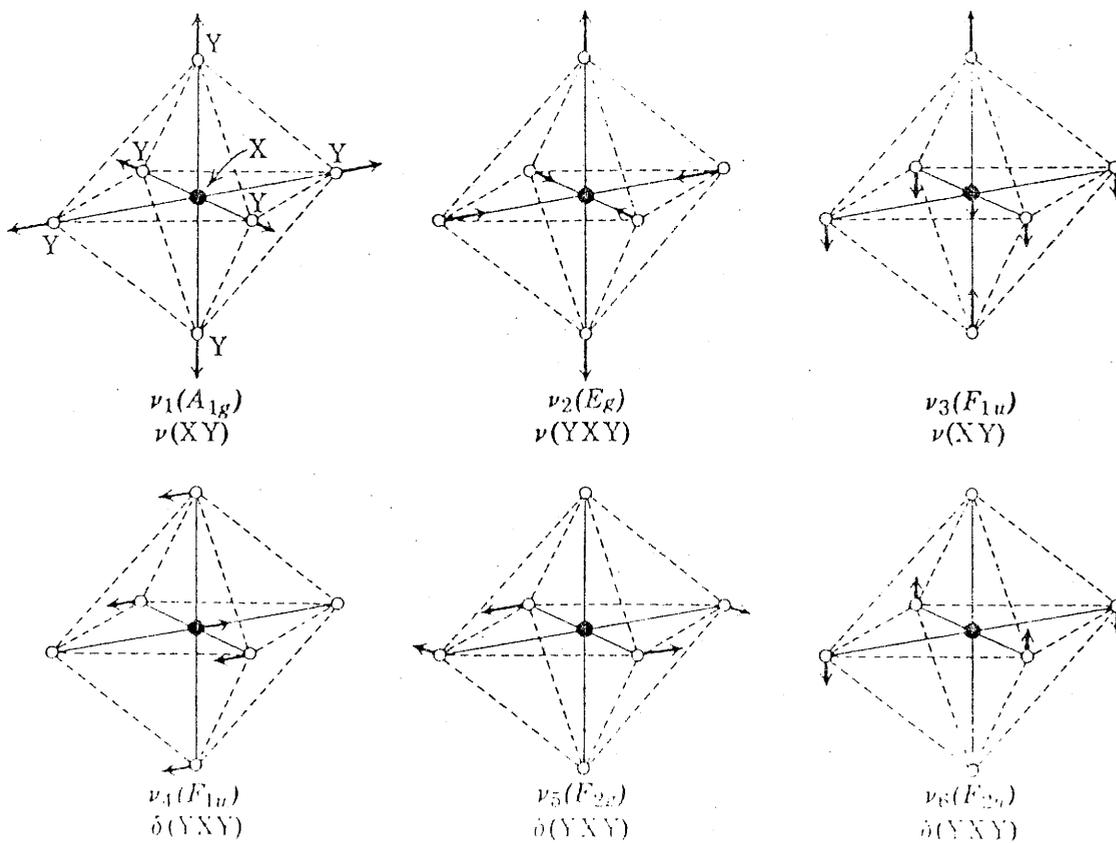


Fig. 35 - Les modes normaux de vibration d'un édifice octaédrique  $XY_6$ .

TABLEAU XIII - Composition des vibrations de centre de zone de la maille Fm3m des composés Rb<sub>2</sub>KMF<sub>6</sub> (M = Al, Y). R<sub>MF<sub>6</sub></sub> et T<sub>MF<sub>6</sub></sub> correspondent respectivement aux vibrations ("rotations") et translations des octaèdres, T<sub>Rb</sub> et T<sub>K</sub> aux translations des cations Rb<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>.

Symétrie	Modes internes MF <sub>6</sub>						R <sub>MF<sub>6</sub></sub>	T <sub>MF<sub>6</sub></sub>	T <sub>Rb</sub>	T <sub>K</sub>	Total
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$					
$\Gamma_1^+ / A_{1g}$	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
$\Gamma_2^+ / A_{2g}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$\Gamma_3^+ / E_g$	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1
$\Gamma_4^+ / F_{1g}$	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1
$\Gamma_5^+ / F_{2g}$	-	-	-	-	1	-	-	1	-	-	2
$\Gamma_1^- / A_{1u}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$\Gamma_2^- / A_{2u}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$\Gamma_3^- / E_u$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$\Gamma_4^- / F_{1u}$	-	-	1	1	-	-	-	1	1	1	5
$\Gamma_5^- / F_{2u}$	-	-	-	-	-	1	-	-	1	-	1

Raman les modes  $A_{1g}$ ,  $E_g$  et  $F_{2g}$ . Cette décomposition donne donc (tableau XIII) :

$$\Gamma_{\text{Raman}} = A_{1g} + E_g + 2F_{2g}$$

Les spectres Raman du monocristal de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  (fig.31) peuvent être ainsi facilement attribués : le mode  $A_{1g}$  à  $530 \text{ cm}^{-1}$  correspond donc à la vibration d'élongation totalement symétrique  $\nu_1$  des octaèdres  $\text{FeF}_6$  (55), et les deux raies  $F_{2g}$  à  $255 \text{ cm}^{-1}$  et à  $75 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement au mode de déformation  $\nu_5$  des octaèdres  $\text{FeF}_6$  (55) et à la vibration translatoire mettant en jeu les ions  $\text{Rb}^+$  (tableau XIII). Le mode interne des octaèdres  $\nu_2$  de symétrie  $E_g$ , attendu vers  $375 \text{ cm}^{-1}$  (55), est probablement d'intensité trop faible pour être observé. Par analogie, les spectres de la phase cubique de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  peuvent être attribués : la raie à  $470 \text{ cm}^{-1}$  est assignée au mode  $\nu_1$  des octaèdres  $\text{YF}_6$ , celle à  $210 \text{ cm}^{-1}$  au mode  $\nu_5$  et celle de plus basse fréquence vers  $60 \text{ cm}^{-1}$  aux vibrations translatoires des ions  $\text{Rb}^+$ .

En conséquence, dans la phase de basse température de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ , la raie nouvelle observée à  $520 \text{ cm}^{-1}$  (fig.33) est attribuée à une composante issue du mode  $\nu_1$ . Dans  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ , les raies apparaissant à basse température vers  $180 \text{ cm}^{-1}$  et  $210 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à de nouvelles composantes issus du mode  $\nu_3$ , et celles apparaissant vers  $80 \text{ cm}^{-1}$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$  à des modes du rubidium et/ou aux rotations des octaèdres  $\text{YF}_6$ , initialement inactives dans la phase cubique.

### III-2-3-2- Dynamique cristalline et transitions de phase .

Il est communément admis que les phases de basse température rencontrées dans les composés du type elpasolite résultent de distorsions du réseau cubique prototype  $\text{Fm}3\text{m}$  provenant de la condensation de rotations

des octaèdres  $\text{MX}_6$ . Si l'on se limite aux mailles cristallographiques avec pour paramètres  $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$ ,  $\frac{a_0}{\sqrt{2}}$ ,  $a_0$  (cas de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  et de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ ), l'instabilité du réseau se produit soit au centre de la zone de Brillouin du réseau cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (point  $\Gamma$  de coordonnées  $0, 0, 0$ ) soit au point X de bord de zone, de coordonnées  $0, 0, \frac{2\pi}{a_0}$  (points équivalents  $\frac{2\pi}{a_0}, 0, 0$  et  $0, \frac{2\pi}{a_0}, 0$ ). Les modes de rotation des octaèdres  $\text{MX}_6$  se transforment en centre de zone selon la représentation  $\Gamma_4^+/\text{F}_{1g}$  (tableau XIII). Le tableau XIV donne la répartition des modes de vibration de la maille  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  au point X de bord de zone ; les rotations des octaèdres s'y transforment selon la représentation  $X_2^+/\text{A}_{2g}$  et  $X_5^+/\text{E}_g$ . Ces représentations peuvent engendrer différents groupes d'espace (56) ; parmi ces groupes, nous avons sélectionné à la figure 36 tous ceux qui correspondent aux paramètres trouvés expérimentalement pour nos composés. Les propriétés de symétrie des paramètres d'ordre associés aux différentes transitions sont déduites des relations de compatibilité données au tableau XV. Le groupe  $\text{I}4/\text{mmm}$  est aussi un super-groupe (autre que  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) de toutes les mailles ainsi trouvées ; bien que n'étant pas issu de  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  par des rotations d'octaèdres, nous l'avons inclus à la figure 36. En effet, le paramètre d'ordre de symétrie  $\Gamma_3^+/\text{E}_g$  associé à la transition  $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \nrightarrow \text{I}4/\text{mmm}$  ne peut être couplé qu'au seul mode  $\nu_2$  (tableau XIII), et beaucoup plus vraisemblablement à la déformation élastique de même symétrie, correspondant à la constante élastique  $\text{C}_{11}-\text{C}_{12}$  (57). La transformation  $\text{Fm}\bar{3}\text{m} \nrightarrow \text{I}4/\text{mmm}$  représente donc une étape importante puisqu'elle correspond à une transition purement ferroélastique du système, toutes les autres transitions mentionnées à la figure 36 étant ferroélastiques impropres ou pseudo-propres, ou encore non ferroélastiques.

Il est à noter qu'à l'exception de systèmes complexes tels que  $\text{Cs}_2\text{LiCr}(\text{CN})_6$  (58), le caractère displacif des transitions de phase associées aux rotations des octaèdres n'a jamais pu être directement mis en évidence expérimentalement. Ceci est probablement lié au fait que

TABLEAU XIV - Composition des vibrations de la maille Fm3m des composés  $Rb_2KMF_6$   
(M = Fe, Y) au point X de bord de zone  $(0,0, \frac{2\pi}{a_0})$ , de symétrie  $D_{4h}$ .

Symétrie $D_{4h}$	Modes internes MF <sub>6</sub>						$R_{MF_6}$	$T_{MF_6}$	$T_{Rb}$	TK	Total
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$					
$X_1^+ / A_1g$	1	1	-	-	-	-	-	-	1	-	3
$X_2^+ / A_2g$	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1
$X_3^+ / B_1g$	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-	1
$X_4^+ / B_2g$	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	1
$X_5^+ / Eg$	-	-	-	-	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
$X_5^- / Eu$	-	-	1	1	-	1	-	1	1	1	6

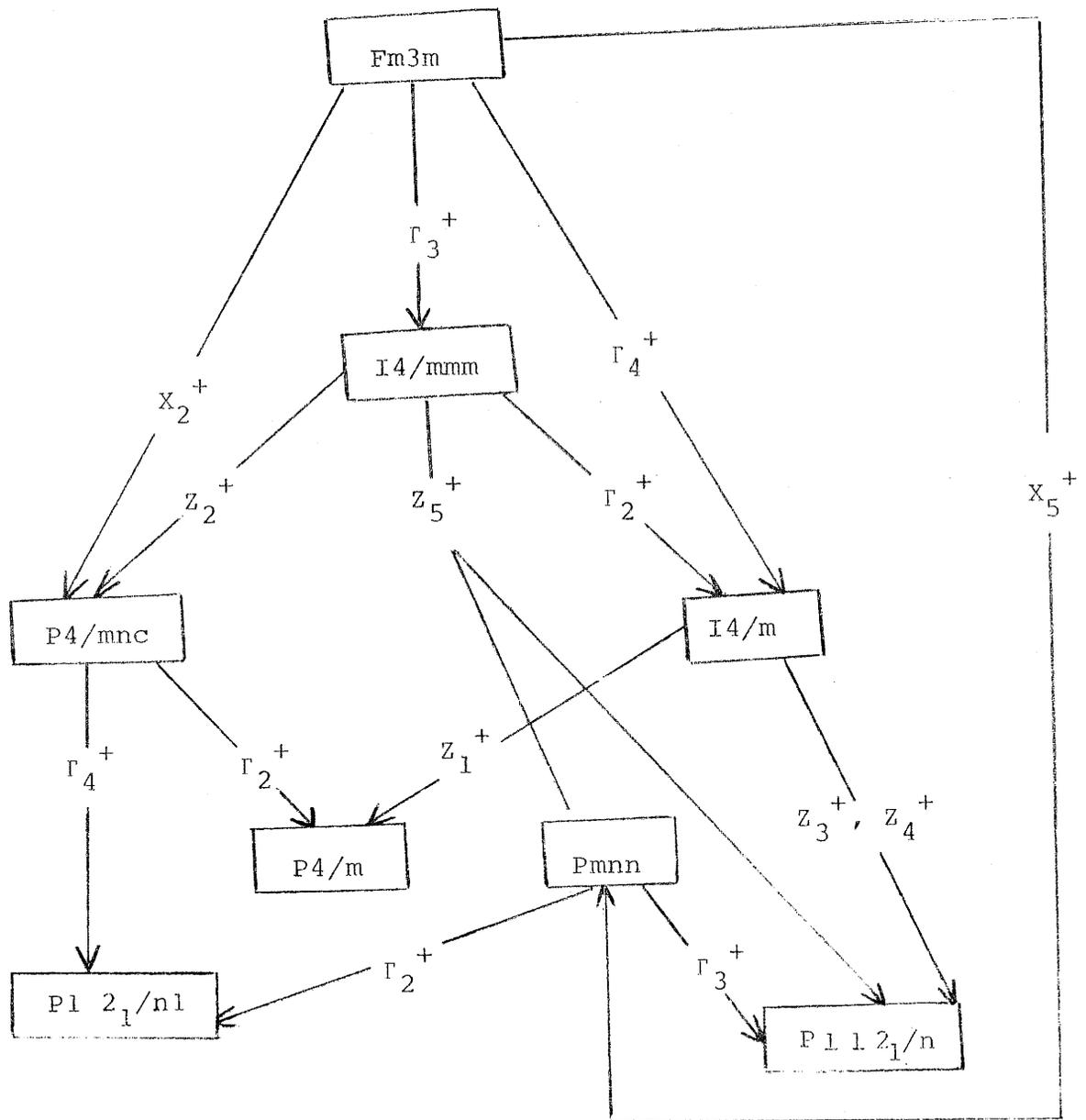


Fig. 36 - Relations de groupes à sous-groupes et transitions de phase possibles de  $Rb_2KFeF_6$  et  $Rb_2KYF_6$ .

les octaèdres  $\text{MX}_6$  sont des entités essentiellement rigides, qui conservent localement leur symétrie  $\text{O}_h$  dans les mailles distordues, et de ce fait les modes de rotation de ces octaèdres demeurent optiquement inactifs. Il faut également souligner que des mécanismes ordre-désordre associés aux octaèdres  $\text{MX}_6$  ont permis d'interpréter des données thermodynamiques relatives aux transitions de phases dans les hexafluorométallates  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$  (59, 60, chapitre IV) dont les structures dérivent de l'elpasolite.

a) Cas de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ .

Si l'on excepte la faible raie supplémentaire observée à  $520 \text{ cm}^{-1}$  à basse température (fig. 33), les spectres Raman de la phase distordue de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  pourraient être conciliés avec les groupes spatiaux  $\text{I4/mmm}$  et  $\text{I4/m}$  qui rendent compte des caractéristiques essentielles des diagrammes de diffraction X. La présence de cette composante supplémentaire  $\nu_1$  ne peut s'expliquer que si l'on envisage une distorsion additionnelle conduisant à une surstructure décrite par une maille P ; en effet, dans ces conditions, la composante de bord de zone  $X_1^+/\text{A}_{1g}$  de  $\nu_1$  (tableau XIV) devient un mode de centre de zone de la nouvelle maille, et peut ainsi être rendue active en Raman. Ceci est évidemment en relation directe avec l'observation de faibles raies supplémentaires sur les diagrammes de diffraction, indiquant l'existence d'une telle surstructure. Tous les groupes d'espace avec une maille P répertoriés à la figure 36 sont compatibles avec la présence de deux composantes de  $\nu_1$  actives en Raman, sauf le groupe  $\text{P4/mnc}$ . Dans ce dernier en effet, le mode  $\nu_1$  de bord de zone ( $X_1^+/\text{A}_{1g}$ ) devient  $\Gamma_2^+/\text{A}_{2g}$  et demeure donc inactif en Raman. Les conditions de réflexion observées pour les raies de diffraction supplémentaires permettent également d'exclure le groupe  $\text{P4/mnc}$  ; elles permettent en outre d'exclure les groupes  $\text{Pmnn}$  et  $\text{P}12_1/\text{n}1$ . D'après le schéma de la figure 36, seuls les groupes  $\text{P4/m}$  et  $\text{P}12_1/\text{n}$  peuvent donc être retenus ; notons qu'une structure triclinique  $\text{P}\bar{1}$  ne peut non plus être écartée.

Quoi qu'il en soit, les spectres Raman indiquent clairement que les octaèdres  $\text{FeF}_6$  conservent localement la symétrie  $O_h$  dans la phase de basse température, aucun éclatement dû à un effet de site n'étant observé sur le mode triplement dégénéré  $\nu_5$  à  $255 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 32).

Il est maintenant important de remarquer que les groupes  $I4/mmm$ ,  $P4/mnc$  et  $I4/m$  peuvent représenter des étapes intermédiaires dans la transformation observée à 175K et conduisant de  $Fm3m$  à  $P4/m$  ou à  $P112_1/n$  (fig.36). Les deux transitions hypothétiques  $Fm3m \rightleftharpoons P4/mnc$  et  $Fm3m \rightleftharpoons I4/m$  peuvent être du second ordre selon les critères de LANDAU relatifs aux représentations  $\Gamma_2^+/A_{2g}$  et  $\Gamma_4^+/F_{1g}$  (61) ; par contre, la transition  $Fm3m \rightleftharpoons I4/mmm$  est nécessairement du premier ordre, selon les mêmes critères appliqués à la représentation  $\Gamma_3^+/E_g$ . Bien que les critères de LANDAU soient nécessaires mais non suffisants, il est tentant de rapprocher cette analyse au fait que la transition à 175K de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$  est fortement du premier ordre et destructive pour ces monocristaux. Ainsi, le mécanisme primaire de cette transition pourrait être purement élastique ( $Fm3m \rightleftharpoons I4/mmm$ ). Des distorsions supplémentaires pourraient alors être engendrées par les rotations des octaèdres  $\text{FeF}_6$ , conduisant au groupe d'espace  $P4/m$  (ou  $P112_1/n$ ). Ce dernier mécanisme intervient soit à 175K lors de la transition du premier ordre, soit donne lieu à une autre transition du deuxième ordre se produisant à plus basse température : les spectres Raman ne permettent pas d'exclure cette seconde possibilité, la figure 33 montrant qu'une transformation continue se produit vers 130K. On devrait alors admettre que cette dernière, très peu énergétique, ne puisse être aisément détectée par analyse thermique.

b) Cas de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$ .

Les données cristallographiques indiquent que la phase de basse température de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  appartient au groupe  $P12_1/n1$ , qui figure bien dans notre schéma (Fig.36).

De plus, contrairement à  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ , la transition observée à 398K est peu énergétique (faiblement du premier ordre) en accord avec l'évolution quasi-continue des spectres Raman. Le tableau XVI nous donne les relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans la structure  $\text{P12}_1/\text{n1}$  et ceux de  $\text{Fm3m}$  ; la composition de ces modes dans la phase monoclinique peut être aisément obtenue à partir des tableaux XIII, XIV et XVI. Les spectres Raman obtenus dans la phase monoclinique sont compatibles avec ce dénombrement. On note de plus que le nombre de composantes observées est nettement moins élevé que celui prévu par la théorie des groupes : ceci traduit le fait que les octaèdres  $\text{YF}_6$ , là encore, conservent à basse température une symétrie locale peu distordue, très proche de  $\text{O}_h$ . Par exemple, les trois composantes du mode  $\nu_5$  vers  $200 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 34) peuvent s'expliquer par le mode  $\Gamma_5^+/\text{F}_{2g}$  (tableau XIII) et les deux composantes de bord de zone  $\text{X}_4^+/\text{B}_{2g}$  et  $\text{X}_5^+/\text{E}_g$  (tableau XIV). Il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'effet de site (ce qui conduirait à 6 composantes pour  $\nu_5$ ) pour expliquer le spectre observé.

D'après la figure 36, le groupe  $\text{P12}_1/\text{n1}$  peut être généré à partir de  $\text{Fm3m}$  par deux transitions continues ( $2^{\text{e}}$  ordre) successives,  $\text{Fm3m} \rightleftharpoons \text{P4/mnc}$  et  $\text{P4/mnc} \rightleftharpoons \text{P12}_1/\text{n1}$ . La transition directe de  $\text{Fm3m}$  à  $\text{P12}_1/\text{n1}$ , qui ne remplit plus les critères de Landau, devient faiblement du premier ordre, en accord avec les données thermiques. Il peut être intéressant de comparer le composé  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  à d'autres structures elpasolites à base de terres rares. Ainsi  $\text{Rb}_2\text{NaDyF}_6$  (62, 63)  $\text{Rb}_2\text{NaHoF}_6$  et  $\text{Cs}_2\text{KHoF}_6$  (64) présentent une seule transition  $\text{Fm3m} \rightleftharpoons \text{I4/m}$  ( $2^{\text{e}}$  ordre).  $\text{Rb}_2\text{KDyF}_6$  présente une seule transition du premier ordre  $\text{Fm3m} \rightleftharpoons \text{P112}_1/\text{n}$  (62), alors que  $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$  possède deux transitions successives  $\text{Fm3m} \rightleftharpoons \text{I4/m}$  ( $2^{\text{e}}$  ordre) et  $\text{I4/m} \rightleftharpoons \text{P12}_1/\text{n1}$  ( $1^{\text{e}}$  ordre). Au vu de la figure 36, on constate que ces systèmes peuvent passer d'une branche de sous-groupe à une autre, ce qui traduit l'existence de mécanismes complexes résultant d'interactions compétitives.

TABLEAU XVI - Relations de compatibilité entre les propriétés de symétrie des modes de vibration dans la phase  $P12_1/n1$  et  $Fm3m$ .

$Fm3m$ ( $\Gamma:000$ )	$P12_1/n1$ ( $\Gamma:000$ )	$Fm3m$ ( $X:0,0,\frac{2\pi}{a_0}$ )
$\Gamma_1^+ / A_{1g}$ $\Gamma_2^+ / A_{2g}$ $\Gamma_3^+ / E_g$ $\Gamma_4^+ / F_{1g}$ $\Gamma_5^+ / F_{2g}$	$\Gamma_1^+ / A_g$ (12) $\Gamma_2^+ / B_g$ (12)	$X_1^+ / A_{1g}$ (3) $X_2^+ / A_{2g}$ (1) $X_3^+ / B_{1g}$ (1) $X_4^+ / B_{2g}$ (1) $X_5^+ / E_g$ (3)
$\Gamma_1^- / A_{1u}$ $\Gamma_2^- / A_{2u}$ $\Gamma_3^- / E_u$ $\Gamma_4^- / F_{1u}$ $\Gamma_5^- / F_{2u}$	$\Gamma_1^- / A_u$ (18) $\Gamma_2^- / B_u$ (18)	$X_1^- / A_{1u}$ $X_2^- / A_{2u}$ (4) $X_3^- / B_{1u}$ (1) $X_4^- / B_{2u}$ (1) $X_5^- / E_u$ (6)

Apparemment,  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  adopte la même structure que la forme de basse température de  $\text{Cs}_2\text{RbHoF}_6$ , mais la transition vers  $\text{Fm}3\text{m}$  s'effectue en une seule étape.

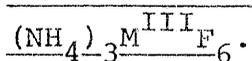
Signalons enfin qu'aucun mode pouvant être relié à un caractère displacif de la transition de  $\text{Rb}_2\text{KYF}_6$  ne peut être détecté sur les spectres Raman (fig. 34). Au lieu de celà, on observe un fort élargissement des modes lorsque l'on augmente la température vers la phase cubique, en particulier pour le mode des rubidium vers  $60 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 34). Ce phénomène, complètement absent dans le cas de  $\text{Rb}_2\text{KFeF}_6$ , est probablement en relation avec un mécanisme de type ordre-désordre, permettant de coupler le désordre orientationnel des octaèdres  $\text{YF}_6$  à un désordre positionnel des cations  $\text{Rb}^+$ ; dans ces conditions, la transition devrait être vue comme une mise en ordre partielle ou totale, plutôt que provenant de la condensation d'un mode de rotation des octaèdres.

CHAPITRE IV

-----

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES TRANSITIONS DE PHASES

DANS LES HEXAFLUOROMETALLATES D'AMMONIUM  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$ .

IV - 1 - TRANSITIONS DE PHASES DANS LES HEXAFLUOROMETALLATES

Les fluorures  $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6$  présentent une ou plusieurs transitions de phases entre 77 et 400K. La caractéristique commune à tous ces composés est de posséder une variété de haute température cubique (Fm3m) dont le prototype est  $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$  (78). La structure de cette phase est identique à celle de l'elpasolite  $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$  décrite précédemment au paragraphe II - 1 - 2. Les ions  $\text{NH}_4^+$  sont répartis dans deux sites cristallographiques distincts : site octaédrique (4b) pour  $\frac{1}{3}$  et site (8c) de coordination 12 pour  $\frac{2}{3}$ .

Les températures de transition déterminées par ATD et par microcalorimétrie entre 77 et 400K sont groupées au tableau XVII. Dans chacun des cas, la transition la plus exothermique, intervenant à température la plus élevée ( $T_2$ ), correspond à l'obtention de la variété cubique Fm3m.

$\text{M}^{\text{III}}$	$r(\text{Å})$ (d'après (20))	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)
Al	0,53	193	220,8
Cr	0,61 <sub>5</sub>	-	268
Ga	0,62	-	243
V	0,64	-	280,4
Fe	0,64 <sub>5</sub>	-	267,0
Sc	0,73	291	330
In	0,79	318	352

TABLEAU XVII : Températures de transition des hexafluorométallates  $(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6$  (Les composés sont classés en fonction de la taille de l'élément trivalent).

Dans le tableau XVIII sont donnés les paramètres cristallins des variétés cubiques ; ils sont en bon accord avec ceux annoncés précédemment (65-69).

- Etude des variétés de basse température.

Les composés contenant des cations  $M^{III}$  de petite taille ( $M^{III} = Al, Cr, Ga, V, Fe$ ) comportent des températures de transition inférieures à 295 K (tableau XVII). La plupart des raies du spectre de diffraction X des variétés de basse température peuvent être indexées dans un système pseudoquadratique. Les paramètres cristallins sont donnés par les relations suivantes :

$$a_{\text{quadr.}} = \frac{a_{\text{cub.}}}{\sqrt{2}} ; \quad c_{\text{quadr.}} = a_{\text{cub.}}$$

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 37 la variation des paramètres de la maille de  $(NH_4)_3VF_6$  avec la température.

Notons que les spectres de diffraction X des phases de basse température des composés du chrome et du fer ont été indexés par MASSA dans un système triclinique pseudoquadratique (66, 67). Les deux autres composés étudiés :  $(NH_4)_3ScF_6$  et  $(NH_4)_3InF_6$  présentent une distorsion dès la température ambiante :  $(NH_4)_3ScF_6$  cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/n$ ). Le composé homologue de l'indium possède une symétrie quadratique (groupe d'espace  $P4/mnc$ ) précédemment annoncée par BODE et VOSS (70).

Bien que ces deux composés possèdent une transition de phases supplémentaire respectivement à 291 et 318K (tableau XVII), aucune différence significative (apparition de nouvelles raies ou changement notable d'intensités) n'est décelable entre les spectres de poudre des variétés de basse température et de celles de températures intermédiaires. Sur la figure 38 nous avons donné la variation thermique des paramètres cristallins obtenue à l'aide d'une chambre Guinier-Simon.

	Al	Cr	Ga	V	Fe	Sc	In
M <sup>III</sup>							
a (Å)	8,937	9,058	9,041	9,118	9,107	9,26	9,33
Température de mesure (K)	295	295	295	295	295	343	363

TABLEAU XVIII : Paramètre de la variété cubique des composés (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>MF<sub>6</sub>.

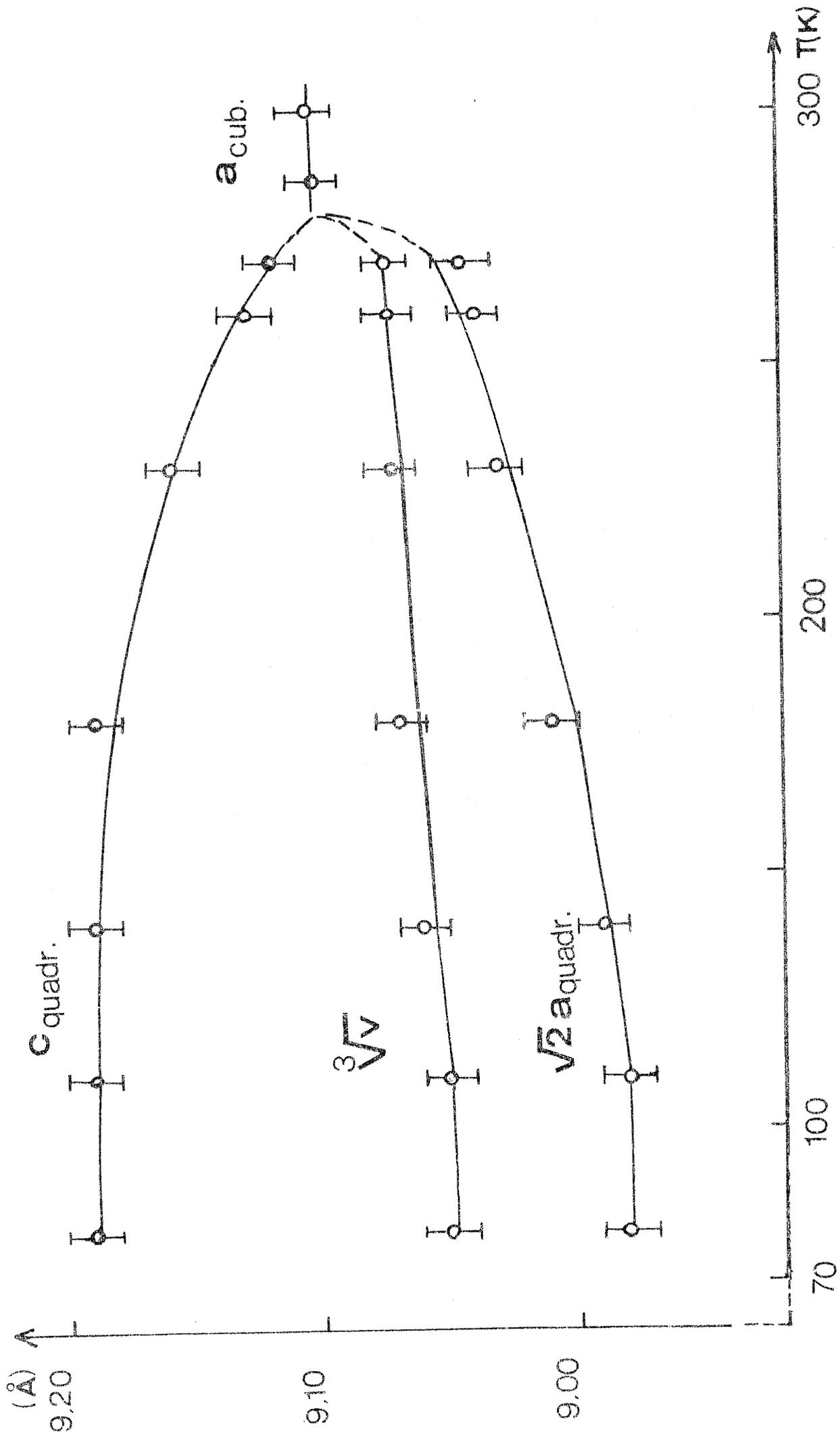


Fig. 37 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ .

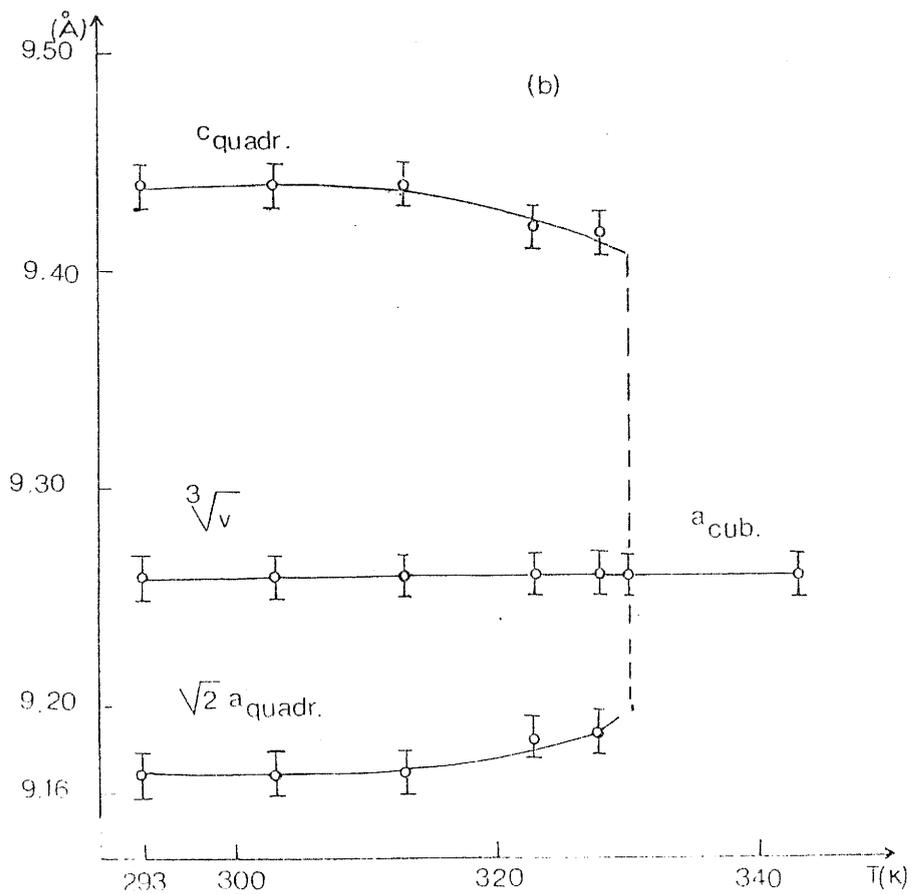
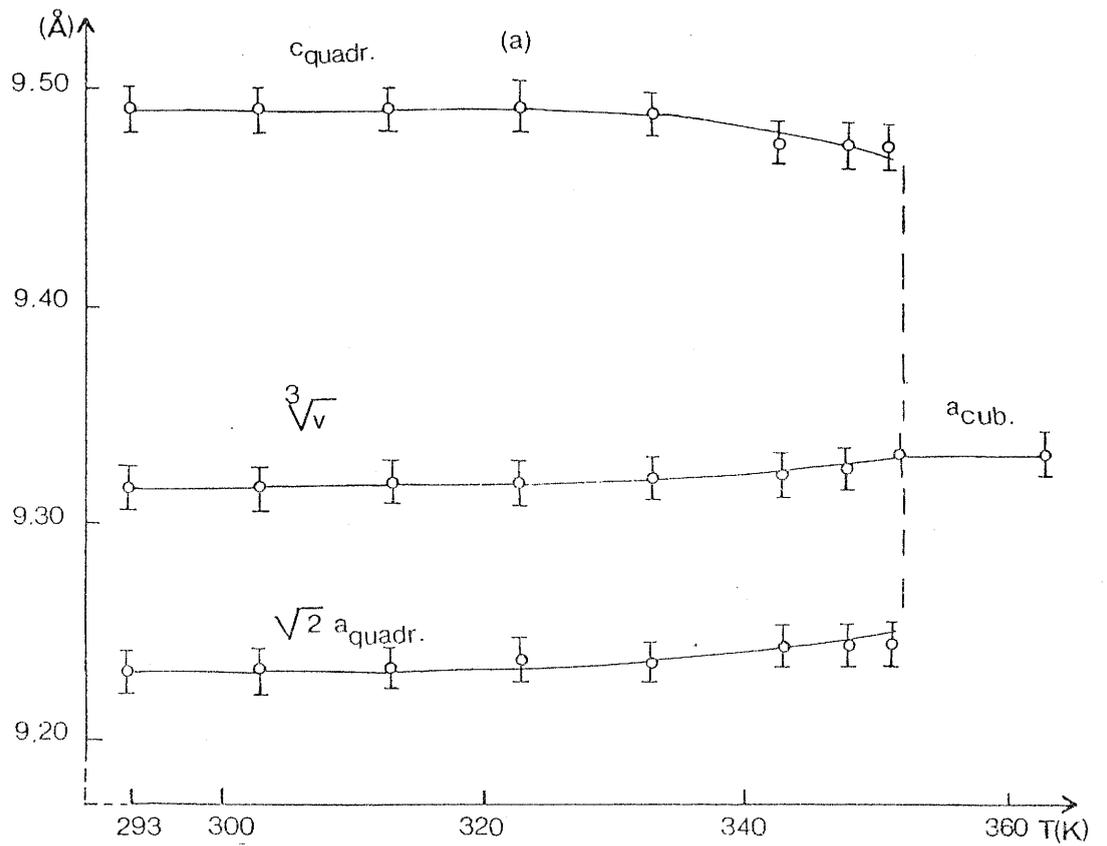
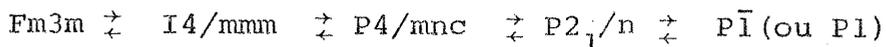


Fig. 38 - Variation thermique des paramètres cristallins de  $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$  (a), et de  $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$  (b).

La transition de la plus importante ( $Fm3m \rightleftharpoons P4/mnc$  pour In, et  $Fm3m \rightleftharpoons P2_1/n$  pour Sc) pourrait être associée à la distorsion du réseau d'octaèdres, celle-ci étant détectable par rayons X. La seconde transition intervenant à température plus basse pourrait provenir d'un ordre supplémentaire entre ions  $NH_4^+$ , comme il a été trouvé dans les perovskites feuilletées  $(CH_3NH_4)_2MCl_4$  avec  $M = Cu, Mn, Fe, Cd$  (71,72). En absence de monocristaux de taille suffisante, aucune confirmation définitive n'a pas pu être obtenue à partir des mesures Raman effectuées sur des échantillons pulvérulents de ces deux composés.

Les paramètres cristallins des variétés de basse température de l'ensemble des composés  $(NH_4)_3MF_6$  sont fournis au tableau XIX. Une relation entre les groupes spatiaux des variétés basse et haute températures des phases  $(NH_4)_3MF_6$  étudiées peut être déduite de la théorie des groupes. La réduction de la symétrie à partir du groupe d'espace  $Fm3m$  peut résulter de la séquence suivante :



IV - 2 - MESURE DES CAPACITES CALORIFIQUES DES COMPOSES  
 $(NH_4)_3MF_6$  ( M = Cr, Ga, V ).

IV - 2 - 1 Résultats expérimentaux.

Ces mesures ont été effectuées selon la technique décrite au paragraphe I-2-9. L'incertitude sur les valeurs expérimentales est de  $\pm 0,5 \%$  dans le domaine de température situé au-dessus de 100K,  $\pm 1,5\%$  de 60 à 100K et  $\pm 0,2 \%$  de 20 à 60K. Les courbes expérimentales ont été déterminées par affinement des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés à l'aide d'un polynôme du 10ème ordre (18, 73).

TABLEAU XIX

M <sup>III</sup>	Paramètres cristallins (Å) (avec Z = 4)	$\frac{c}{\sqrt{2} a}$	T <sub>mes.</sub> (K)
Al	$\sqrt{2}a = 8,88$ c = 9,12	1,027	85
Cr	a = 9,25 b = 9,16 c = 8,58 $\alpha = 90,78^\circ$ $\beta = 91,44^\circ$ $\gamma = 90,80^\circ$	0,928	260
Ga	$\sqrt{2}a = 8,96$ c = 9,19	1,026	85
V	$\sqrt{2}a = 8,98$ c = 9,19	1,023	85
Fe	a = 9,01 b = 9,01 c = 9,27 $\alpha = 90,26^\circ$ $\beta = 90,28^\circ$ $\gamma = 90,28^\circ$	1,029	260
Sc	$\sqrt{2}a = 9,16$ $\sqrt{2}b = 9,17$ c = 9,44 $\beta = 90,36^\circ$	1,029	295
In	$\sqrt{2}a = 9,23$ c = 9,49	1,028	295

Les figures 39 à 41 donnent l'évolution de la capacité calorifique molaire de ces phases avec la température. Dans la région de transition, la ligne pointillée représentant la chaleur spécifique normale a été déduite à partir d'une interpolation des courbes de  $c_p$ , au-dessus et au-dessous de la transition de phases. Une anomalie importante est observée à 267,5K pour le composé de chrome, 242,7K pour celui du gallium et 280,4K pour  $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ . Ces valeurs correspondent à celles de la transition de phases structurale qui conduit à la variété de haute température. Pour le composé du chrome une transition reproductible très faible a été détectée vers 119K. Toutefois, à cause de la complexité de la variété triclinique de basse température, il n'a pas été possible de corrélérer définitivement cette anomalie de  $c_p$  avec une quelconque modification des spectres X de poudre. Les variations d'entropie déterminées par rapport aux valeurs des capacités calorifiques normales sont rassemblées avec celles d'autres hexafluorométallates d'ammonium dans le tableau XX.

#### IV - 2 - 2 - DISCUSSION.

Un mécanisme de transition commun à ces composés peut être proposé en raison de l'isomorphisme de leurs variétés de haute température. Comme il a été proposé précédemment, l'entropie d'échange peut être interprétée en termes d'une transition ordre-désordre des ions ammonium et hexafluorométallate  $(\text{MF}_6)^{3-}$  (59,60). L'entropie de transition peut être reliée aux configurations ioniques par la relation  $\Delta S = R \ln W$ , dans laquelle R est la constante des gaz, W étant le rapport de configurations ioniques possibles dans les variétés de haute et de basse températures.

En raison de la rigidité des groupements  $\text{MF}_6$ , et du caractère ionique fortement marqué des liaisons dans la structure, il est vraisemblable que la

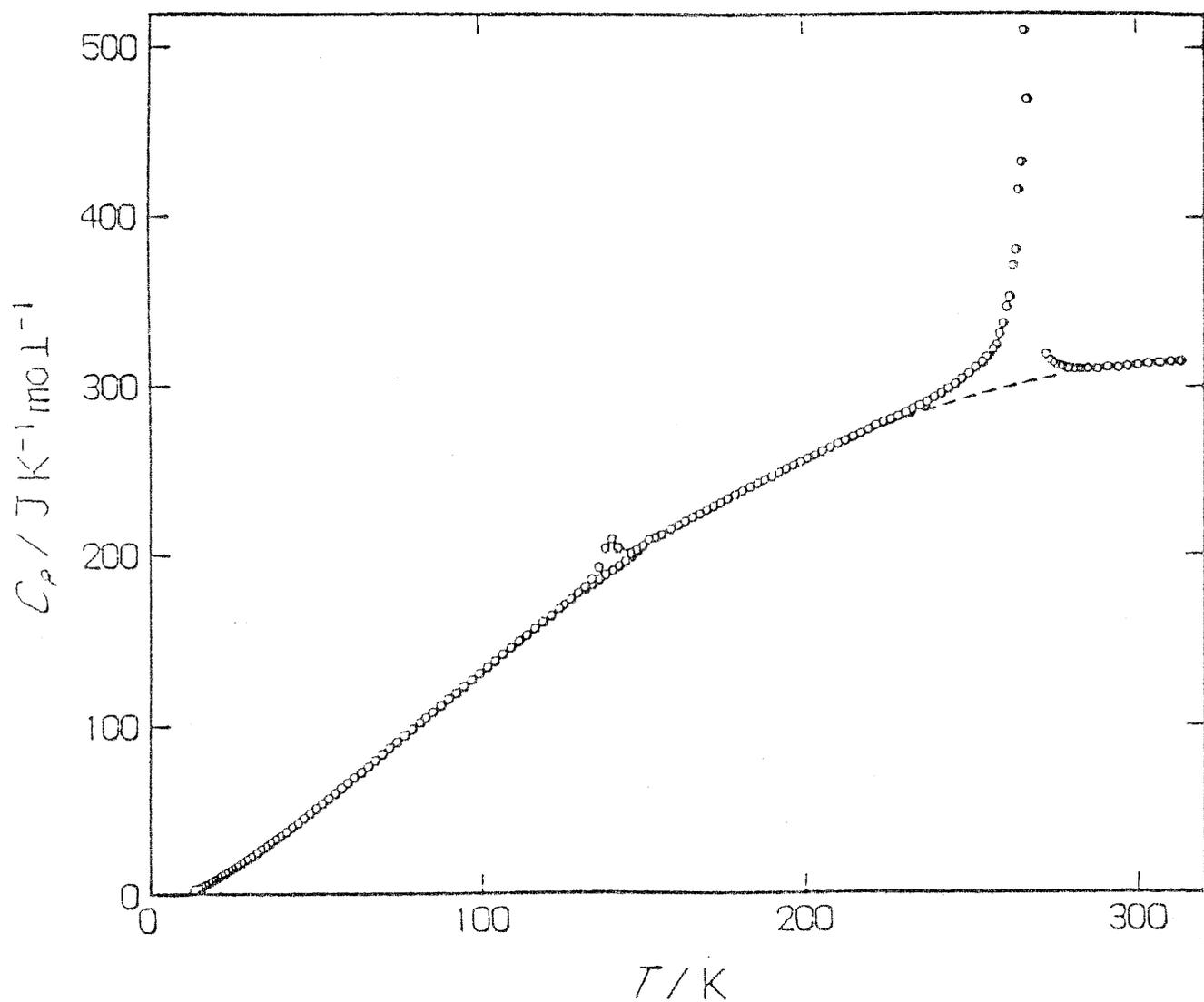


Fig. 39 - Evolution de la capacité calorifique molaire de  $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$  avec la température.

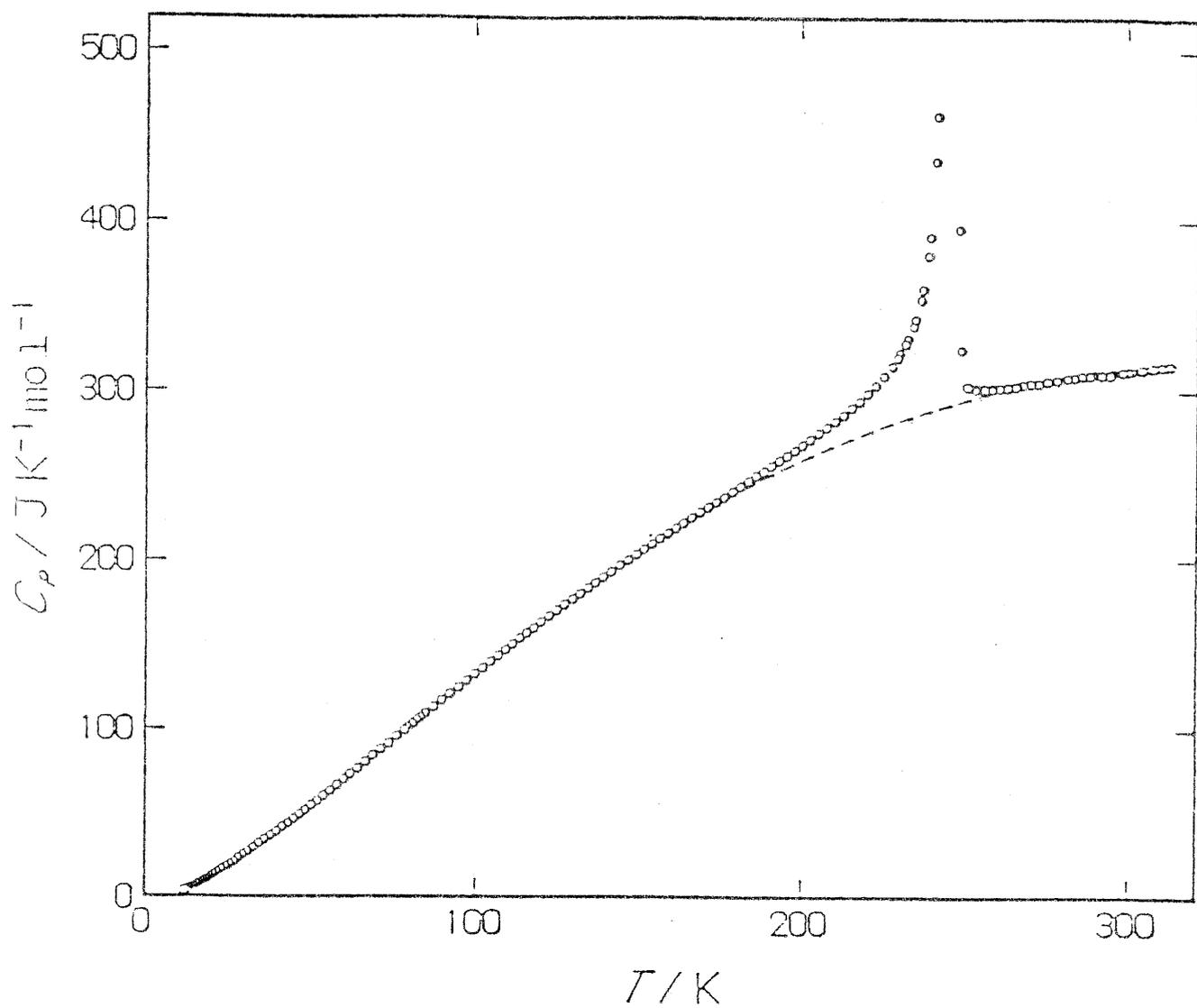


Fig. 40 - Evolution de la capacité calorifique molaire de  $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$  avec la température.

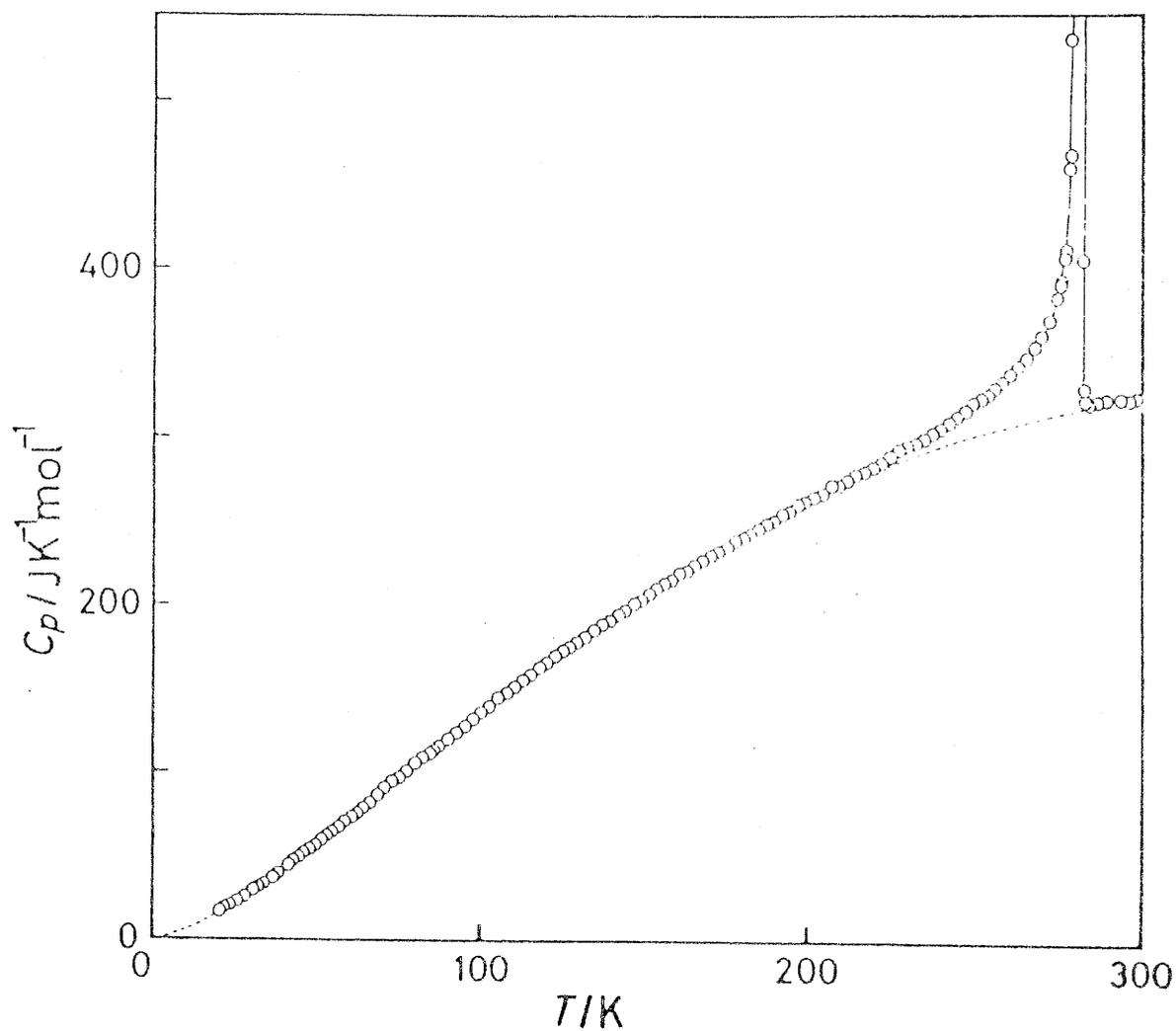


Fig. 41 - Evolution de la capacité calorifique molaire de  $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$  avec la température.

TABLEAU XX

M	$\Delta S$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Réf.
Al	4,2 + 18,5	(60)
Cr	20,8	✕
Ga	17,0	✕
V	24,9	✕
Fe	24,8	(59)

✕ ce travail

transition est induite par une rotation des groupements  $(MF_6)^{3-}$  et  $NH_4^+$  plutôt que par des translations des cations. Cette hypothèse avait été envisagée lors d'études infrarouge effectuées sur la série  $A_3FeF_6$  (74) et plus récemment par spectroscopie MOSSBAUER sur  $(NH_4)_2NaFeF_6$  (75). Dans ce dernier composé une rotation simultanée des groupements octaédriques  $FeF_6$  et tétraédriques  $NH_4$  a été proposé.

Dans les hexafluorométallates d'ammonium, les ions  $NH_4^+$  localisés dans les octaèdres fluorés (sites (4b)) possèdent deux orientations distinctes reliées l'une à l'autre par une rotation de  $90^\circ$  alors qu'un désordre orientationnel ne peut pas être envisagé dans les sites (8c) car la symétrie du site est également tétraédrique ( $T_d$ ). D'autre part les atomes de fluor qui occupent dans la structure idéale les sites (24e) le long des axes de la maille peuvent en fait être situés dans les positions voisines (96k) ou (192l) avec un taux d'occupation respectif de  $\frac{1}{4}$  ou de  $\frac{1}{8}$ . L'entropie totale correspondant à la transition ordre-désordre orientationnel est donnée par la somme des deux contributions :

$$\Delta S = R (\ln 2 + \ln 4) = 17,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ou

$$\Delta S = R (\ln 2 + \ln 8) = 23,05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

on peut noter à partir du tableau XX que la plupart des composés  $(NH_4)_3MF_6$  correspondent à la deuxième solution alors que la valeur relative à  $(NH_4)_3GaF_6$  conduirait plutôt à la première possibilité.

Pour les composés du scandium et de l'indium deux anomalies de  $c_p$  ont été trouvées en utilisant la technique de microcalorimétrie.

$$\text{Pour } (\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6 : \Delta S_1(291\text{K}) = 2,2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} ;$$

$$\Delta S_2(330\text{K}) = 10,6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{et pour } (\text{NH}_4)_3\text{InF}_6 : \Delta S_1(318\text{K}) = 2,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} ;$$

$$\Delta S_2(352\text{K}) = 10,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

La présence de ces transitions à haute température ainsi que la faible valeur de  $\Delta S$  comparée avec celles des autres composés peut résulter de la taille plus importante du cation trivalent. La place disponible pour les ions  $\text{NH}_4^+$  localisés dans les sites interstitiels (8c) se trouve accrue en raison de l'augmentation de la dimension du réseau octaédrique. Ces espèces qui étaient inactives dans les cas précédents pourraient alors contribuer à la transition de phases provoquant ainsi des mécanismes différents. Ceci est en bon accord avec les symétries des phases de basse température observées par radiocristallographie.

#### IV - 3 - ETUDE INFRAROUGE DE $(\text{NH}_4)_3\text{VF}_6$ .

Afin d'obtenir une preuve supplémentaire de la nature orientationnelle de la transition ordre-désordre, une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée pour le composé à base du vanadium. Sur la figure 42 sont présentés les spectres du mode de vibration  $\nu_3$  de l'ion  $(\text{VF}_6)^{3-}$  enregistrés à 87 et à 297K.

Le spectre de basse température est constitué de plusieurs épaulements mal résolus, séparés les uns des autres par environ  $10 \text{ cm}^{-1}$ . L'éclatement est dû à la levée de dégénérescence des trois niveaux du mode  $\nu_3$  dans le site (inconnu) de basse symétrie, et par la non-équivalence des ions  $(\text{VF}_6)^{3-}$  qui en résulte.

La valeur totale de l'absorption est d'environ  $90 \text{ cm}^{-1}$ . Cette largeur peut être reliée à la force du champ cristallin perturbant les vibrations internes du groupement octaédrique et peut être ainsi utilisée comme une mesure quantitative de la symétrie  $O_h$ .

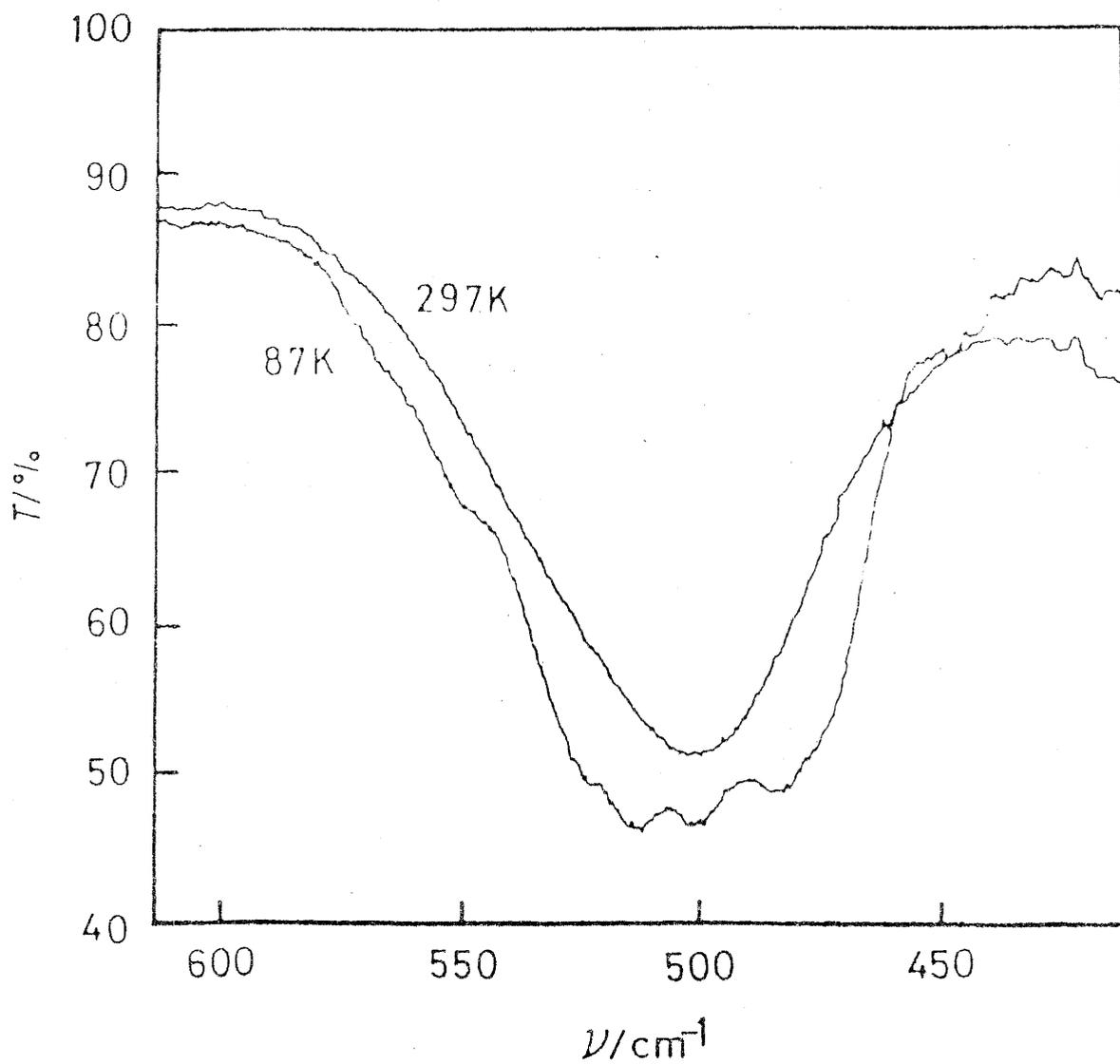


Fig. 42 - Spectres du mode de vibration  $\nu_3$  de l'ion  $(VF_6)^{3-}$  à 87 et 297 K.

Le spectre IR de haute température (297K) s'étend sur un domaine de  $75 \text{ cm}^{-1}$  environ. A partir de cette valeur il est raisonnable d'envisager que dans la variété de haute température l'échelle des champs cristallins est légèrement réduite par rapport à celle présente dans la variété de basse température. Toutefois, une localisation parfaitement ordonnée de l'anion (ion  $\text{F}^-$  en sites 24e) peut être exclue car elle ne permettrait pas d'expliquer la largeur du spectre au-dessus de la température de transition; un seul site  $\text{O}_h$  est en effet disponible pour l'ion  $(\text{VF}_6)^{3-}$  dans la structure elpasolite (Fm3m).

La large distribution des forces de champ cristallin résultant de la largeur spectrale peut être rendue compatible avec la haute symétrie du cristal en admettant un désordre orientationnel de l'ion  $(\text{VF}_6)^{3-}$ .

Le champ cristallin est en effet essentiellement déterminé par l'interaction des plus proches voisins (douze  $(\text{VF}_6)^{3-}$  et quatorze  $\text{NH}_4^+$  pour chaque groupement  $(\text{VF}_6)^{3-}$ ). On peut admettre que chacun d'eux réagira avec l'anion central avec approximativement la même force que dans la phase de basse température. Toutefois, toutes les interactions ne seront pas identiques dans la variété de haute température puisque une rotation donnée de l'ion central  $(\text{VF}_6)^{3-}$  donnera naissance à des interactions différentes entre proches voisins. Nous observerons donc la superposition des spectres provenant d'anions  $(\text{VF}_6)^{3-}$  dans des environnements légèrement différents.

Etant donné que le nombre des proches voisins est important et que chacun d'eux peut prendre un grand nombre d'orientations possibles, le spectre résultant aura une forme proche d'une gaussienne comme il est observé.

Le désordre orientationnel des ions peut ainsi expliquer à la fois la haute symétrie cristalline de la variété de haute température et également la largeur de la bande d'absorption.

Il faut ajouter que la durée de vie d'une orientation des groupements  $(VF_6)^{3-}$  peut être estimée plus grande que  $\frac{1}{\Delta\nu \cdot C}$  ; dans laquelle  $\Delta\nu$  est la largeur du spectre basse température.

Les diverses orientations envisagées pour expliquer la largeur spectrale correspondent évidemment aux huit (ou quatre) orientations déduites des mesures d'entropie de transition. Ainsi le modèle ordre-désordre proposé est cohérent avec les résultats spectraux, structuraux et calorimétriques. La présence d'un désordre similaire d'anions octaédriques a été également proposé par HEYNS et PISTORIUS (76, 77) à partir d'études spectroscopiques effectuées sur  $KPF_6$  et  $KAsF_6$ .

#### IV - 4 - RELATION ENTRE L'EVOLUTION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION ET L'ELEMENT TRIVALENT MIS EN JEU.

Sur la figure 43, nous avons porté les températures de transition des hexafluorométallates d'ammonium en fonction du paramètre cristallin de la variété de haute température.

Cette représentation permet de constater une augmentation simultanée des dimensions de la maille et de la température de transition. Cette évolution est similaire à celles trouvées dans d'autres cryolithes  $Na_3MF_6$  et elpasolites  $Rb_2KMF_6$  ; l'augmentation de la température de transition avec le rayon ionique de l'élément trivalent peut s'expliquer par la décroissance simultanée du facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT vers la limite inférieure du domaine de stabilité de la phase cubique.

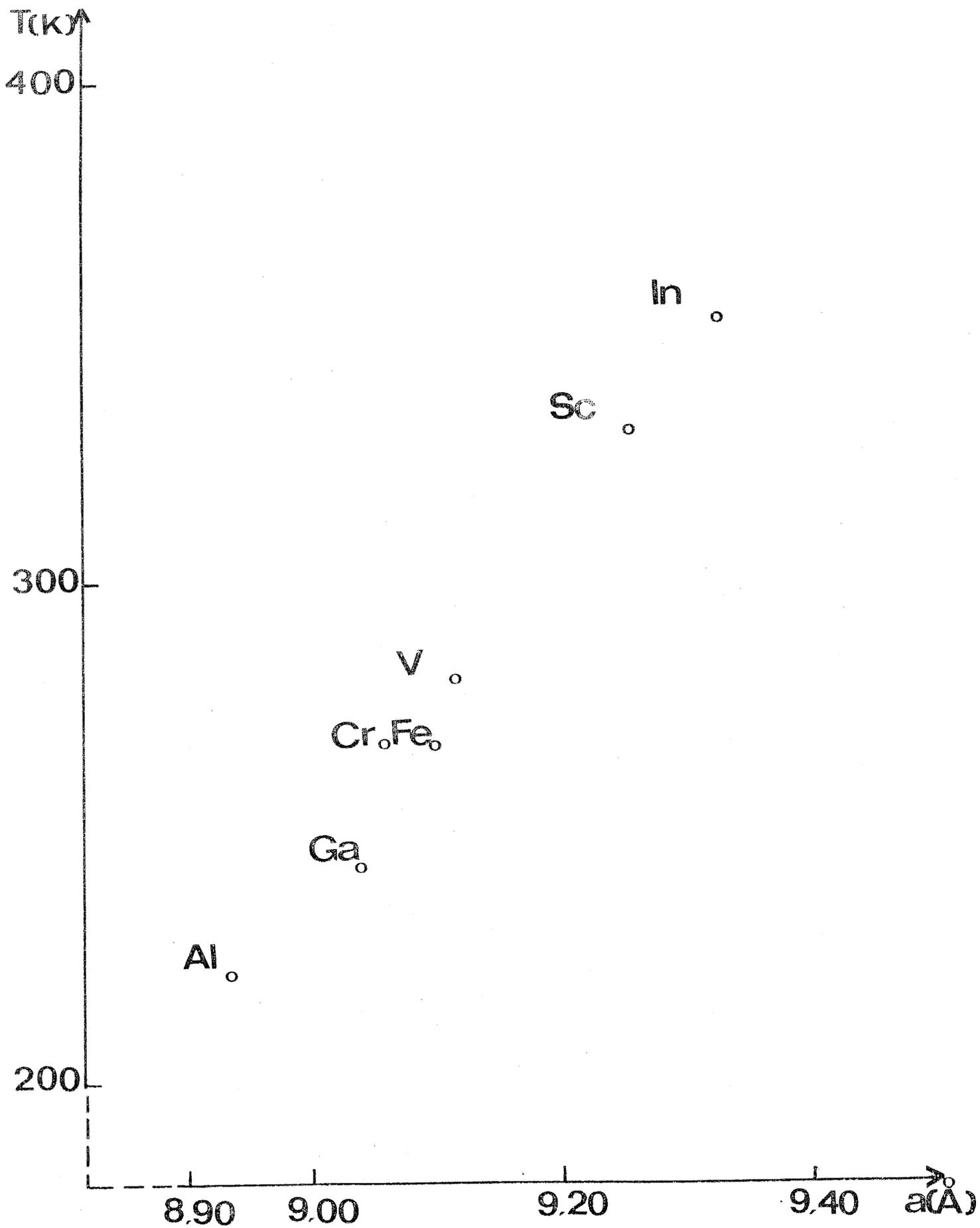


Fig. 43 - Corrélation entre la température de transition des hexafluorométallates d'ammonium et le paramètre cristallin de la variété de haute température.

CONCLUSIONS GENERALES

-----

L'étude de plusieurs familles de composés fluorés dérivant de l'elpasolite  $K_2NaAlF_6$  a permis de préciser la contribution respective des divers constituants sur les mécanismes de transitions de phases intervenant dans cette structure. L'influence de la configuration électronique de l'élément de transition, de la nature et de la taille des cations monovalents, de la présence de groupements ammonium a ainsi été envisagée.

La première partie de ce travail a été consacrée à la mise en évidence et à la caractérisation physique du degré d'oxydation +III du palladium, notamment dans des composés dérivant de l'elpasolite. Les conditions expérimentales (pression, température, atmosphère fluorurante) permettant la stabilisation de ces matériaux ont été déterminées. L'utilisation de méthodes physiques variées : radiocristallographie, RPE, magnétisme, XPS, a permis de montrer sans équivoque que dans tous les cas Pd(+III) se trouvait en configuration électronique à spin faible  $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$  de type Jahn-Teller. Les transitions de phases mises en évidence sont dues au passage d'un comportement Jahn-Teller statique à basse température à un effet dynamique à température plus élevée.

L'aspect dynamique des processus de transitions de phases dans la structure elpasolite a été développé dans une seconde partie. L'obtention de monocristaux de taille suffisante de  $Rb_2KFeF_6$  et de  $Rb_2KYF_6$  a en effet permis une étude de ces matériaux par diffusion Raman de part et d'autre de la transition. Sur la base de la théorie des groupes une séquence a pu être proposée, qui se déduit du prototype  $Fm3m$  par des relations de groupe à sous-groupe. Les mécanismes de transitions seraient essentiellement liés à des rotations d'octaèdres fluorés.

Une étude microcalorimétrique des hexafluorométallates  $(NH_4)_3MF_6$  a montré que les données thermodynamiques sont également compatibles avec un modèle de transition de type ordre-désordre orientationnel à la fois des octaèdres fluorés  $MF_6$  et des ions ammonium.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - N. BARTLETT,  
Fluorine Compounds of the Platinum Metals, Prepara-  
tive Inorganic Reactions, Interscience Publ.,  
Wiley, (1965).
- 2 - J.H. CANTERFORD et R. COLTON,  
Halides of the Second and Third Row Transition  
Metals, Wiley, (1968).
- 3 - F.R. HARTLEY,  
The Chemistry of Platinum and Palladium, Applied  
Science Publ., London, (1973).
- 4 - N. BARTLETT et P.R. RAO,  
Proc. Chem. Soc., London, 393 (1964).
- 5 - A. TRESSAUD, M. WINTERBERGER N. BARTLETT et  
P. HAGENMULLER,  
C.R. Acad. Sci, 282, série C, 1069 (1976).
- 6 - B.M. CRAVEN et D. HALL,  
Acta Cryst., 14, 475 (1961) ; 21, 177 (1966).
- 7 - O. MULLER et R. ROY,  
J. Less Common Metals, 16, 129 (1968).
- 8 - M. DEGNER, B. HOLLE, J. KAMM, M.F. PILBROW, G. THIELE,  
D. WAGNER, W. WEIGL et P. WODITSCH,  
Transition Met. Chem., 1, 41 (1975).
- 9 - G. THIELE, M. KÖHLER-DEGNER, K. WITTMANN et G. ZOUBEK,  
Angew. Chem., 90, 897 (1978).
- 10 - J.T. SUSS, A. RAIZMAN, S. SZAPIRO et W. LOW,  
J. Magn. Reson., 6, 438 (1972).
- 11 - M.D. SASTRY, J. Chem. Phys., 64, 3957 (1976).

- 12 - T. KRIGAS et M.T. ROGERS,  
J. Chem. Phys., 54, 4769 (1971).
- 13 - F. LANGLAIS, G. DEMAZEAU, J. PORTIER, A. TRESSAUD  
et P. HAGENMULLER,  
Solid State Commun., 29, 473 (1979).
- 14 - D. REINEN et C. FRIEBEL,  
Structure and Bonding, 37, 1, (1979).
- 15 - G. DEMAZEAU,  
Thèse Doctorat ès-sciences, Université de Bordeaux I  
(1973).
- 16 - M. CERVERA-MARZAL,  
Thèse de 3ème cycle, Université de Bordeaux I (1983).
- 17 - L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
Mat. Res. Bull., 6, 1325 (1971).
- 18 - Y. OGATA, K. KOBAYASHI, T. MATSUO et H. SUGA,  
J. Phys. E : Sci. Instrum., 17, 1054 (1984).
- 19 - R. HOPPE et R. HOMANN,  
Z. anorg. allg. chem., 379, 193 (1970).
- 20 - R.D. SHANNON et C.T. PREWITT,  
Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- 21 - G. SIEBERT et R. HOPPE,  
Z. anorg. allg. chem., 391, 117 (1972).
- 22 - G. PEREZ et M. SAUX,  
Bull. Soc. Chim. Fr., 10, 3478 (1970).
- 23 - S. NARAY-SZABO et K. SASVARI,  
Z. Krist., 99, 27 (1938).
- 24 - R.D. PEACOCK,  
J. Chem. Soc. (London), 4684 (1957).

- 25 - D. BABEL,  
Structure and Bonding, 3, 1 (1967).
- 26 - B.N. FIGGIS,  
"Introduction to ligands fields",  
Interscience Publishers, J. WILEY et SONS (1966).
- 27 - A. ABRAGAM et B. BLEANEY  
"Résonance paramagnétique électronique des ions de  
transition", P.U.F. (1971).
- 28 - D. REINEN, C. FRIEBEL et V. PROPACH,  
Z. anorg. allg. chem., 408, 187 (1974).
- 29 - G. BACKES et D. REINEN,  
Z. anorg. allg. chem., 418, 217 (1975).
- 30 - R. LACROIX, U. HÖCHLI et K.A. MÜLLER,  
Helv. Phys. Acta, 37, 627 (1964).
- 31 - D. REINEN et C. FRIEBEL,  
Local and Cooperative Jahn-Teller Interactions in Model  
Structures, Structure and Bonding, 37 (1979).
- 32 - J. GRANNEC, J. PORTIER, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
J. Inorg. nucl. chem. Suppl., 119 (1976).
- 33 - Ph. SORBE,  
Thèse d'Ingénieur-Docteur, Université de Bordeaux I  
(1977).
- 34 - K.S. KIM, A.F. GROSSMANN et N. WINOGRAD,  
Anal. Chem., 46, 197 (1974).
- 35 - B. BARTLETT et R. MAITLAND,  
Acta Cryst., 11, 7 (1958).
- 36 - B.G. MÜLLER,  
J. Fluorine Chem., 20, 291 (1982).

- 37 - A. TRESSAUD, J.L. SOUBEYROUX, H. TOUHARA, G. DEMAZEAU  
et F. LANGLAIS,  
Mat. Res. Bull., 16, 207 (1981).
- 38 - A. TRESSAUD, S. KHAIROUN, J.M. DANCE et P. HAGENMULLER,  
Z. anorg. allg. chem., 517, 43 (1984).
- 39 - G. HOLLINGER,  
Thèse de Doctorat d'état, Université de Lyon I (1979).
- 40 - D.C. FROST, A. ISHITANI et C.A. Mc. DOWELL,  
Molecul. Phys., 24, 861 (1972).
- 41 - G. KUMAR, J.R. BLACKBURN, R.G. ALBRIDGE, W.E. MODDEMAN  
et M.M. JONES,  
Inorg. Chem., 11, 296 (1972).
- 42 - L.J. MATIENZO, L.I. YIN, S.O. GRIM et W.E. SWARTZ,  
Inorg. Chem., 12, 2762 (1973).
- 43 - J. ESCARD, G. MAVEL, J.E. GUERCHAIS et R. KERGOAT,  
Inorg. Chem., 13, 695 (1974).
- 44 - T.A. CARLSON, J.C. CARSER et G.A. VERNON,  
J. Chem. Phys., 62, 932 (1975).
- 45 - G. WENDIN,  
Structure and Bonding, 45, springer ed., Berlin (1981).
- 46 - R.A. WALTON,  
Coordination Chem. Rev., 21, 63 (1976).
- 47 - R.W. SHAW, T.X. CAROLL et T.D. THOMAS,  
J. Amer. Chem. Soc., 95, 5870 (1973).
- 48 - B. WALLBANK, J. PERERA, D.C. FROST et C.A. Mc. DOWELL,  
J. Chem. Phys., 69, 5405 (1975).
- 49 - G.A. VERNON, G. STUCKY et T.A. CARLSON,  
Inorg. Chem., 15, 278 (1976).

- 50 - M. LORIENT, A. TRESSAUD et J. RAVEZ,  
Rev. Chim. Miner., 19, 128 (1982).
- 51 - J. GRANNEC et A. TRESSAUD,  
Résultats inédits.
- 52 - P. KOHLER, W. MASSA et R. REINEN,  
Z. anorg. allg. chem., 446, 131 (1978).
- 53 - D. BABEL, R. HAEGELE, G. PAUSEWANG et F. WALL,  
Mat. Res. Bull., 8, 1371 (1973).
- 54 - H. POULET et J.P. MATHIEU  
"Spectres de vibration et symétrie des cristaux"  
Gordon et Breach, Paris (1970).
- 55 - K. NAKAMOTO,  
"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordina-  
tion Compounds" 3 Edition John Wiley and Sons,  
New-York (1978).
- 56 - M.H. BENGHOZLEN et Y. MLIK,  
J. Phys. C : Solid State Phys., 16, 4365 (1983)
- 57 - J.F. NYE  
" Propriétés physiques des cristaux "  
Dunod, Paris (1961).
- 58 - R.R. RYAN et B.I. SWANSON,  
Phys. Rev. B., 13, 5320 (1976).
- 59 - K. MORIYA, T. MATSUO, H. SUGA et S. SEKI,  
Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 1920 (1977).
- 60 - K. MORIYA, T. MATSUO, H. SUGA et S. SEKI,  
Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 3152 (1979).
- 61 - M.H. BEN GHOZLEN,  
Thèse d'Etat, Sfax (Tunisie) (1983).

- 62 - B.V. BEZNOSIKOF, I.N. FLEROV, M.V. GOREV,  
S.V. MELNIKOVA, S.V. MISJUL et V.N. VORONOV,  
Ferroelectrics lettres, 1, 35 (1983).
- 63 - M.V. GOREV, I.N. FLEROV, I.M. ISKORNEV et V.N. VORONOV,  
Sov. Phys. Solid State, 26, 783 (1984).
- 64 - J. IHRINGER, G. WU, R. HOPPE et A.W. HEWAT,  
J. Phys. Chem. Solids, 45, 1195 (1984).
- 65 - M. LORIENT, R. VONDERMÜLL, A. TRESSAUD et J. RAVEZ,  
Solid State Commun., 40, 847 (1981).
- 66 - M. EPPLE,  
Thèse, Université de Tübingen, R.F.A. (1978).
- 67 - W. MASSA,  
Habilit, Université de Marburg, R.F.A. (1982).
- 68 - S. SCHWARZMANN  
Z. Krist., 120, 286 (1964)
- 69 - B. GAUDREAU,  
Rev. Chim. Miner., 5, 869 (1968).
- 70 - H. BODE et E. VOSS,  
Z. anorg. allg. chem., 290, 1 (1957).
- 71 - G. HEGER, D. MULLEN et K. KNOTT,  
Phys. Stat. Solidi(a), 35, 627 (1976).
- 72 - G. CHAPUIS, R. KIND et H. AREND,  
Phys. Stat. Solidi(a), 36, 285 (1976).
- 73 - K. KOBAYASHI, T. MATSUO, H. SUGA, S. KHAIROUN et  
A. TRESSAUD,  
Solid. State Commun., 53, 719 (1985).
- 74 - S. SHEARER-TURREL, A. TRESSAUD et J. PORTIER,  
J. Mol. Struct., 7, 289 (1970).

- 75 - J. PEBLER, E. HERDTWECK , W. MASSA et R. SCHMIDT,  
Studies in Inorganic Chemistry, 3, 501 (1983).
- 76 - A.M. HEYNS et C.W. F.T. PISTORIUS,  
Spectrochim. Acta, Part. A, 30, 99 (1974).
- 77 - A.M. HEYNS et C.W.F.T. PISTORIUS,  
Spectrochim. Acta, Part. A, 31, 1293 (1975).
- 78 - L. PAULING,  
J. Amer. Chem. Soc., 46, 2738 (1924)

A N N E X E

-----

TABLEAU XXI

NaPdF <sub>4</sub>		
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)
2 0 0	5,408	5,40
0 0 $\bar{1}$		
0 0 1	5,353	5,21
1 1 0	4,800	4,79
1 1 $\bar{1}$	3,947	3,95
0 1 1		
0 1 $\bar{1}$	3,788	3,78
1 1 1	3,292	3,29
2 0 1	3,208	3,21
3 1 $\bar{1}$	3,094	3,09
3 1 0	2,992	2,99
2 0 $\bar{2}$	2,916	2,91
3 0 $\bar{2}$	2,750	2,728
0 0 2		
0 0 $\bar{2}$	2,677	2,673
4 0 $\bar{2}$	2,470	2,473
1 0 2	2,382	2,384
3 2 $\bar{1}$	2,188	2,194
1 1 2	2,177	2,174
1 2 $\bar{2}$	1,964	1,963
4 1 1	1,951	1,951
4 0 $\bar{3}$	1,883	1,883
4 2 $\bar{2}$	1,816	1,816
4 0 2	1,604	1,604
4 1 2	1,537	1,537

TABLEAU XXII

K <sub>2</sub> LiPdF <sub>6</sub> (300 K)			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	4,708	4,71	60
2 0 0	4,077	4,08	17
2 2 0	2,883	2,88	100
3 1 1	2,458	2,459	58
2 2 2	2,354	2,356	13
4 0 0	2,038	2,038	65
3 3 1	1,871	1,872	26
4 2 0	1,823	1,823	15
3 3 3	1,569	1,569	40
4 4 0	1,441	1,442	20
5 3 1	1,378	1,379	30

TABLEAU XXIII

K <sub>2</sub> LiPdF <sub>6</sub> (80 K)				
(F 4/mmm)	(I 4/mmm)	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
h k l	h k l			
1 1 1	1 0 1	4,672	4,67	82
0 0 2	0 0 2	4,117	4,12	13
2 0 0	1 1 0	4,012	4,01	23
2 0 2	1 1 2	2,873	2,87	100
2 2 0	2 0 0	2,837	2,84	60
1 1 3	1 0 3	2,471	2,469	34
3 1 1	2 1 1	2,425	2,424	44
2 2 2	2 0 2	2,336	2,335	20
0 0 4	0 0 4	2,058	2,056	33
4 0 0	2 2 0	2,006	2,004	58
1 3 3	2 1 3	1,863	1,863	27
3 3 1	3 0 1	1,843	1,843	12
2 0 4	1 1 4	1,832	1,831	8
4 0 2	2 2 2	1,803	1,802	12
2 2 4	2 0 4	1,666	1,665	19
4 2 2	3 1 2	1,645	1,645	40
1 1 5	1 0 5	1,582	1,581	8
3 3 3	3 0 3	1,557	1,557	12
5 1 1	3 2 1	1,546	1,545	14
4 0 4	2 2 4	1,437	1,437	36
4 4 0	4 0 0	1,418	1,418	16

TABLEAU XXIV

K <sub>2</sub> NaPdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	4,869	4,87	84
0 0 2	4,360	4,36	14
2 0 0	4,150	4,15	30
2 0 2	3,006	3,01	100
2 2 0	2,935	2,93	56
1 1 3	2,605	2,604	19
3 1 1	2,513	2,513	28
2 2 2	2,435	2,434	7
0 0 4	2,180	2,180	29
4 0 0	2,075	2,075	49
1 3 3	1,948	1,947	10
2 0 4	1,930	1,928	10
3 3 1	1,909	1,909	5
4 0 2	1,874	1,872	6
4 2 0	1,854	1,856	6
2 2 4	1,750	1,748	19
4 2 2	1,708	1,707	33
1 1 5	1,672	1,671	4
3 3 3	1,623	1,623	4
5 1 1	1,600	1,600	9
4 0 4	1,503	1,502	17

TABLEAU XXV

Rb <sub>2</sub> NaPdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	4,950	4,95	48
2 0 2	3,044	3,04	100
2 2 0	2,995	2,995	47
1 1 3	2,625	2,625	8
3 1 1	2,562	2,562	11
2 2 2	2,473	2,473	20
0 0 4	2,190	2,190	18
4 0 0	2,118	2,118	35
1 3 3	1,974	1,973	6
2 2 4	1,768	1,769	14
4 2 2	1,739	1,739	25
1 1 5	1,682	1,682	3
3 3 3	1,648	1,648	3
5 1 1	1,632	1,632	4
4 0 4	1,522	1,522	13

TABLEAU XXVI

Rb <sub>2</sub> KPdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	5,135	5,13 <sub>5</sub>	29
2 0 2	3,173	3,17	100
2 2 0	3,090	3,09	58
1 1 3	2,754	2,756	7
3 1 1	2,648	2,649	9
2 2 2	2,568	2,569	12
0 0 4	2,307	2,307	24
4 0 0	2,185	2,185	30
1 3 3	2,056	2,057	4
3 3 1	2,011	2,011	4
2 2 4	1,849	1,850	16
4 2 2	1,800	1,800	25
1 1 5	1,769	1,768	7
3 3 3	1,712	1,710	5
5 1 1	1,685	1,685	4
4 0 4	1,587	1,586	13
4 4 0	1,545	1,545	6

TABLEAU XXVII

Cs <sub>2</sub> KPdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	5,272	5,27	17
2 0 0	4,520	4,52	6
2 0 2	3,245	3,24	100
2 2 0	3,196	3,20 <sub>5</sub>	95
3 1 1	2,733	2,736	8
2 2 2	2,636	2,635	22
0 0 4	2,330	2,330	14
4 0 0	2,260	2,260	36
2 2 4	1,883	1,883	18
4 2 2	1,855	1,855	52
1 1 5	1,790	1,792	4
5 1 1	1,742	1,742	4
4 0 4	1,622	1,622	19
4 4 0	1,599	1,600	13

TABLEAU XXVIII

Cs <sub>2</sub> RbPdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	5,324	5,32	9
2 0 2	3,290	3,29	100
2 2 0	3,203	3,20	47
1 1 3	2,856	2,855	<5
3 1 1	2,745	2,744	<5
2 2 2	2,662	2,662	13
0 0 4	2,393	2,393	19
4 0 0	2,265	2,265	26
2 2 4	1,917	1,917	18
4 2 2	1,866	1,867	31
1 1 5	1,834	1,833	5
5 1 1	1,747	1,748	5
4 0 4	1,645	1,646	14
4 4 0	1,602	1,601	9

TABLEAU XXIX

Na <sub>3</sub> PdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
0 1 1	4,731	4,73	41
0 1 $\bar{1}$			
1 0 1	4,631	4,63	22
1 0 1	4,557	4,55	18
0 0 2	4,109	4,11	13
0 0 $\bar{2}$			
1 1 0	4,001	4,00	35
1 1 $\bar{2}$	2,885	2,882	100
1 1 2	2,849	2,847	88
2 0 0	2,769	2,769	32
2 1 0	2,498	2,495	10
1 0 $\bar{3}$	2,473	2,473	23
1 0 3	2,439	2,438	24
0 2 2	2,365	2,366	27
0 2 $\bar{2}$			
1 1 $\bar{3}$	2,274	2,274	8
1 2 2	2,167	2,167	6
0 0 $\bar{4}$	2,055	2,054	14
0 0 4			
2 2 0	2,000	2,000	32
1 3 0	1,821	1,819	11
1 1 4	1,819	1,818	10
2 2 2	1,789	1,789	11
1 3 $\bar{1}$	1,780	1,781	8
1 3 1	1,776	1,776	6
1 3 2	1,661	1,662	27
3 1 2	1,627	1,627	31
2 1 $\bar{4}$	1,600	1,600	22

TABLEAU XXX

$K_3PdF_6$			
h k l	$d_{\text{calc.}}$ (Å)	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	5,014	5,01	88
2 0 0	4,425	4,42 <sub>5</sub>	44
0 0 2	4,190	4,19	14
2 2 0	3,129	3,13	41
2 0 2	3,040	3,04	100
2 1 2	2,877	2,87	5
3 1 1	2,654	2,653	17
1 1 3	2,551	2,551	7
2 2 2	2,507	2,506	<5
3 0 2	2,412	2,412	7
2 0 3	2,362	2,360	<5
3 2 1	2,356	2,354	<5
3 1 2	2,327	2,328	<5
2 1 3	2,282	2,285	<5
4 0 0	2,213	2,213	32
0 0 4	2,095	2,095	12
3 3 1	2,024	2,025	<5
4 2 0	1,979	1,978	14
4 0 2	1,956	1,957	6
2 0 4	1,893	1,893	<5
4 2 2	1,789	1,788	29
2 2 4	1,741	1,740	9
5 1 1	1,700	1,700	11
3 3 3	1,671	1,669	<5
1 1 5	1,619	1,618	7
4 4 0	1,564	1,563	5
4 0 4	1,521	1,520	10
5 3 1	1,493	1,492	<5
5 1 3	1,474	1,472	<5

TABLEAU XXXI

Rb <sub>3</sub> PdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	5,169	5,16	17
2 0 0	4,565	4,56 <sub>5</sub>	9
2 2 0	3,228	3,23	80
2 0 2	3,136	3,14	100
2 1 2	2,966	2,965	<5
3 1 1	2,738	2,736	8
1 1 3	2,628	2,629	<5
2 2 2	2,585	2,583	<5
3 0 2	2,487	2,486	7
4 0 0	2,283	2,283	46
0 0 4	2,158	2,158	17
4 2 0	2,042	2,043	5
4 2 2	1,845	1,848	41
2 2 4	1,794	1,796	21
5 1 1	1,753	1,755	12
3 3 3	1,723	1,723	6
1 1 5	1,667	1,668	5
4 4 0	1,614	1,616	7
4 0 4	1,568	1,569	15
5 3 1	1,541	1,543	5

TABLEAU XXXII

Cs <sub>3</sub> PdF <sub>6</sub>			
h k l	d <sub>calc.</sub> (Å)	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
1 1 1	5,404	5,42	<5
2 2 0	3,309	3,31	100
3 1 1	2,822	2,820	<5
2 2 2	2,702	2,700	<5
4 0 0	2,340	2,340	24
4 2 2	1,911	1,909	27
5 1 1	1,801	1,802	7
4 4 0	1,655	1,653	9
5 3 1	1,582	1,580	5

Vu et approuvé

Talence, le

Le Président de

l'Université de Bordeaux I.