

50376  
1984  
195

50376  
1984  
195

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR 3ème CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Farida BENACHENHOU

---



Deformations ferroélastiques  
de la phase prototype cubique  $Fm\bar{3}m$   $Cs_2KBiCl_6$   
de type elpasolite. — Etudes structurales et filiation

---

Soutenue le 6 Novembre 1984, devant la commission d'examen

MM. D. THOMAS	Président
G. MAIRESSE	Rapporteur
B. BLANZAT	Examineur
M. DRACHE	Examineur
J. LEFEBVRE	Examineur
G. NOWOGROCKI	Examineur

*A mes parents,*

*Témoignage de reconnaissance*

*A mes soeurs*

*A mes amis*

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie

M.	BOUGHON Pierre	Algèbre
M.	BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M.	BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M.	CELET Paul	Géologie générale
M.	CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M.	COEURE Gérard	Analyse
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DYMENT Arthur	Mécanique
M.	ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOCT Jacques	Métallurgie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences économiques
M.	GRUSON Laurent	Algèbre
M.	GUILLAUME Jean	Microbiologie
M.	HECTOR Joseph	Géométrie
M.	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M.	LACOSTE Louis	Biologie végétale
M.	LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M.	LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M.	LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences économiques
M.	PAQUET Jacques	Géologie générale
M.	POUZET Pierre	Analyse numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M.	TILLIEU Jacques	Physique théorique
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème classe

M.	AL FAKIR Sabah	Algèbre
M.	ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M.	ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie animale
Mme	BATTIAU Yvonne	Géographie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M.	BERZIN Robert	Analyse
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M.	BODARD Marcel	Biologie végétale
M.	BOIVIN Jean-Claude	Chimie minérale
M.	SONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	SOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M.	BRASSELET Jean-Paul	Géométrie et topologie

M. BRIDOUX Michel	Chimie physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DE MASSON D'AUTUME Antoine	Sciences économiques
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL JACQUES	Informatique
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean-Paul	Spectrométrie des solides
M. DUPONT Christophe	Vie de la firme (I.P.A.)
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FOUQUART Yves	Optique atmosphérique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean-Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JEAN Raymond	Biologie des populations végétales
M. JOFFRE Patrick	Vie de la firme (I.P.A.)
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LANGRAND Claude	Probabilités et statistiques

Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LE MAROIS Henri	Vie de la firme (I.P.A.)
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique atomique et moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme MOUNIER Yvonne	Physiologie des structures contractiles
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PASZKOWSKI Stéphan	Analyse numérique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie Inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux

M. WALLART Francis  
M. WARTEL Michel  
M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN Justin Nicole

Spectrochimie Infrarouge et Raman  
Chimie Inorganique  
Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été effectué au laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I.

Je remercie vivement Monsieur Daniel THOMAS, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt soutenu qu'il n'a cessé de porter à mon travail et pour l'honneur qu'il me fait de présider ma thèse. Qu'il me soit permis de lui témoigner ici de mon profond respect.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Bernard BLANZAT, Maître de Recherche au CNRS, Directeur du Laboratoire de Chimie et Physicochimie Minérale de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur Jacques LEFEBVRE, Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I - Laboratoire de Dynamique des Cristaux - pour avoir accepté de juger mon travail.

Je suis très sincèrement reconnaissante à Monsieur Gaëtan MAIRESSE, Maître-Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, d'avoir dirigé mes travaux. Je le remercie de ses précieux conseils, de la bienveillante patience qu'il m'a toujours accordée et de la part prépondérante qu'il a eue dans l'aboutissement de ce travail.

J'ai trouvé en Monsieur Michel DRACHE, Chargé de Recherche au CNRS, disponibilité et sollicitude amicale et je l'en remercie.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Guy NOWOGROCKI, Professeur de l'Université de Picardie pour l'honneur qu'il me fait de juger ce mémoire. Sa haute compétence a eu une part déterminante dans la réalisation de ce travail. Qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer mon admiration.

Je tiens à remercier Monsieur Jean RAVEZ, Maître de recherche et son équipe du laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université de Bordeaux, pour avoir réalisé et interprété les mesures de thermocourants sur l'un de nos composés.

Je suis également reconnaissante à Monsieur Pierre BARBIER, Maître-Assistant à l'IUT de Béthune, pour sa participation efficace dans la réalisation de la première partie de ce travail.

Je remercie particulièrement Madame Paule SONDAG, Maître-Assistante à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, pour ses nombreux conseils et pour sa précieuse participation.

Mesdames Laurence BURYLO et Colette LAVERDISSE ont assuré avec efficacité la mise en forme de ce mémoire. Je les remercie pour leur patience et leur gentillesse.

Mes remerciements vont spontanément à tous les membres du laboratoire.

## SOMMAIRE

INTRODUCTION .....	1
Chapitre I : ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE $Cs_3BiCl_6-K_3BiCl_6$ ET SUBSTITUTIONS	
I.1. ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE $Cs_3BiCl_6-K_3BiCl_6$ .....	5
I.1.1. $Cs_{2+x}K_{1-x}BiCl_6$ .....	5
a. $0 < x < 0,925$ .....	5
b. $0,925 < x < 1$ .....	5
I.1.2. $Cs_{2-x}K_{1+x}BiCl_6$ .....	7
a. $0 < x < 1$ .....	7
b. $1 < x < 2$ .....	7
I.2. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE OBTENUES DANS LE DIAGRAMME .....	7
I.2.1. Phase I .....	7
I.2.2. Phase II .....	9
I.2.3. Phase II' .....	9
I.2.4. Phase cubique $Fm\bar{3}m$ .....	15
I.2.5. Conclusion .....	15
I.3. POSSIBILITES DE SUBSTITUTION DANS $Cs_3BiCl_6$ .....	16
I.3.1. Substitution du césium .....	16
I.3.2. Substitution du chlore .....	18
I.3.3. Substitution du bismuth par l'indium .....	23
I.3.4. Substitution simultanée du bismuth et du césium .....	24
Chapitre II : ETUDE STRUCTURALE DE QUELQUES PHASES DU DIAGRAMME	
II.1. PREPARATION DES CRISTAUX .....	25
II.1.1. En solution chlorhydrique .....	25
II.1.2. Méthode de transport .....	26
II.1.3. Fusion et refroidissement lent .....	27

II.2.	ETUDE STRUCTURALE DE $Cs_3BiCl_6$ .....	
II.2.A.	Etude de $Cs_3BiCl_6$ triclinique .....	
II.2.A.1.	Etude radiocristallographique sur films .....	
II.2.A.2.	Enregistrement des intensités .....	
a.	Recherche de la maille .....	
b.	Caractéristiques de l'enregistrement .....	
II.2.A.3.	Traitement des intensités .....	
a.	Regroupement et calcul des facteurs de diffusion .....	
b.	Fonction de Patterson .....	
c.	Recherche des autres atomes .....	
d.	Corrections d'absorption et fin d'affinement .....	
II.2.A.4.	Description de la structure .....	
a.	Environnement des cations $Bi^{3+}$ .....	
b.	Environnement des cations $Cs^+$ .....	
c.	Autres distances significatives .....	
II.2.B.	Etude structurale de $Cs_3BiCl_6$ orthorhombique .....	
II.2.B.1.	Préparation des cristaux .....	
II.2.B.2.	Description de la structure .....	
II.3.	COMPOSES DU TYPE $Cs_{2+x}K_{1-x}BiCl_6$ (phase II) .....	4
II.3.1.	Etude structurale de $Cs_{2,5}K_{0,5}BiCl_6$ .....	4
a.	Sélection des cristaux et recherche de maille .....	4
b.	Enregistrement des intensités et localisation des atomes ....	4
c.	Description et discussion de la structure .....	4
II.3.2.	Etude structurale de $Cs_{2,3}K_{0,7}BiCl_6$ .....	4
a.	Sélection des cristaux et étude sur films .....	4
b.	Recherche de maille .....	4
II.4.	ETUDE STRUCTURALE DE $CsK_2BiCl_6$ (phase II') .....	4
II.4.1.	Etude photographique .....	4
II.4.2.	Enregistrement des intensités .....	4
II.4.3.	Détermination de la structure .....	4
II.4.4.	Description de la structure .....	4
II.4.5.	Conclusion .....	5

Chapitre III : FILIATION STRUCTURALE DES PHASES DU DIAGRAMME  
ET GENERALISATION

III.1.	COMPARAISON DES PHASES I (II') ET IV AVEC LA PHASE CUBIQUE	
	$Fm\bar{3}m$ .....	57
III.1.1.	Phase cubique prototype $Fm\bar{3}m$ de $Cs_2KBiCl_6$ .....	60
III.1.2.	Structures en couches des phases I (ou II') et IV .....	64
III.2.	GENERALISATION .....	76
III.2.1.	$A_2BMX_6$ (famille des elpasolites) .....	76
III.2.2.	$A_3MX_6$ (famille des cryolithes) .....	83
III.2.3.	$A_2MX_6$ .....	88
	a. $Cs_2BkCl_6$ .....	88
	b. $K_2TeBr_6$ .....	88
	c. $LiCaAlF_6$ .....	94
	CONCLUSION .....	97
	Annexe A1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	101
	Annexe A2 : CALCUL DE LA DISTANCE $d_{100}$ DANS UNE MAILLE TRICLINIQUE .....	119
	BIBLIOGRAPHIE .....	121

*INTRODUCTION*

Les matériaux de structure pérovskite  $ABX_3$  (A et B étant des cations et X un anion oxyde ou halogénure) ont fait l'objet de nombreux travaux, en particulier les pérovskites oxygénées ( $x = O^{2-}$ ) à cause de l'existence de nombreuses phases présentant des propriétés ferroélectriques remarquables comme  $BaTiO_3$  (1). De façon générale les pérovskites sont caractérisées par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres  $BX_6$  liés par les sommets, octaèdres entre lesquels s'insèrent les cations de type A.

On peut étendre cette famille à celle des elpasolites type  $K_2NaAlF_6$  de formulation générale  $A_2A'BX_6$ , caractérisées par une alternance ordonnée tridimensionnelle d'octaèdres  $BX_6$  et  $A'X_6$  liés par leurs sommets. Le terme ultime de la filiation serait le groupe des cryolithes  $A_3BX_6$  (lorsque  $A' = A$ ) dans lequel seuls subsistent des octaèdres  $BX_6$ .

Tous ces composés : perovskite  $ABX_3$ , elpasolite  $A_2A'BX_6$ , cryolithe  $A_3BX_6$  ont en commun l'existence d'une phase cubique de symétrie  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ ), soit à l'ambiante, soit à haute température lorsque la phase stable à l'ambiante est moins symétrique (2-6) (Fig. 1).

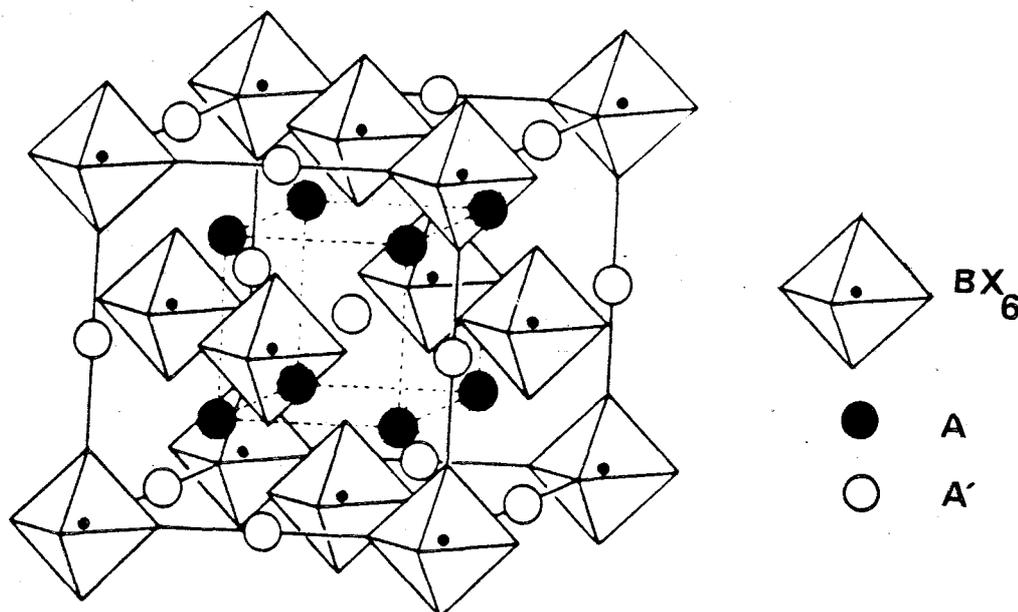


FIGURE 1

Maille cubique  $Fm\bar{3}m$  de  $A_2A'MX_6$

Dans le cadre d'un des objectifs du laboratoire, la synthèse de nouvelles familles de matériaux à propriétés non linéaires (doublement de fréquence, ferroélectricité...), il nous a semblé intéressant d'entreprendre une étude des composés chlorés de type  $A_2B\text{MCl}_6$  ou  $A_3\text{MCl}_6$  pour les raisons suivantes :

- Des travaux récents (7) ont montré que les oxyfluorures de type  $A_2A'\text{MO}_3\text{F}_3$  ou  $A_3\text{MO}_3\text{F}_3$  ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) présentait des propriétés ferroélectriques.

- Des transitions de phase ou des phases cubiques déformées ont été observées récemment sur certains composés de type  $A_2A'B^{\text{III}}\text{Cl}_6$  (8-10) où  $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \dots$ ;  $A' = \text{K}, \text{Na}, \text{Li}, \dots$ ;  $B^{\text{III}} = \text{Bi}, \text{In}, \text{Ln}, \dots$

- Le choix des chlorures permet de bénéficier de l'expérience antérieurement acquise au laboratoire dans la chimie structurale des chlorures complexes (11). De plus, ces derniers présentent l'avantage sur les oxydes de pouvoir être préparés à l'état cristallin par des méthodes diverses : ils possèdent, en général, de bas points de fusion ce qui permet d'envisager l'utilisation de la méthode de Bridgman; une méthode de transport peut aussi être utilisée pour peu qu'un des chlorures constituants ait une tension de vapeur suffisante; enfin les méthodes classiques de cristallisation dans un solvant approprié sont évidemment envisageables. Par contre, beaucoup de chlorures sont hygroscopiques, ce qui est un défaut redhibitoire pour des applications potentielles en chimie des matériaux solides.

Il semble que les sels de bismuth comme  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  échappent à cet inconvénient bien que l'un des chlorures de départ  $\text{BiCl}_3$  soit fortement hygroscopique.

Le choix de  $\text{Bi}^{3+}$  comme cation trivalent présentait plusieurs avantages cumulatifs car les composés de cette famille sont également bien connus au laboratoire (12) et la présence du doublet libre  $6s^2$  est un élément très favorable à l'existence de propriétés liées à la polarisation dans les oxydes (piézo, pyro, ferroélectriques...).

Il faut signaler également que de nombreux travaux ont mis en évidence des propriétés optiques ou acousto-optiques associées aux transitions observées à basse température sur des monocristaux de  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  (13-16).

Nous avons donc envisagé de provoquer de légères distorsions structurales d'une phase initiale cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  ( $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$ ) en modifiant les proportions relatives des 2 cations alcalins.

Quelques essais préliminaires nous ont conduit à explorer les phases obtenues à partir non pas du sodium mais du potassium, ce

qui améliorerait la tenue des sels vis à vis de l'humidité principalement dans les domaines des teneurs élevées en alcalin de plus petit rayon ionique (Na et K).

Dans un premier chapitre, nous présentons le diagramme binaire  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6\text{-K}_3\text{BiCl}_6$ , établi à l'aide de méthodes thermiques, de la diffraction X et de mesures diélectriques en fonction de la température.

Nous détaillerons plus particulièrement l'étude de la phase  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  qui semblait présenter des propriétés diélectriques intéressantes.

Le deuxième chapitre sera consacré à la détermination structurale des phases stables à température ambiante de ce diagramme et le troisième chapitre à la filiation de toutes ces phases avec la phase prototype  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  de  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$ .

CHAPITRE I

ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE  $Cs_3BiCl_6$ - $K_3BiCl_6$  ET SUBSTITUTIONS

### I.1. ETUDE DU DIAGRAMME BINAIRE $Cs_3BiCl_6 - K_3BiCl_6$

Partant de  $Cs_2KBiCl_6$ , nous avons réalisé différentes substitutions en modifiant les proportions des deux alcalins. Les techniques ayant servi à établir ce diagramme sont détaillées en annexe I.

#### I.1.1. $Cs_{2+x}K_{1-x}BiCl_6$

##### a. $0 < x \leq 0,925$

Lorsque l'on substitue  $K^+$  par  $Cs^+$ , on obtient une solution solide continue (phase II. figure I.1.1.) de formulation  $Cs_{2+x}K_{1-x}BiCl_6$   $0 < x \leq 0,925$ . Les clichés de diffraction X sur poudre indiquent qu'il s'agit d'une déformation de la phase cubique. L'étude sur monocristal qui sera détaillée dans la partie structurale met en évidence une symétrie triclinique.

##### b. $0,925 < x \leq 1$

Dans le domaine riche en Cs ( $0,925 < x \leq 1$ ), apparaît une autre phase (phase I) qui se transforme réversiblement en phase II.

Cette phase a fait l'objet récemment d'une étude approfondie au laboratoire (17). Des mesures de thermocourants ont révélé l'existence d'une polarisation rémanente à température ambiante pour le composé  $Cs_3BiCl_6$  ( $x = 1$ ).

Nous avons aussi réalisé son étude structurale qui a montré qu'elle possède également la symétrie triclinique

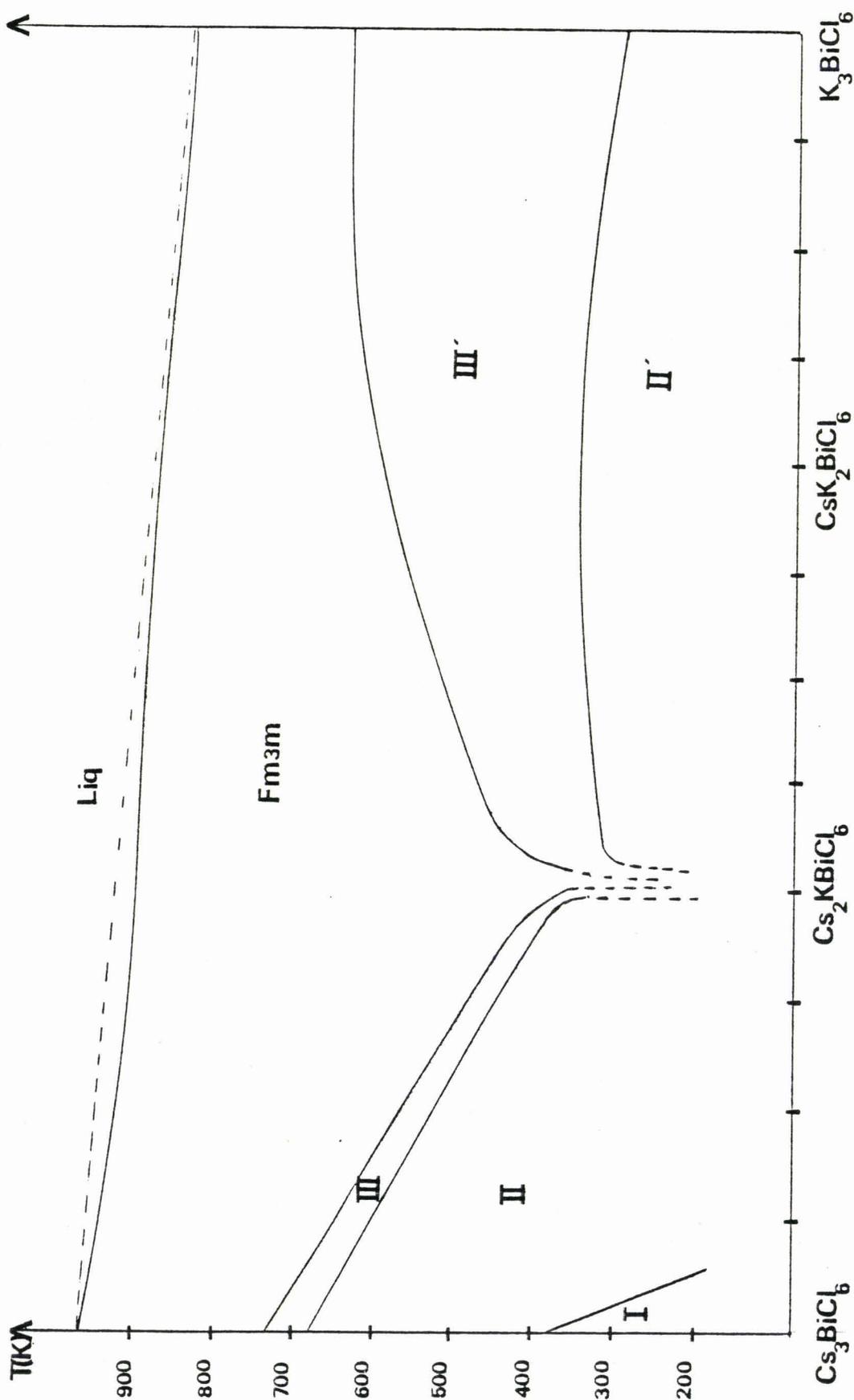


Figure I.1.1.  
Diagramme binaire  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ - $\text{K}_3\text{BiCl}_6$

I.1.2.  $\text{Cs}_{2-x}\text{K}_{1+x}\text{BiCl}_6$

a.  $0 < x < 1$

Cette partie du diagramme a fait l'objet d'une publication récente au laboratoire (18).

Nous obtenons, dans ce cas, également, une solution solide appelée phase II' qui se révélera être encore de symétrie triclinique par étude sur monocristal.

b.  $1 < x < 2$

La phase II' est conservée. Cependant, les produits préparés perdent leur stabilité lorsque  $x$  devient très voisin de 2 (très près de  $\text{K}_3\text{BiCl}_6$ ).

L'identification de tous les produits obtenus a été possible grâce aux diagrammes de diffraction X sur poudre.

Pour la phase prototype cubique  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  de  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$ , l'affinement d'un cliché de poudre conduit à la valeur du paramètre  $a = 11,086(5) \text{ \AA}$ , alors qu'il était de  $10,389(1) \text{ \AA}$  dans  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  (19).

Les tests de doublement de fréquence sur poudres (O.N.L.) se sont tous révélés négatifs indiquant que toutes ces phases stables à température ambiante sont soit centrosymétriques soit de rendement harmonique trop faible pour être détectable.

I.2. ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE OBTENUES DANS LE DIAGRAMME

I.2.1. PHASE I

Trois transitions de phase ont été mises en évidence à  $T_1 = 395 \pm 15$ ,  $T_2 = 684 \pm 10$ ,  $T_3 = 727 \pm 10$  K. Elles sont toutes réversibles. La température de fusion se situe à  $T_f = 960 \pm 10$  K.

Le diagramme de Guinier-Lenné montre que la transition à  $T_1$  s'étale en température entre 380 et 410 K. Les transitions à  $T_2$  et  $T_3$  n'ont pu être observées par cette technique en raison de la décomposition du chlorure qui s'observe vers 650K.

La transition  $T_1$  n'apparaît pas par analyse enthalpique différentielle en raison vraisemblablement de son étalement en température. En revanche, deux pics sont décelables à  $T_2$  et  $T_3$ , la valeur de  $\Delta H_{T_2}$  est environ dix fois plus forte que celle de  $\Delta H_{T_3}$  (figure I.2.1.).

La symétrie devient cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) au delà de  $T_3$  impliquant une transformation de type ferroélastique-prototype à cette température. Les phases stables à température inférieure à  $T_3$  sont ferroélastiques.

La variation thermique de la permittivité  $\epsilon'_r$  présente un maximum à  $T_1$  (figure I.2.2.). Au-delà de 500K, les pertes diélectriques par conduction augmentent fortement entraînant une forte croissance de  $\epsilon''_r$ , de faibles accidents de  $\epsilon'_r$  apparaissent à  $T_2$  et  $T_3$ .

Les tests d'ONL s'étant révélés négatifs, nous nous sommes proposés de réaliser des mesures de thermocourants\* sur céramique afin de déceler un éventuel état ferroélectrique du matériau.

L'échantillon est polarisé à 330 K, température inférieure à celle de la transition à  $T_1$ , sous un champ électrique  $E_p = 8,5 \text{ KV.cm}^{-1}$ . Il est court-circuité 30 mn, à cette température, puis refroidi jusqu'à une température voisine de 270 K. Les pastilles de céramiques sont alors soumises à un échauffement de  $8 \text{ K.mn}^{-1}$ . Le courant de dépolarisation qui apparaît est mesuré à l'aide d'un électromètre de très grande sensibilité. Un maximum de courant de dépolarisation apparaît vers 398 K (figure I.2.3.); une inversion du champ de polarisation magnétique provoque également une inversion du sens du courant de dépolarisation, comportement typique d'un matériau ferroélectrique. L'intégration du courant permet d'obtenir une évolution thermique de la polarisation rémanente (figure I.2.4.).

\* ces mesures ont été réalisées au laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux.

Des expériences complémentaires nous ont cependant conduit à manifester quelques réserves quant au caractère ferroélectrique du matériau. Le courant de dépolarisation est suivi de 300 à 370 K, température nettement inférieure à  $T_1$ . Après un palier de quelques minutes, l'échantillon est refroidi. Aucun courant de sens opposé à celui enregistré lors de l'échauffement n'est alors décelable, contrairement à ce qui se produirait dans le cas d'un matériau ferroélectrique. La figure I.2.5. montre la courbe température-temps, l'évolution expérimentale du courant de dépolarisation ainsi que l'évolution théorique qui serait celle d'un ferroélectrique. La polarisation rémanente qui existe donc pour  $T < T_1$  n'est vraisemblablement pas de nature ferroélectrique.

### I.2.2. PHASE II

Cette partie du diagramme correspond au domaine d'existence de la solution solide  $Cs_{2+x}K_{1-x}BiCl_6$  ( $0 < x \ll 0,925$ ) à température ambiante. Deux transitions à  $T_2$  et  $T_3$  sont mises en évidence par A.T.D. et mesures diélectriques. Les températures de transition diminuent rapidement lorsque  $x$  diminue. Les minima de température sont obtenus lorsque  $x$  tend vers 0. Aucune transition n'a pu être observée pour  $x = 0$ , c'est à dire pour le composé défini  $Cs_2KBiCl_6$ . Une A.T.D., une D.S.C. et des mesures diélectriques faites à basse température (azote liquide) n'ont donné aucun résultat. Il n'est pas exclu, étant donné la similitude structurale qui existe entre  $Cs_2NaBiCl_6$  et  $Cs_2KBiCl_6$ , d'observer pour ce dernier la même transition que celle mise en évidence dans le cas de  $Cs_2NaBiCl_6$  (16) en travaillant à plus basse température.

Les températures de transition  $T_2$  et  $T_3$  correspondent respectivement aux transformations phase II  $\rightarrow$  phase III et phase III  $\rightarrow$  phase prototype  $Fm\bar{3}m$ . Les phases II et III sont ferroélastiques.

### I.2.3. PHASE II'

C'est, à température ambiante, ce qui correspond à la solution solide  $Cs_{2-x}K_{1+x}BiCl_6$  ( $1 \ll x \ll 2$ ).

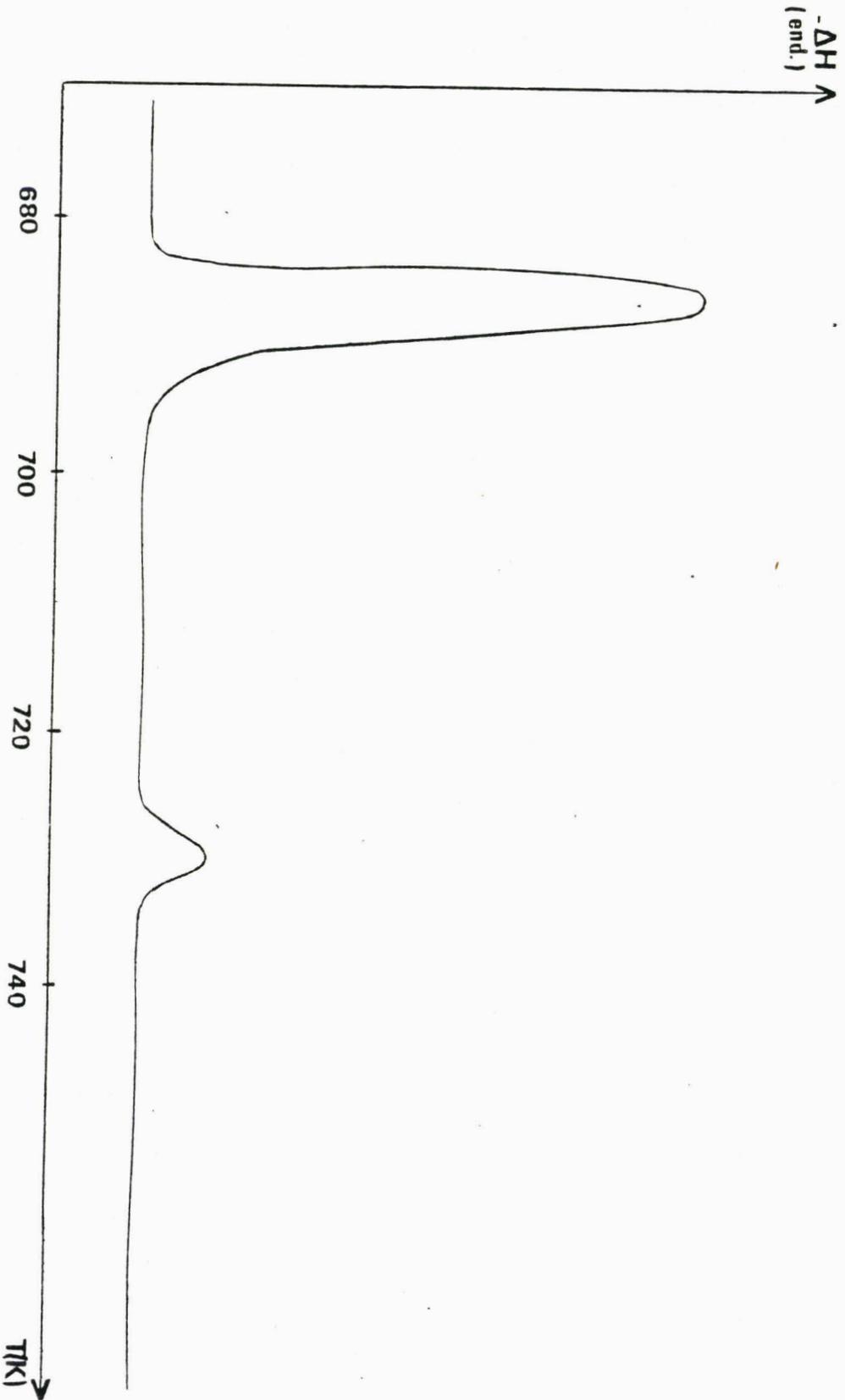


Figure I.2.1.

Courbe d'A.T.D. pour le composé  $Cs_6BICl_6$

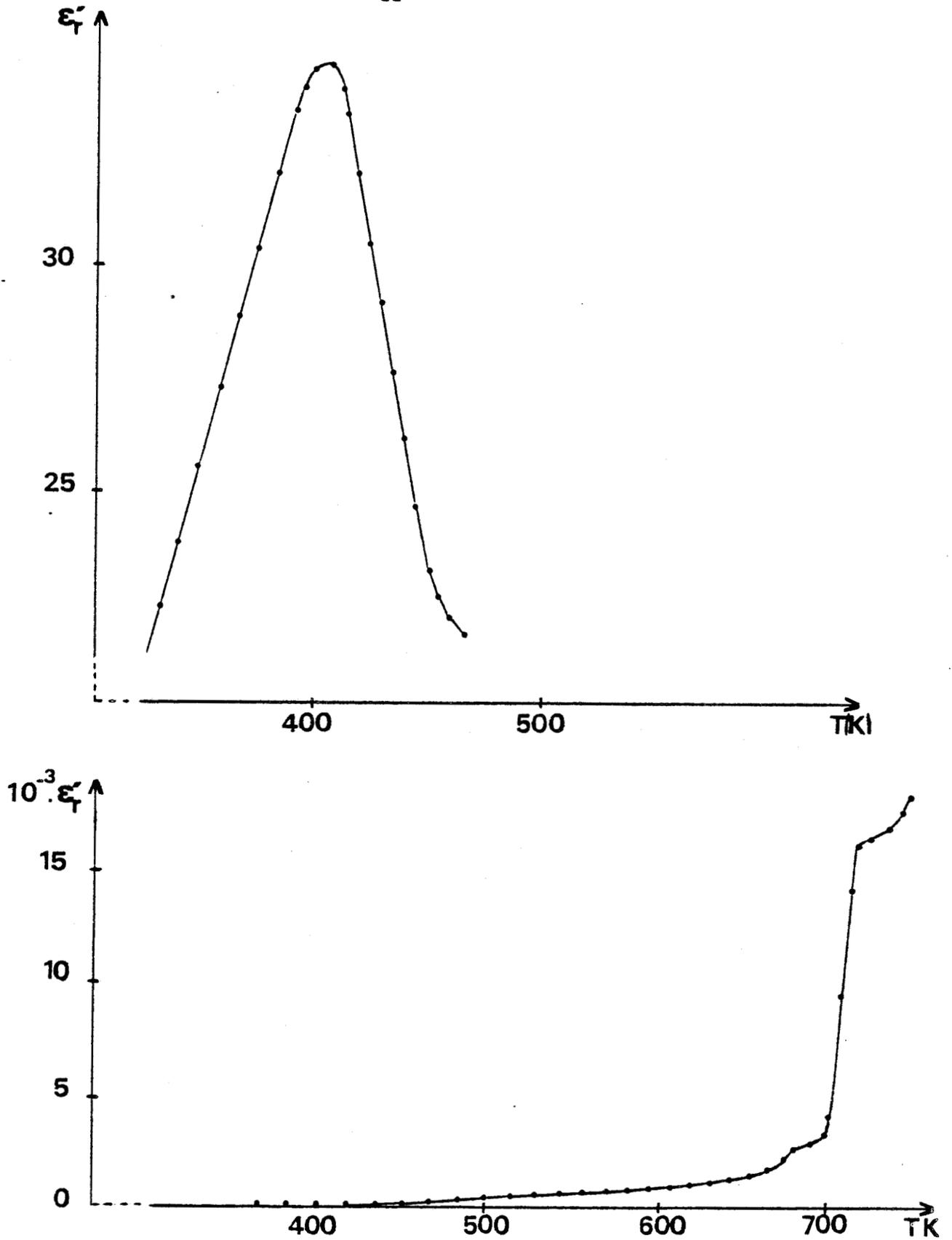


Figure I.2.2.

Variation thermique de la permittivité à 1KHz de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$

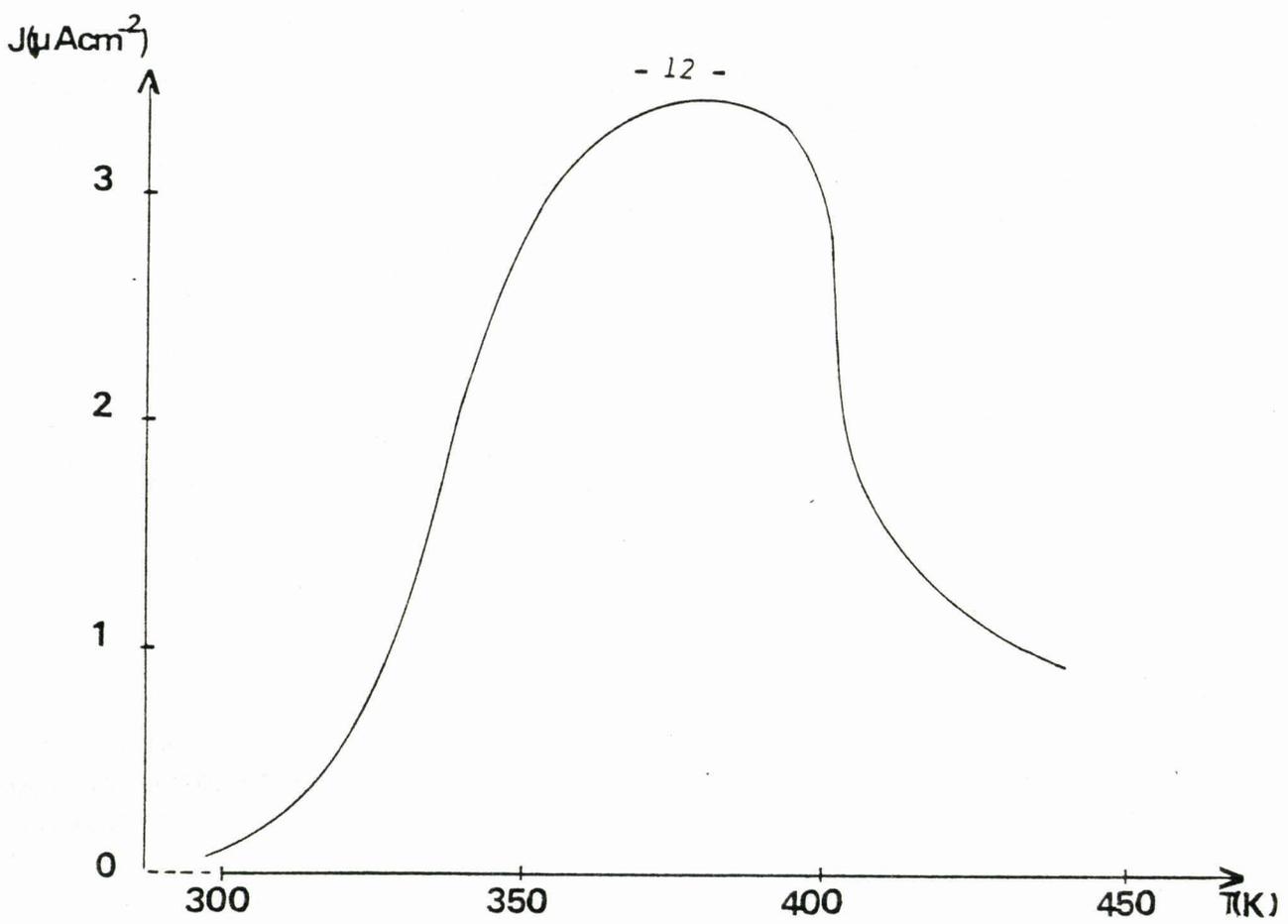


Figure I.2.3.  
Evolution thermique de la densité du courant de dépolarisation pour  
le composé  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$

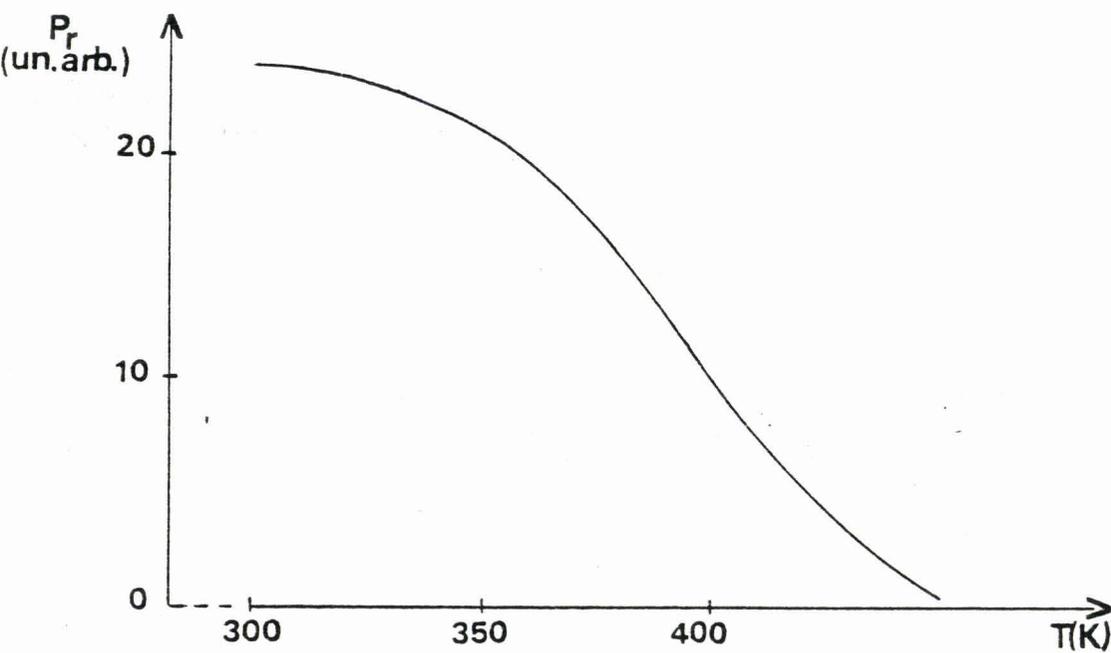


Figure I.2.4.  
Evolution thermique de la polarisation rémanente pour le composé  
 $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$

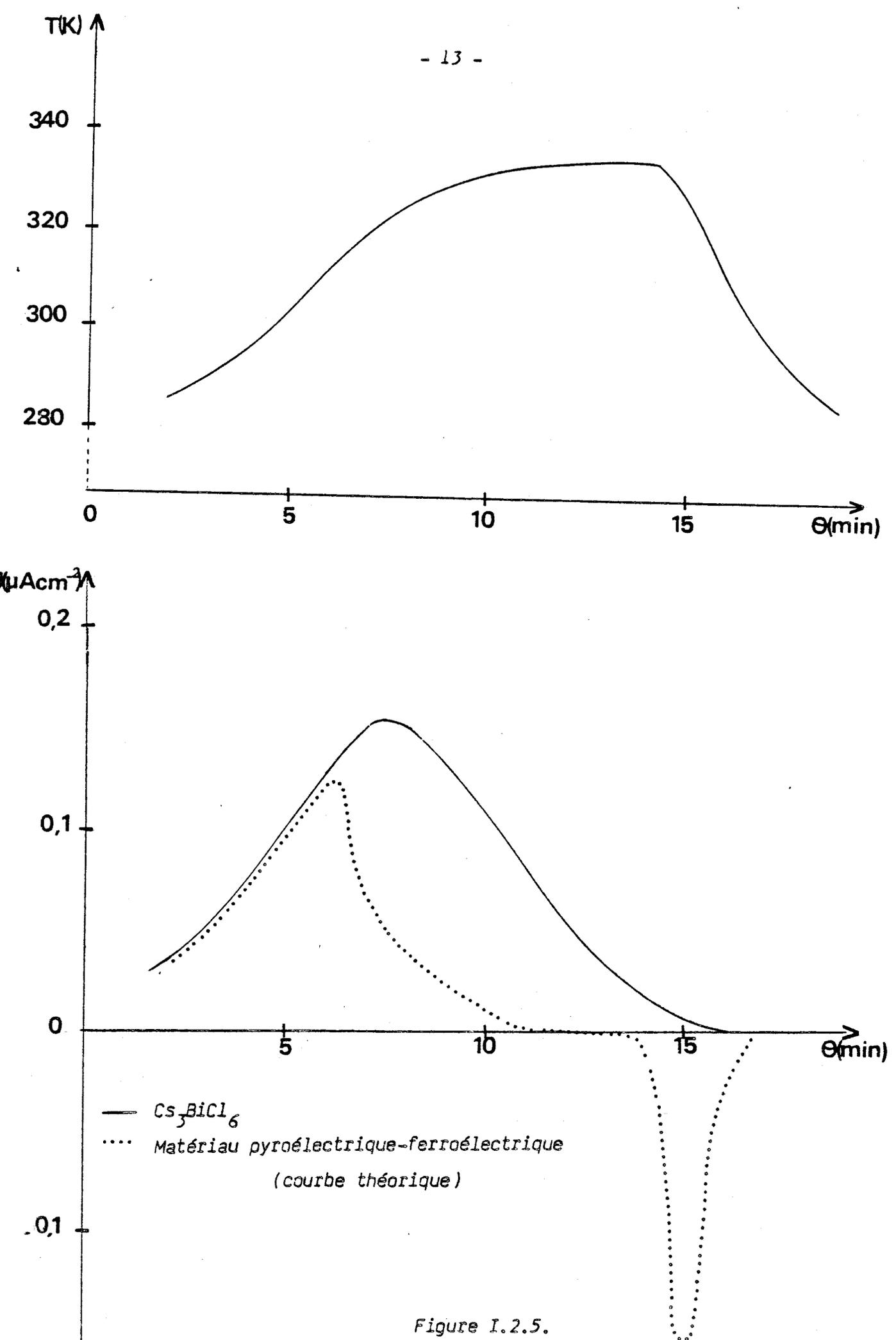


Figure I.2.5.

Variation du courant de dépolariation pour une céramique de  $Cs_3BiCl_6$  et pour un matériau pyroélectrique-ferroélectrique

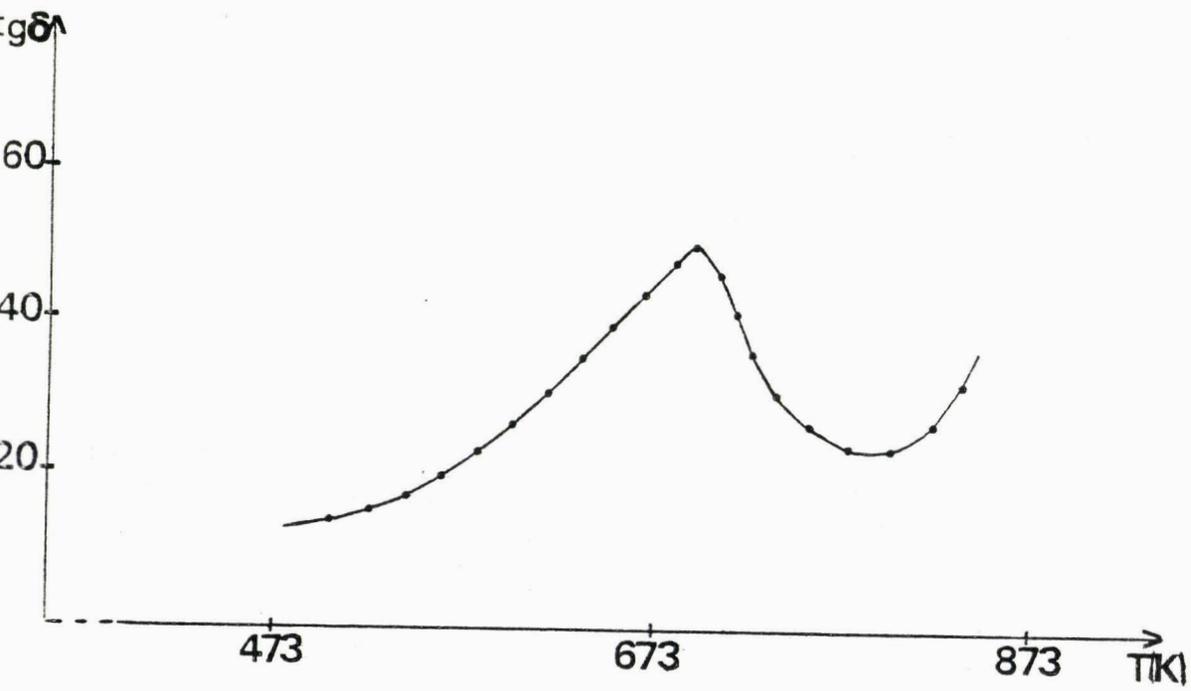
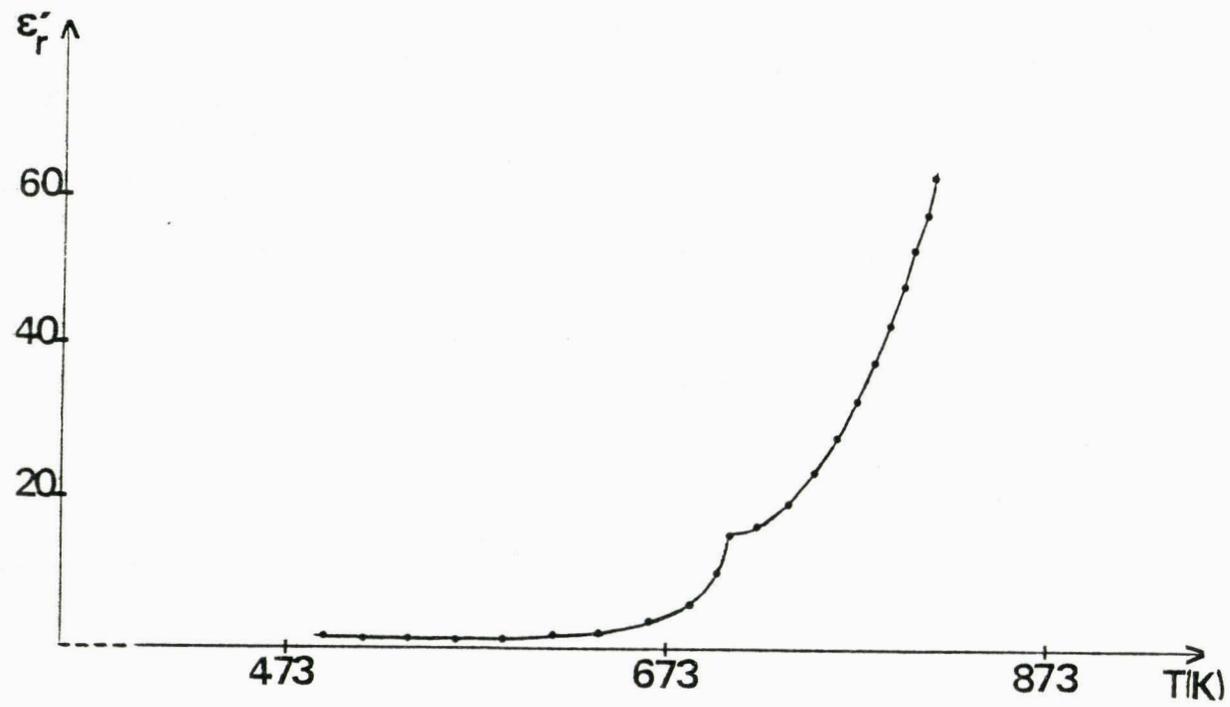


Figure I.2.6.

Variation de la permittivité diélectrique  $\epsilon'_r$  et de  $\text{tg}\delta$   
en fonction du temps pour le composé  $\text{Cs}_{1,75}\text{K}_{1,25}\text{BiCl}_6$

On observe, dans ce cas également, deux transitions  $T'_2$  et  $T'_3$  qui correspondent respectivement au passage de la phase II' à III' et à celui de la phase III' à la phase cubique  $Fm\bar{3}m$ . L'évolution des températures de transition, suivie par A.T.D. et mesures diélectriques, est plus lente que dans le cas des transitions  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ .

Nous avons reproduit, à titre d'exemple, une courbe traduisant l'évolution de  $\epsilon'_T$  en fonction de la température pour la composition  $Cs_{1,75}K_{1,25}BiCl_6$  (figure I.2.6.).

#### I.2.4. PHASE CUBIQUE $Fm\bar{3}m$

Pour identifier la phase haute température pour toutes les compositions, nous avons utilisé une chambre chauffante MRC, constituée d'une plaquette porte-échantillon en platine, alimentée par un courant réglable. Nous avons enregistré rapidement la zone angulaire  $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$  correspondant à la raie (1 1 1) de la phase cubique  $F$  éclatée pour les autres compositions (différentes de  $Cs_2KBiCl_6$ ) en fonction de la température. On observe toujours la simplification progressive de ce domaine spectral lorsque la température augmente, jusqu'à l'obtention d'une raie unique, traduisant la formation de la phase prototype de symétrie cubique  $Fm\bar{3}m$  caractéristique de tous les composés de type cryolithe et elpasolite. Nous avons suivi l'évolution d'une seule raie afin de limiter la décomposition du composé inévitable si la manipulation dure le temps d'enregistrer tout le spectre.

#### I.2.5. CONCLUSION

En conclusion de cette étude du diagramme  $Cs_3-K_3$ , nous pouvons retenir trois points expérimentaux importants :

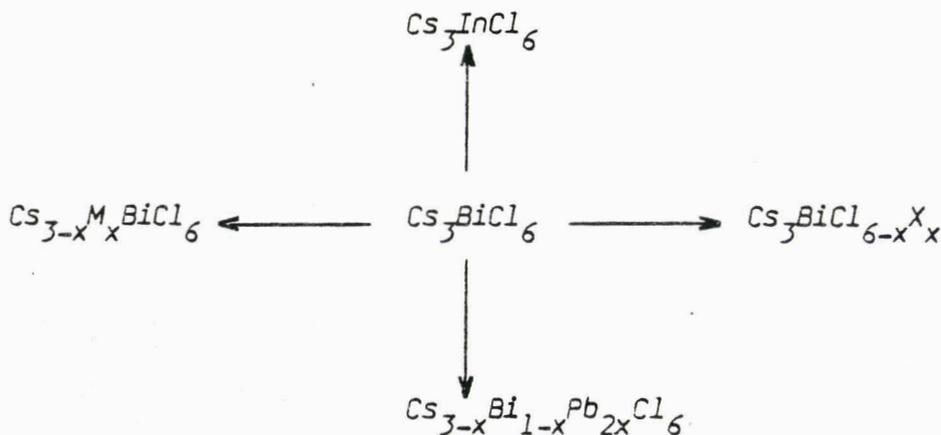
1- toutes les phases, à température ambiante, dans le système binaire  $Cs_3-K_3$  sont de basse symétrie (PI) (exceptée pour la composition particulière  $Cs_2K$ ). Cette symétrie sera justifiée dans l'étude structurale de ces phases. Cette basse symétrie entraîne une complexité importante des diffractogrammes X et complique singulièrement l'étude de ces phases.

2- l'établissement du diagramme s'appuie essentiellement sur des données issues de techniques "aveugles" (analyse thermique ou électrique). Etant donné que la phase prototype est très symétrique (Fm3m) et que les phases stables à température ambiante le sont très peu (tricliniques), il est hasardeux d'émettre des hypothèses sur la symétrie des phases intermédiaires à ce niveau de l'étude;

3- Il a été mis en évidence l'existence d'une polarisation rémanente à température ambiante dans la phase I (phase type  $Cs_3BiCl_6$  (17)). Ce domaine de la phase I est cependant très étroit et la phase I se transforme réversiblement en phase II lorsque le cation  $Cs^+$  est remplacé par  $K^+$ . Nous avons donc envisagé d'explorer les matériaux susceptibles de présenter les mêmes caractéristiques par des substitutions appropriées dans le but d'étendre le domaine d'existence de cette phase.

### I.3. POSSIBILITES DE SUBSTITUTION DANS $Cs_3BiCl_6$

A partir de la formulation de  $Cs_3BiCl_6$ , nous avons envisagé les différentes possibilités de substitution des éléments constitutifs. Ces possibilités sont résumées dans le schéma suivant :



#### I.3.1. SUBSTITUTION DU CESIUM

La réaction de substitution s'écrit :



avec  $0 \leq x \leq 3$

$M = K, Rb, Tl.$

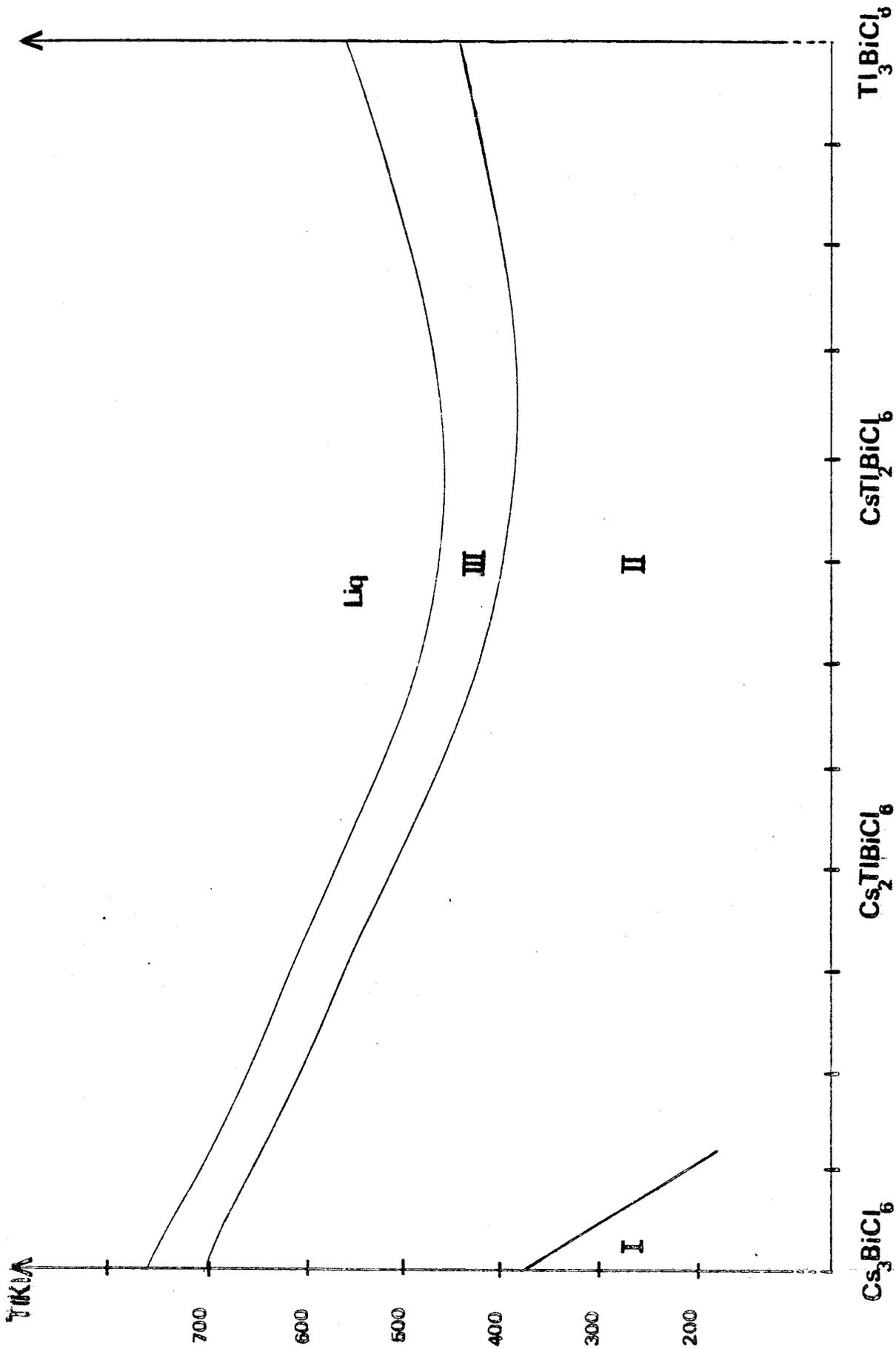


Figure I.3.1.  
Diagramme binaire  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ - $\text{Tl}_3\text{BiCl}_6$

a) la substitution de Cs par K nous a conduit à l'étude du diagramme  $Cs_3-K_3$ ;

b) lorsque l'on substitue Cs par Tl, on retrouve la phase I pour  $x$  petit ( $0 < x < 0,1$ ). Cette phase se transforme en la phase II (isotype de la phase II du diagramme  $Cs_3-K_3$ ), dès que  $x$  devient supérieur à la valeur 0,1. Nous notons qu'ici également la température de transition  $T_1$  décroît rapidement lorsque  $x$  augmente. Le diagramme (figure I.3.1.) présente un minimum de température de transition  $T_2$  lorsque  $x = 2$  (pour la composition  $CsTl_2BiCl_6$ );

c) la substitution de Cs par Rb nous a conduit à l'obtention d'une solution solide continue étendue de  $Cs_3BiCl_6$  à  $Rb_3BiCl_6$ . A température ambiante et jusqu'à  $T_1$ , la phase I est conservée quel que soit le taux de substitution de Cs.

Le diagramme binaire  $Cs_3-Rb_3$  (figure I.3.2.) présente un minimum de température de transition  $T$  pour la composition  $Cs_2RbBiCl_6$ .

Trois transitions de phase ont été observées aux températures  $T_1$  (phase I  $\rightarrow$  phase II),  $T_2$  (phase II  $\rightarrow$  phase III),  $T_3$  (phase III  $\rightarrow$  phase prototype) avant la fusion.

### I.3.2. SUBSTITUTION DU CHLORE

Au départ, nous avons envisagé de substituer le chlore par  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $F^-$ ,  $O^{2-}$ , mais seule la substitution par le brome s'est avérée possible, la substitution par  $I^-$ ,  $F^-$ ,  $O^{2-}$  ayant conduit à la décomposition de la phase.

Le chlore et le brome ayant des rayons ioniques voisins ( $r_{Cl^-} = 1,81 \text{ \AA}$ ,  $r_{Br^-} = 1,96 \text{ \AA}$ ), la substitution de  $Cl^-$  par  $Br^-$  conduit à l'obtention d'une solution solide continue  $Cs_3BiCl_{6-x}Br_x$  pour  $0 \leq x \leq 6$ . Deux transitions de phase apparaissent lorsqu'on chauffe ces produits.

La première transition a été observée par RX en fonction de la température et par mesures diélectriques  $\epsilon'_T$ . La seconde transition, caractérisée par A.T.D., conduit à une phase cubique  $Fm\bar{3}m$  avant la fusion.

Nous remarquons que la transition à  $T_3$ , existant pour  $Cs_3BiCl_6$ , n'est plus décelable lorsque l'on introduit du brome. Ce-

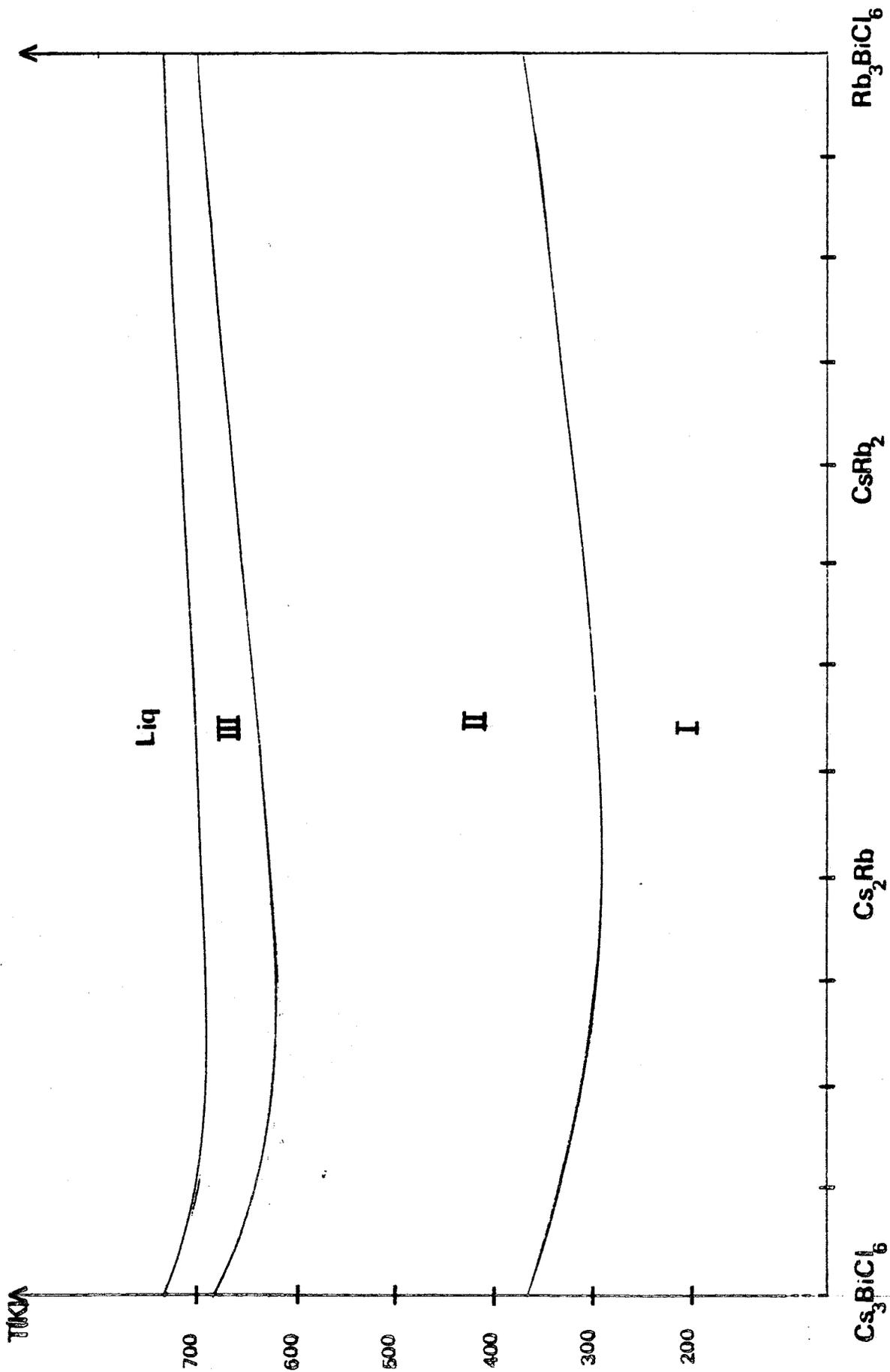


Figure I.3.2.

Diagramme binaire  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ - $\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$

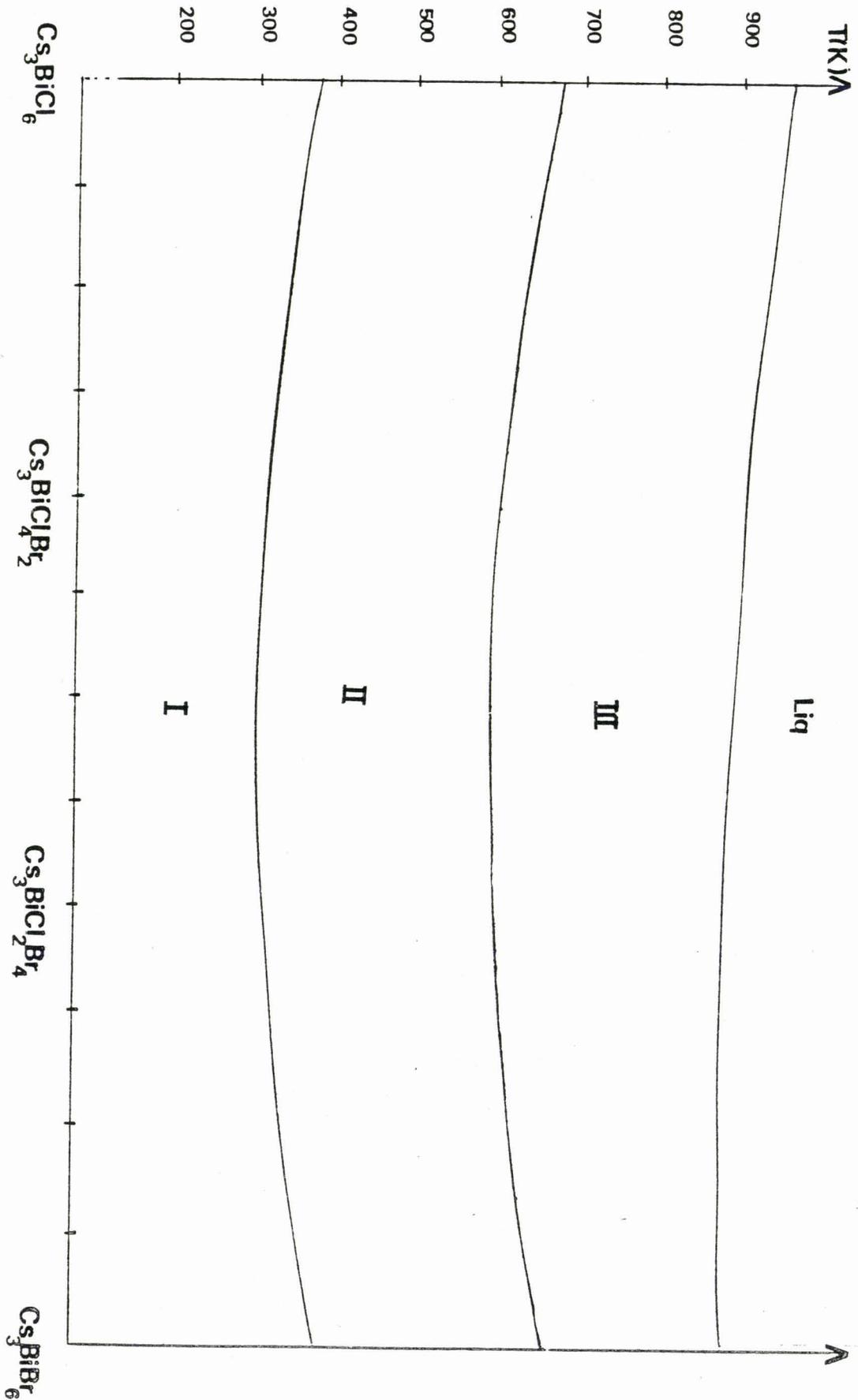


Figure I.3.3.

Diagramme binaire  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ - $\text{Cs}_3\text{BiBr}_6$

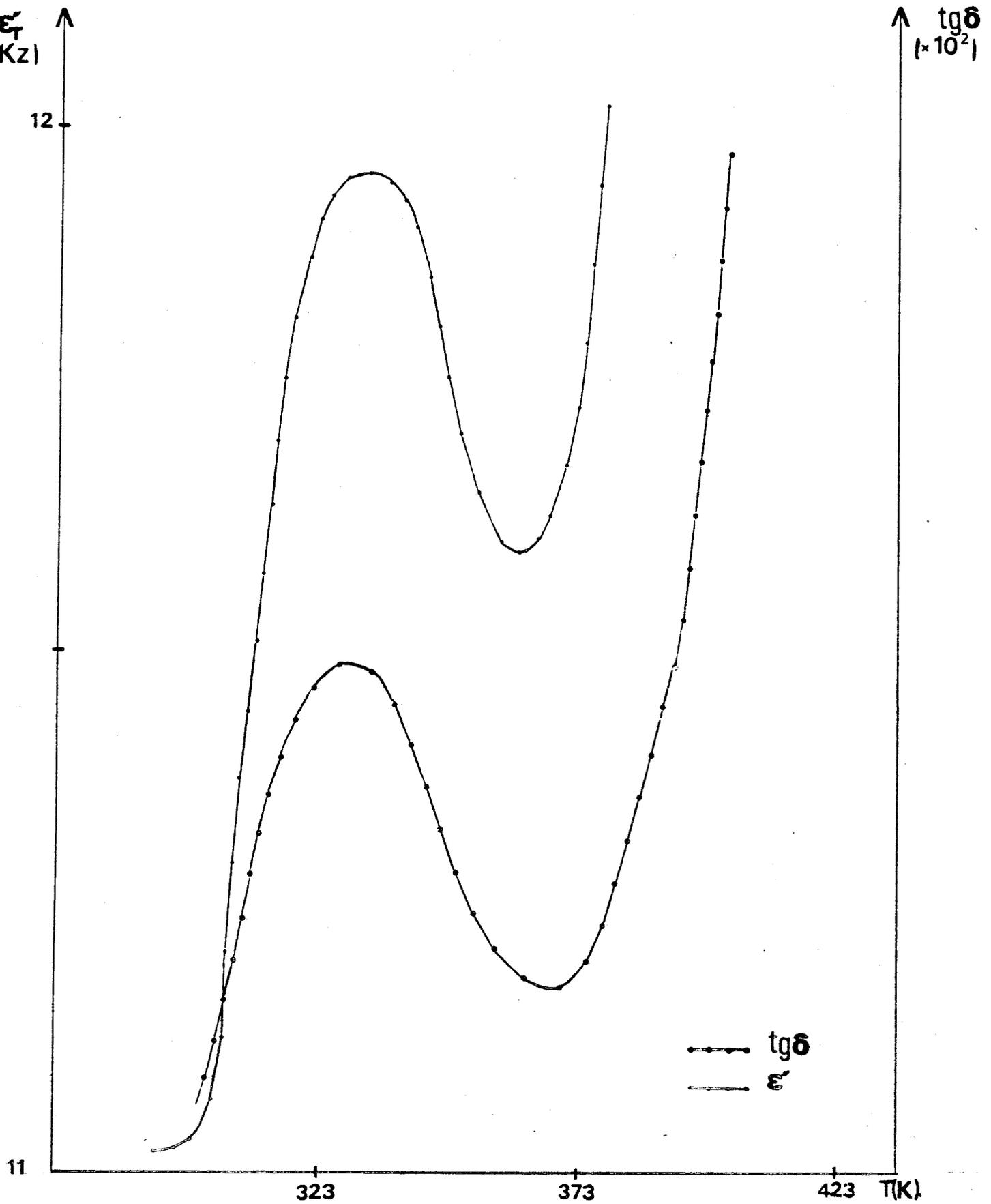


Figure I.3.4.

Evolution thermique de  $\epsilon_r$  et de  $\text{tg}\delta$  en fonction de la température pour le composé  $\text{Cs}_3\text{SiCl}_2\text{Br}_4$

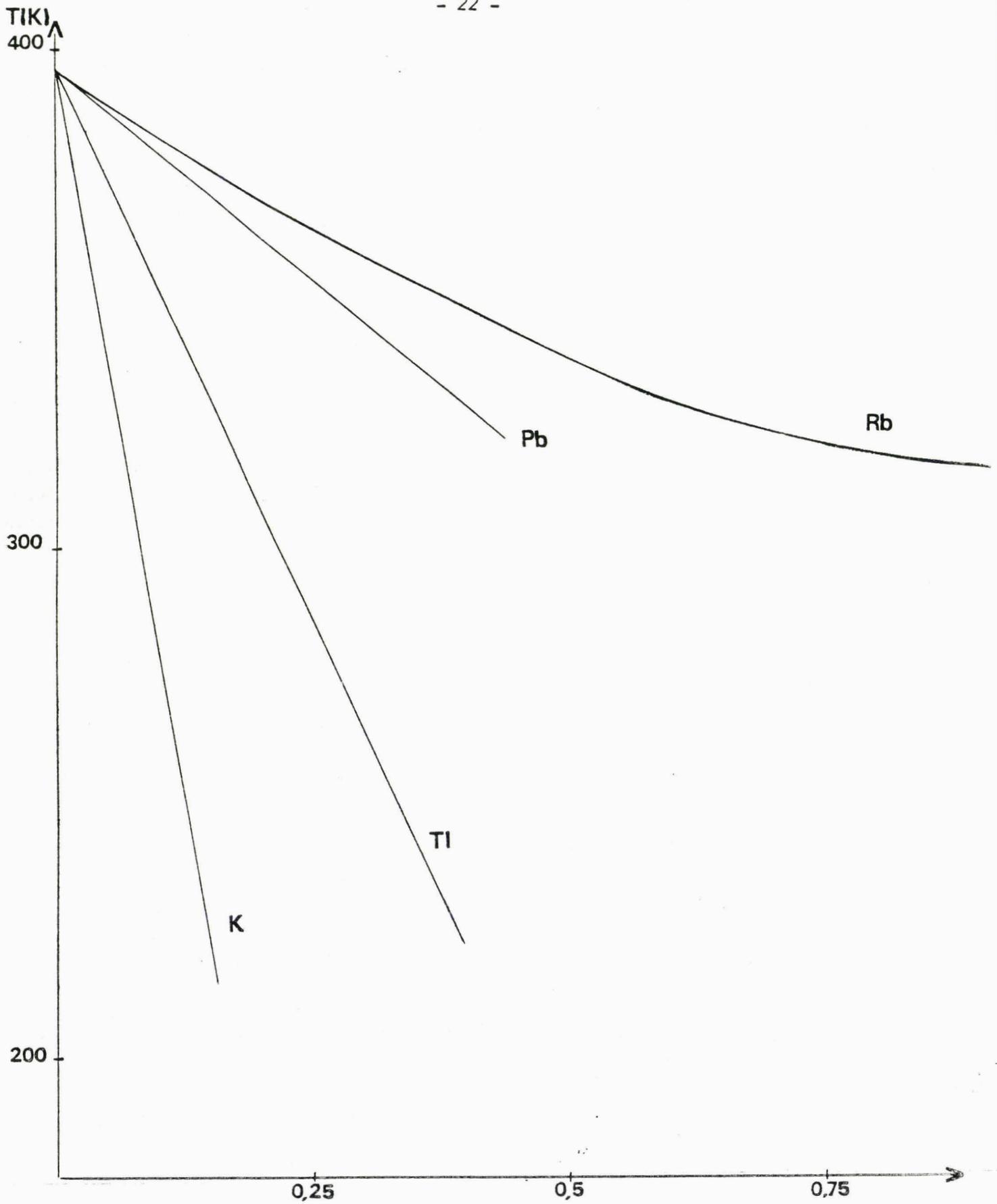


Figure I.3.5.

Evolution du domaine d'existence de la phase I en fonction du taux de substitution dans  $Cs_{3-x}A_xBiCl_6$

ci pourrait s'expliquer par le fait que l'énergie associée à  $T_3$  est inférieure à celle associée à  $T_2$  et que la substitution par un élément anionique rend les phénomènes plus diffus.

Le diagramme binaire  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6\text{-Cs}_3\text{BiBr}_6$  est reporté sur la figure I.3.3. Nous avons représenté sur la figure I.3.4. les pics  $\epsilon'_r = f(T)$  et  $\text{tg}\delta = f(T)$  associés à la transition  $T_1$  (phase I  $\longrightarrow$  phase II) pour le composé de formulation  $\text{Cs}_3\text{BiBr}_4\text{Cl}_2$ .

### I.3.3. SUBSTITUTION DU BISMUTH PAR L'INDIUM

Dans les phases de type pérovskite ou elpasolite, le type structural (cubique, quadratique, hexagonal,...) dépend beaucoup de la taille du cation occupant le centre de l'octaèdre anionique. Une classification peut être établie en utilisant le facteur de tolérance de Goldschmidt (20) qui s'écrit :

$$t = \frac{\sqrt{2} (R_{A^+} + R_{X^-})}{(R_{B^+} + R_{M^{3+}} + 2 R_{X^-})}$$

$R_{A^+}$ ,  $R_{B^+}$ ,  $R_{M^{3+}}$  et  $R_{X^-}$  étant respectivement les rayons ioniques des cations monovalents, trivalents et de l'halogène.

Des études sur poudre (2) ont conduit à tracer les domaines d'existence d'un certain type structural en fonction du facteur  $t$ . La taille de  $\text{Bi}^{3+}$  (1,03 Å en coordinence 6) le situe parmi les ions  $M^{3+}$  les plus volumineux pour autant que l'on puisse attribuer un rayon ionique à  $\text{Bi}^{3+}$  (paire libre  $6s^2$ ). Nous avons essayé de substituer  $\text{Bi}^{3+}$  par un cation  $M^{3+}$  plus petit. Dans l'état actuel du travail nous avons obtenu une phase isotype de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  avec  $\text{In}^{3+}$  ( $r = 0,8$  Å) :  $\text{Cs}_3\text{InCl}_6$ . Une transition de phase visible par mesure de la variation de  $\epsilon'_r$  a été mise en évidence à  $T_1 = 110^\circ\text{C}$ , température voisine de celle observée dans le cas du sel de bismuth. Il s'agit vraisemblablement de la même transition phase I  $\longrightarrow$  phase II. Il semble ainsi possible d'obtenir des solutions solides du type  $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x\text{Cl}_6$  pour toute valeur de  $x$  comprise entre 0 et 1. Des travaux sont en cours pour vérifier cette hypothèse et étudier l'évolution de la température  $T_1$  avec le taux de substitution  $x$ .

#### I.3.4. SUBSTITUTION SIMULTANEE DU BISMUTH ET DU CESIUM

Comme nous l'avons indiqué précédemment, il existe une filiation structurale importante entre les pérovskites  $AMX_3$ , les elpasolites  $A_2A'MX_6$  et les cryolithes  $A_3MX_6$  puisque, dans les "trois familles", la forme haute température est cubique  $Fm\bar{3}m$ . Il est donc possible de décrire une cryolithe  $A_3MX_6$  comme une elpasolite  $A_2A'MX_6$  (cas de  $(NH_4)_3FeF_6$  par exemple), où les deux cations A et A' sont identiques. C'est pour cette raison que nous avons envisagé de réaliser des substitutions entre  $Cs_3BiCl_6$  écrit  $Cs_2CsBiCl_6$  et des pérovskites  $AMCl_3$ , considérées comme une elpasolite également et écrites sous la forme  $A_2MMCl_6$ .

Parmi les pérovskites chlorées, nous avons choisi  $CsPbCl_3$  qui devient cubique,  $Fm\bar{3}m$ , à  $46,5^\circ C$  (21). La combinaison de  $Cs_2CsBiCl_6$  avec  $Cs_2PbPbCl_6$  conduirait ainsi à des solutions solides du type  $Cs_2Cs_{1-x}Pb_{2x}Bi_{1-x}Cl_6$ . Nous avons réalisé des solutions solides de ce genre, isotypes de la phase I de  $Cs_3BiCl_6$ , pour  $0 \leq x < 0,5$ . Au-delà de cette valeur de x, il semble que l'on ait un domaine biphasé puisque nous avons identifié sur les clichés de rayon X des raies de  $CsPbCl_3$ . La substitution simultanée de Cs et de Bi par Pb a entraîné un abaissement de  $T_1$  (température de transition phase I  $\longrightarrow$  phase II) (figure I.3.5.).

L'ensemble des essais que nous avons réalisés indiquent qu'il est possible de stabiliser la phase I de  $Cs_3BiCl_6$  dans une gamme de composition plus ou moins large en jouant sur chacun des éléments constitutifs, Cs, Bi et Cl.

CHAPITRE II

ETUDES STRUCTURALES DE QUELQUES PHASES DU DIAGRAMME

## II.1. PREPARATION DES CRISTAUX

La seule manière d'obtenir des indications structurales fiables sur les phases obtenues précédemment était de préparer des monocristaux de ces phases. Le problème est compliqué par l'existence de plusieurs phases intermédiaires ferroélastiques qui favorisent la formation de domaines lorsque les méthodes de préparation utilisées passent par un gradient thermique (type fusion ou refroidissement).

Nous avons essayé de contourner ces difficultés en utilisant d'autres techniques de cristallisation.

### II.1.1. EN SOLUTION CHLORHYDRIQUE

Le diagramme quaternaire établi pour  $\text{CsCl-BiCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$  indique l'existence de plusieurs composés définis (22).

Sur ce diagramme nous avons noté en particulier la présence du composé  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ . Ce composé, préparé en solution, n'a cependant pas le même diagramme de poudre que le composé de même formulation et préparé par fusion et refroidissement. Nous reviendrons sur ce point dans la seconde partie de ce chapitre.

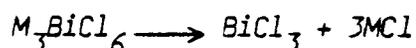
Il faut signaler également l'obtention du composé défini  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  (sur ce même diagramme). Ce composé cristallise dans le groupe spatial  $P\bar{3}m1$ (23) isotype de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ (24) et de  $\text{BCs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ (25) dont la structure est caractérisée par la présence d'octaèdres  $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_6$  liés par des sommets.

Le composé  $\text{K}_3\text{BiCl}_6$  n'a pu être préparé en solution. Nous avons obtenu  $\text{K}_4\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en essayant de le préparer.  $\text{K}_4\text{Bi}_2\text{Cl}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  est orthorhombique  $Pnma$  isotype de  $\text{K}_4\text{Bi}_2\text{Br}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (26) où les octaèdres sont liés deux à deux par une arête.

Les essais de cristallisation de  $Cs_2KBiCl_6$  et de  $CsK_2BiCl_6$  en solution ont conduit à l'obtention de phases nouvelles, différentes de celles obtenues par fusion. L'identification de ces phases n'a pas été possible jusqu'à présent à cause de la complexité des clichés de poudre obtenus.

### II.1.2. METHODE DE TRANSPORT

Les composés  $M_3BiCl_6$  se décomposent à des températures assez basses suivant la réaction inverse de synthèse :



$BiCl_3$  obtenu dans cette décomposition étant volatil, nous avons donc essayé de préparer les cristaux en phase vapeur dans des tubes scellés.

Cette méthode consiste à se placer à quelques degrés au dessous de la température de fusion (600°C dans notre cas) et à créer un gradient de température, le produit à transporter étant placé dans un long tube de quartz scellé sous vide (sa longueur fait environ la moitié de celle du four).

Le gradient de température utilisé est le gradient naturel du four (four Adamel), où la différence de température entre la source chaude et la source froide est sensiblement égale à 20°C. Le produit est placé à la partie chaude (source chaude qui est ici le centre du four) et la tension de vapeur qui s'établit à l'intérieur du tube va favoriser l'entraînement du produit en phase vapeur jusqu'à la partie froide du tube où il vient se condenser sur les parois. Le four est maintenu à température constante assez longtemps pour favoriser la croissance des cristaux.

- Nous avons essayé dans un premier temps d'ajouter au produit de départ un agent de transport (quelques mg d' $I_2$ ) mais les résultats n'ont pas été favorables.

- Lorsque  $BiCl_3$  provenant de la décomposition du produit de départ est le seul agent de transport, il se forme des monocristaux translucides (fig II.1.1.) qui ont apparemment bien "supporté" les transitions. L'inconvénient majeur de cette méthode est que les cristaux viennent adhérer fortement aux parois du tube lors de leur formation et subissent des dégradations importantes au moment du détachement. Tous les cristaux obtenus par cette méthode se sont révélés

polydomaines. Nous avons envisagé de recouvrir le fond du tube d'une feuille d'or, pour éviter ce genre de problème, mais l'essai a été négatif puisque les cristaux viennent se déposer entre la feuille d'or et le tube de quartz.



Figure II.1.1.

Cristal de  $Cs_3BiCl_6$  obtenu par transport

### II.1.3. FUSION ET REFROIDISSEMENT LENT

Les méthodes de cristallisation n'ayant pas abouti aux résultats attendus, nous sommes finalement revenus à la préparation des cristaux par la fusion du composé suivie d'un refroidissement lent (dans des tubes de quartz scellés sous vide). La vitesse de refroidissement utilisée est de 5°/h. Cette vitesse a été retenue après de nombreux essais à différentes vitesses où les cristaux se révélaient de très mauvaise qualité.

Les cristaux obtenus par cette méthode ne sont cependant pas tous de bonne qualité. Ce sont en général des éclats qui se présentent sous forme de plaquettes très minces.

## II.2. ETUDE STRUCTURALE DE $Cs_3BiCl_6$

### II.2.A. ETUDE DE $Cs_3BiCl_6$ TRICLINIQUE

#### II.2.A.1. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE SUR FILMS

Les contraintes liées à la nature des échantillons (propriété ferroélastique) nous ont conduit à faire un tri important parmi les cristaux obtenus. En effet, dans une même préparation, la majorité des cristaux sont polydomaines. Ils se manifestent en lumière polarisée par une surface striée et colorée, où les stries semblent délimiter les différents domaines.

Nous avons donc été amenés à en tester un grand nombre pour en trouver un qui soit à peu près correct (taches "uniques" sur les clichés de diffraction X).

Le cristal sélectionné pour faire cette étude est une plaquette triangulaire dont la plus grande dimension fait environ 150 $\mu$ .

La réalisation d'un cliché de cristal tournant nous a permis de déterminer un paramètre de maille baptisé  $\bar{c}$ , et trouvé égal à 8,45 Å.

L'examen des diagrammes de Weissenberg des strates  $hk0$ ,  $hk1$  et  $hk2$  nous a révélé l'absence de symétrie dans le réseau réciproque, ce qui est en accord avec l'étude faite sur poudre (dans laquelle nous prévoyions pour  $Cs_3BiCl_6$  un système très déformé à température ambiante) et confirme l'appartenance à un système triclinique.

La reconstruction du réseau réciproque à partir des diagrammes de Weissenberg des strates 0, 1 et 2 nous a permis d'accéder aux valeurs des autres paramètres de la maille.

Après l'indexation de toutes les taches relevées, nous obtenons les paramètres de maille affinés suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 14,218 \text{ \AA} & b = 13,270 \text{ \AA} & c = 8,250 \text{ \AA} \\ \alpha = 91,00^\circ & \beta = 104,53^\circ & \gamma = 99,42^\circ \end{array}$$

Nous remarquons de plus la présence de quelques taches très faibles qui viennent se placer sur des strates situées juste au milieu de deux strates successives dans la direction du paramètre  $\bar{a}$ . Les taches indiquent l'existence d'une surstructure entraînant le doublement de ce paramètre.

Il faut également indiquer que les taches de diffraction observées sur les films sont légèrement allongées.

#### II.2.A.2. ENREGISTREMENT DES INTENSITES

##### a) Recherche de la maille

-----

Le "peak hunting" qui consiste à chercher 25 réflexions (au diffractomètre automatique), nous a révélé que chacune des réflexions trouvées était suivie d'une seconde d'intensité environ moitié de celle de la première réflexion et située à des domaines angulaires très voisins (environ quelques centièmes de degré en  $\theta$ , en  $\chi$  et en  $\varphi$ ).

Ceci confirme la forme des tâches légèrement allongées que nous avons notée lors de l'étude sur film.

Nous avons donc considéré que ces deux groupes de réflexions étaient émis par deux individus d'orientation légèrement différente et parmi lesquels il y aurait une orientation prédominante qui donnerait des réflexions d'intensité systématiquement supérieure à la seconde.

Nous avons essayé de nous centrer au mieux sur les réflexions de l'individu prédominant en éliminant les réflexions parasites et en les remplaçant par les équivalentes (Friedel) des réflexions intenses qui se sont bien indexées.

Cette opération est répétée jusqu'à ce que les 25 réflexions s'indexent correctement.

Plusieurs affinements successifs ont alors conduit aux paramètres de maille suivants :

$$\begin{array}{lll} a = 14,125(7) \text{ \AA} & b = 13,121(6) \text{ \AA} & c = 8,252(8) \text{ \AA} \\ \alpha = 90,12(3)^\circ & \beta = 106,99(7)^\circ & \gamma = 99,24(6)^\circ \end{array}$$

Ces valeurs sont en accord avec celles qui ont été calculées à partir de l'étude sur film.

Nous avons ensuite procédé à des essais d'enregistrement à "blanc" dans des domaines angulaires réduits afin de vérifier l'équivalence des "Friedel" et de s'assurer que le diffractomètre se centre bien sur les maxima des pics de forte intensité.

Nous avons essayé de mesurer les intensités des réflexions dues à la surstructure (en doublant la valeur du paramètre a). Aucune de ces intensités n'est supérieure à 1,5 fois le fond continu. Nous avons donc décidé de faire abstraction de cette surstructure.

#### b) Caractéristiques de l'enregistrement

---

Les caractéristiques de l'enregistrement des intensités étaient :

- balayage  $\omega - 2\theta$  : 0,06 degré  $s^{-1}$
- largeur en  $\omega$  : 1,2 degré
- Intervalle angulaire  $2 < \theta < 24$

La sphère entière de  $\bar{h}$ ,  $\bar{k}$ ,  $\bar{l}$  à  $h$ ,  $k$ ,  $l$  a été enregistrée afin d'accumuler les données et d'amoinrir ainsi les er-

reurs introduites par la mauvaise qualité du cristal

$$-13 \leq h \leq 13 \quad -14 \leq k \leq 14 \quad -9 \leq l \leq 9.$$

Les taches de référence sont :  $4 \bar{2} \bar{2}$  ;  $\bar{4} 2 2$  ;  $\bar{2} 2 \bar{2}$  contrôlées toutes les 60 mn.

Le volume de la maille calculé à partir des paramètres trouvés est égal à  $1441 \text{ \AA}^3$  et correspond à l'existence de 4 groupements formulaires par maille.

Le nombre de groupements formulaires a été déterminé par comparaison avec  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$  (Fm $\bar{3}$ m) qui a pour volume  $1353(10) \text{ \AA}^3$ .

A partir des paramètres de maille calculés et affinés par le diffractomètre automatique, un calcul des  $4\theta$  correspondant à chaque triplet d'indices  $h, k, l$ , est alors possible. Ce calcul permet, en tenant compte des intensités des réflexions mesurées, de reconstruire le diagramme de Debye et Scherrer du cristal enregistré. C'est une manière de vérifier que le diagramme du cristal sélectionné correspond bien à celui de la phase que l'on souhaite étudier (phase I).

### II.2.A.3. TRAITEMENT DES INTENSITES

#### a) Regroupement et calcul des facteurs de diffusion

---

Après rejet des réflexions telles que  $I < 3\sigma(I)$  ( $\sigma(I)$  étant l'incertitude absolue sur  $I$  définie à partir du fond continu de part et d'autre de chaque réflexion), il subsiste 3073 réflexions indépendantes.

#### b) Fonction de Patterson

---

La présence d'ions  $\text{Bi}^{3+}$  dont le facteur de diffusion est prédominant nous autorise à utiliser la méthode de l'atome lourd pour résoudre la structure.

La transformée de Fourier tridimensionnelle des intensités (fonction de Patterson) donne une image des vecteurs interatomiques à l'intérieur de la maille. A l'extrémité de chaque vecteur apparait un maximum dont l'intensité est proportionnelle au produit des numéros a-

tomiques des ions générant ce vecteur. Vont donc apparaître de façon préférentielle dans un premier temps, les vecteurs interatomiques Bi-Bi.

Il est donc possible à partir de la fonction de Patterson de déterminer la position des atomes de bismuth.

L'analyse de la fonction de Patterson peut s'interpréter par la présence de 3 maxima (dont un fixé à l'origine), laissant prévoir l'existence de 3 bismuth. Les pics relevés ont pour coordonnées : 0, 0, 0; 1/2, 3/4, 1/4 ; 0, 1/2, 1/2. Ce qui donne pour les coordonnées atomiques en combinant entre elles chacune des positions des vecteurs interatomiques 2 bismuth en position spéciale (symétrie I) de multiplicité 1 (0, 0, 0 et 0, 1/2, 1/2) et 1 bismuth en position générale de multiplicité 2 (sensiblement en 1/2, 3/4, 1/4) ; en tenant compte de la centrosymétrie de la fonction de Patterson.

Un calcul des distances interatomiques effectué en utilisant les coordonnées des atomes déduits de la Patterson conduit à des distances Bi-Bi compatibles avec les distances attendues ( $Bi-Bi \approx 8\text{\AA}$ ).

c) Recherche des autres atomes

---

Une série de Fourier différence réalisée après affinement des coordonnées atomiques et des coefficients de température isotropes des Bi localisés, a révélé l'existence de 12 pics qui traduisent la présence de 6 atomes de césium. Des affinements ont été ensuite menés dans les groupes d'espace  $P1$  et  $P\bar{1}$  mais seul le groupe d'espace  $P\bar{1}$  a été retenu puisque dans ce cas seulement le facteur de reliabilité  $R$  converge et est abaissé à 0,262.

La réalisation d'une nouvelle série différence à ce niveau met en évidence 12 atomes de chlore .

Un affinement de l'ensemble des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes conduit à un facteur de reliabilité de 0,182.

d) Corrections d'absorption et fin d'affinement

---

A ce niveau, le calcul des corrections d'absorption s'impose mais étant donné la géométrie quelconque du cristal étudié, (il ne présente aucune face évidente) et la faible symétrie du groupe  $P\bar{1}$ ,

nous avons été amenés à faire des corrections sans connaître les équations des faces nécessaires dans le cas des méthodes de correction d'absorption classiques. Nous avons utilisé une méthode empirique récente basée sur le fait que "la manifestation des erreurs systématiques dues à l'absorption, contrairement aux autres sources d'erreurs systématiques, n'est pas distribuée de façon régulière dans l'espace réciproque mais est localisée (27). Un développement en série de Fourier suivant les angles polaires des rayons incidents et diffractés est utilisé pour modéliser une surface d'absorption exprimant la différence entre les facteurs de structure calculés et observés. Les avantages de cette nouvelle méthode sont nombreux :

- Elle n'impose pas la connaissance des dimensions du cristal et du coefficient d'absorption linéaire du cristal.
- Elle ne nécessite pas d'enregistrement supplémentaire de type balayage azimutal en dehors des réflexions indépendantes définies par la symétrie du système cristallin.
- De plus, l'application des corrections est indépendante de la symétrie de Laue du cristal ainsi que de la géométrie du diffractomètre.

Un programme de calcul permettant l'exécution de toutes les étapes de cette méthode a été mis au point au laboratoire par Nowogrocki (28).

Le facteur de reliabilité issu de l'affinement effectué après ces corrections d'absorption descend à 0,118 lorsque les facteurs d'agitation thermique des atomes sont considérés isotropes et à 0,0860 lorsque ces facteurs sont anisotropes.

Les facteurs de diffusion utilisés pour  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  sont ceux de Cromer et Waber (29), corrigés de la dispersion anormale (29).

#### II.2.A.4. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement sont reportées dans le tableau 1 ; nous y avons également fait figurer les coefficients de température isotropes équivalents calculés à partir des coefficients anisotropes à l'aide de l'expression :

$$B_{\text{eq}} = 4/3 \sum_{i=1}^3 \cdot \sum_{j=1}^3 B_{ij} \bar{a}_i \cdot \bar{a}_j$$

Le tableau 2 rassemble les coefficients d'agitation thermique anisotropes.

Tableau 1. Coordonnées fractionnaires

Atomes	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Bi(1)	0	0	0	1,899
Cl(1)	-0,0001(9)	-0,1879(9)	0,1377(14)	2,991
Cl(2)	-0,1469(10)	0,0363(10)	0,1308(17)	3,823
Cl(3)	0,1559(10)	0,0798(11)	0,2722(15)	4,060
Bi(2)	0	0,5	0,5	1,865
Cl(4)	-0,1476(11)	0,5354(11)	0,2223(15)	4,263
Cl(5)	0,0005(8)	0,3125(9)	0,3621(13)	2,785
Cl(6)	0,1558(11)	0,5837(12)	0,3845(20)	4,668
Bi(3)	0,5000(1)	0,2501(1)	0,7834(2)	1,747
Cl(7)	0,3839(9)	0,3076(10)	0,9661(15)	3,159
Cl(8)	0,6148(9)	0,1930(12)	1,0853(15)	3,963
Cl(9)	0,6164(10)	0,4355(11)	0,8319(22)	4,725
Cl(10)	0,3834(11)	0,0638(10)	0,7152(24)	4,664
Cl(11)	0,6152(9)	0,1819(10)	0,6112(14)	3,024
Cl(12)	0,3871(10)	0,3194(12)	0,4982(15)	4,161
Cs(1)	0,1776(2)	0,7017(3)	0,0258(4)	3,122
Cs(2)	0,1924(2)	0,3547(2)	0,1598(3)	2,880
Cs(3)	0,4009(3)	0,0683(3)	0,2057(5)	4,696
Cs(4)	0,5991(3)	0,4314(3)	0,3060(5)	4,879
Cs(5)	0,8228(2)	0,7981(3)	0,3476(4)	3,045
Cs(6)	0,8078(2)	0,1453(2)	0,4676(3)	2,821

Tableau 2.

Coefficients d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^4$ )

Atomes	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Bi(1)	30(1)	26(1)	84(3)	6(1)	23(1)	1(1)
Cl(1)	43(7)	43(8)	133(19)	12(6)	27(9)	20(10)
Cl(2)	69(9)	48(9)	200(25)	25(7)	80(13)	17(12)
Cl(3)	59(8)	56(10)	117(20)	-7(7)	-8(10)	-18(11)
Bi(2)	27(1)	27(1)	70(3)	4(1)	10(1)	7(1)
Cl(4)	76(10)	54(9)	112(20)	19(7)	-16(11)	3(10)
Cl(5)	40(7)	40(7)	106(17)	7(5)	12(11)	-9(9)
Cl(6)	70(10)	64(10)	240(30)	6(8)	89(15)	40(14)
Bi(3)	25(0)	24(0)	28(2)	5(7)	15(1)	2(2)
Cl(7)	42(7)	45(8)	139(20)	17(6)	15(9)	-17(10)
Cl(8)	40(7)	87(12)	128(20)	13(7)	19(9)	46(12)
Cl(9)	46(8)	33(9)	343(38)	1(6)	41(14)	14(14)
Cl(10)	56(9)	13(7)	380(40)	1(6)	62(15)	1(13)
Cl(11)	42(7)	45(8)	130(20)	14(6)	21(9)	2(10)
Cl(12)	62(9)	71(11)	113(20)	10(7)	6(10)	31(11)
Cs(1)	35(1)	63(2)	110(4)	11(1)	17(2)	0(2)
Cs(2)	39(1)	50(2)	94(4)	2(1)	16(2)	8(2)
Cs(3)	54(2)	61(2)	276(8)	17(2)	56(3)	52(3)
Cs(4)	59(2)	65(3)	222(7)	17(2)	7(3)	-32(3)
Cs(5)	36(1)	58(2)	113(4)	9(1)	22(2)	8(2)
Cs(6)	38(1)	48(2)	109(4)	2(1)	28(2)	-3(2)

a) Environnement des cations  $\text{Bi}^{3+}$

---

Les distances Bi-Cl et les angles Cl-Bi-Cl sont reportés dans les tableaux 3, 4, 5. Les deux bismuth Bi(1) et Bi(2) sont centres de symétrie pour les chlore qui les entourent.

Le bismuth Bi(3) est en position générale et est donc entouré de 6 chlore indépendants. Cette disposition des ions est telle que chaque cation  $\text{Bi}^{3+}$  est entouré octaédriquement.

Les distances Bi-Cl varient entre  $2,66(1) \text{ \AA}$  et  $2,72(1) \text{ \AA}$ . Cette distance Bi-Cl est de  $2,66(2) \text{ \AA}$  dans  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6$  cubique  $Fm\bar{3}m(19)$ . Il n'existe malheureusement pas d'autres références cristallographiques donnant les distances Bi-Cl des octaèdres  $\text{BiCl}_6$  isolés. Les angles Cl-Bi-Cl varient de  $85,2^\circ$  à  $96,3^\circ$ .

b) Environnement des cations  $\text{Cs}^+$

---

Les distances Cs-Cl des 6 cesium indépendants sont rassemblées dans le tableau 4. Ces distances varient de  $3,38(1) \text{ \AA}$  à  $4,28(2) \text{ \AA}$ . Cette distance est de  $3,56 \text{ \AA}$  dans les chlorures alcalins, elle est de  $3,98 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cs}_2\text{NaBiCl}_6(19)$ . Les cesium Cs(1), Cs(2), Cs(5) et Cs(6) sont entourés chacun de 8 chlore. Nous noterons l'existence de distances Cs-Cl très courtes, inférieures à la somme des rayons ioniques de ces 2 ions, le rayon ionique de  $\text{Cl}^-$  étant de  $1,67 \text{ \AA}$  et celui de  $\text{Cs}^+$  en coordinence 8 de  $1,88 \text{ \AA}$  (30). Les cesium Cs(4) et Cs(3) sont environnés de 11 chlore. Nous remarquons dans ces cas également l'existence de distances Cs-Cl inférieures à la somme des rayons ioniques de ces 2 ions. Le rayon ionique de  $\text{Cs}^+$  en coordinence 11 est de  $1,99 \text{ \AA}$  (30). La plus courte distance Cs-Bi est de l'ordre de  $4,30 \text{ \AA}$ .

c) Autres distances significatives

---

Les distances Bi(1)-Bi(2); Bi(1)-Bi(3); Bi(2)-Bi(3) valent respectivement  $7,74(1)$ ;  $8,26(1)$ ;  $7,80(1) \text{ \AA}$ . Cette distance est égale à  $7,84 \text{ \AA}$  dans  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$ .

Tableau 3.

Environnements des bismuth. Distances (Å) et angles (°)

Bi(1)-Cl(2)	2,70(1)	Bi(2)-Cl(5)	2,71(1)
Bi(1)-Cl(2')	2,70(1)	Bi(2)-Cl(5')	2,71(1)
Bi(1)-Cl(3)	2,71(1)	Bi(2)-Cl(4)	2,71(1)
Bi(1)-Cl(3')	2,71(1)	Bi(2)-Cl(4')	2,71(1)
Bi(1)-Cl(1)	2,72(1)	Bi(2)-Cl(6)	2,72(1)
Bi(1)-Cl(1')	2,72(1)	Bi(2)-Cl(6')	2,72(1)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	89,1(6)	Cl(5)-Bi(2)-Cl(6)	90,0(7)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	90,6(7)	Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)	90,6(8)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	96,3(8)	Cl(4)-Bi(2)-Cl(6)	96,2(8)
Bi(3)-Cl(9)	2,67(1)	Cl(11)-Bi(3)-Cl(12)	90,6(7)
Bi(3)-Cl(10)	2,68(1)	Cl(7)-Bi(3)-Cl(12)	91,9(7)
Bi(3)-Cl(12)	2,68(1)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(11)	92,4(7)
Bi(3)-Cl(11)	2,70(1)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(10)	92,6(7)
Bi(3)-Cl(7)	2,71(1)	Cl(7)-Bi(3)-Cl(9)	92,8(8)
Bi(3)-Cl(8)	2,73(1)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(12)	175,8(5)
Cl(7)-Bi(3)-Cl(8)	85,2(7)	Cl(9)-Bi(3)-Cl(10)	176,5(3)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)	87,1(6)	Cl(7)-Bi(3)-Cl(11)	176,5(5)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(11)	87,7(6)		
Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)	89,8(7)		
Cl(7)-Bi(3)-Cl(10)	89,8(7)		
Cl(8)-Bi(3)-Cl(9)	89,9(8)		
Cl(10)-Bi(3)-Cl(12)	90,5(7)		

La notation Cl(1') signifie qu'il s'agit du chlore (1) auquel est appliquée la carte de symétrie 2 ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$ )

Tableau 4.  
Distances Cs-Cl (Å)

Cs(1)-Cl(8)	2/111	3,41(1)	Cs(2)-Cl(12)	1/000	3,39(1)
Cl(6)	1/000	3,41(1)	Cl(4)	2/010	3,40(1)
Cl(5)	2/010	3,43(1)	Cl(1)	2/000	3,52(1)
Cl(4)	1/010	3,43(1)	Cl(9)	2/111	3,52(1)
Cl(9)	2/111	3,57(1)	Cl(5)	1/000	3,55(1)
Cl(4)	2/010	3,61(1)	Cl(7)	1/00I	3,65(1)
Cl(11)	2/111	3,65(1)	Cl(3)	1/000	3,71(1)
Cl(2)	2/010	3,72(1)	Cl(6)	1/000	3,71(1)
Cs(3)-Cl(8)	1/00I	3,60(1)	Cs(4)-Cl(12)	2/111	3,59(1)
Cl(11)	2/101	3,62(1)	Cl(7)	1/00I	3,63(1)
Cl(10)	2/101	3,64(1)	Cl(9)	2/111	3,65(1)
Cl(3)	1/000	3,68(1)	Cl(8)	1/00I	3,68(1)
Cl(7)	1/00I	3,72(1)	Cl(6)	2/111	3,69(1)
Cl(2)	2/000	3,88(1)	Cl(12)	1/000	3,87(1)
Cl(11)	1/000	3,90(1)	Cl(4)	1/100	3,88(1)
Cl(10)	1/00I	3,98(1)	Cl(9)	1/00I	3,99(1)
Cl(8)	2/101	4,12(1)	Cl(7)	2/111	4,11(1)
Cl(12)	1/000	4,14(1)	Cl(11)	1/000	4,13(1)
Cl(10)	1/000	4,28(1)	Cl(9)	1/000	4,27(1)
Cs(5)-Cl(7)	2/111	3,38(1)	Cs(6)-Cl(11)	1/000	3,37(1)
Cl(1)	2/111	3,42(1)	Cl(2)	1/100	3,39(1)
Cl(5)	2/111	3,43(1)	Cl(10)	2/101	3,51(1)
Cl(3)	2/111	3,43(1)	Cl(5)	1/100	3,53(1)
Cl(10)	2/111	3,58(1)	Cl(1)	2/101	3,55(1)
Cl(2)	1/110	3,63(1)	Cl(8)	1/00I	3,65(1)
Cl(12)	2/111	3,67(1)	Cl(6)	2/111	3,88(1)
Cl(4)	1/100	3,72(1)	Cl(3)	2/101	3,67(1)

Code des positions équivalentes : 1: x, y, z ; 2:  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$

Cl(8) 2/111 signifie que l'atome Cl(8) se trouve dans la position 2, translatée de  $1\vec{a}$ ,  $1\vec{b}$ ,  $1\vec{c}$ .

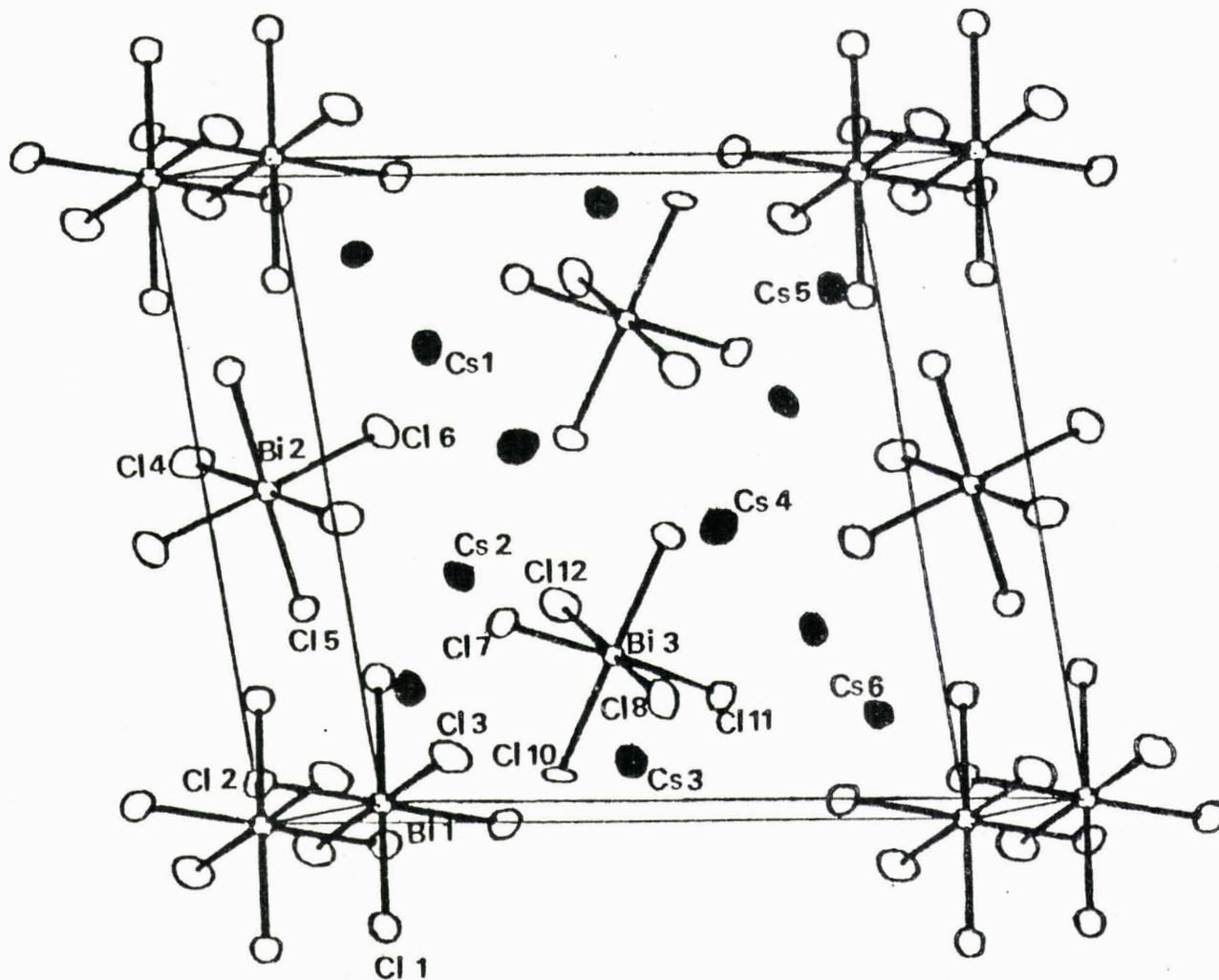
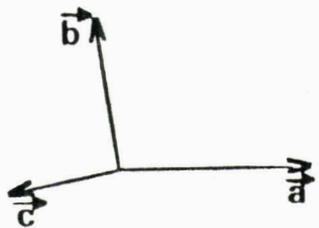


Figure II.2.2.

Maille cristalline de  $Cs_3BiCl_6$  PI

Une vue tridimensionnelle de la maille est représentée sur la figure II.2.2. Cette structure est donc constituée d'octaèdres isolés  $\text{BiCl}_6$  légèrement déformés sous l'effet d'interactions électrostatiques avec les cations.

## II.2.B. ETUDE STRUCTURALE DE $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ ORTHORHOMBIQUE

### II.2.B.1. PREPARATION DES CRISTAUX

Les cristaux de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  PI sont obtenus par chauffage et refroidissement lent d'un mélange des sels de départ.

Si ce même composé est préparé par évaporation lente d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique M saturée de  $\text{BiCl}_3$  et de  $\text{CsCl}$  en proportions stoechiométriques ( $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  est un composé à solubilité congruente (22)), on obtient des cristaux se présentant sous la forme de larges plaquettes transparentes, ayant des formes géométriques bien définies.

La réalisation d'un diagramme de poudre de monocristaux isolés puis broyés permet de confirmer la présence d'une phase différente de celle obtenue pour  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  PI.

### II.2.B.2. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le monocristal sélectionné est une plaquette transparente de dimensions approximatives 0,25 x 0,30 x 0,20 mm.

Un diagramme de cristal tournant confirme la bonne qualité du cristal et permet de déterminer un paramètre de rotation baptisé c et trouvé égal à 8,6 $\overset{\circ}{\text{A}}$ .

La valeur des paramètres fournis par le diffractomètre automatique indique une isotypie de ce composé avec  $\text{Rb}_3\text{BiBr}_6$  qui cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $\text{Pnma}$ (31). Les paramètres de maille de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  ainsi que ceux de  $\text{Rb}_3\text{BiBr}_6$  sont regroupés dans le tableau 5.

Tableau 5.

	$Rb_3BiBr_6$	$Cs_3BiCl_6$
$a(\text{Å})$	13,311(8)	13,129(7)
$b(\text{Å})$	26,631(10)	26,593(9)
$c(\text{Å})$	8,603(4)	8,290(4)
$V(\text{Å}^3)$	3049(6)	2894(4)

Ces paramètres conduisent à l'existence de 8 groupements formulaires par maille.

Etant donné l'isotypie qui existe entre  $Rb_3BiBr_6$  et  $Cs_3BiCl_6$ , nous avons décidé de ne pas refaire la structure de  $Cs_3BiCl_6$  préparé en solution, mais de nous baser sur les données établies pour  $Rb_3BiBr_6$  pour décrire la structure.

L'ensemble des coordonnées atomiques provenant de la référence ci-dessus sont rassemblées dans le tableau 6.

Tableau 6.

Coordonnées fractionnaires

atomes	x	y	z
Bi(1)	0,1702(2)	0,2500	-0,0038(5)
Cl(1)	0,3634(5)	0,2500	-0,1456(11)
Cl(2)	-0,0245(5)	0,2500	0,1384(10)
Cl(3)	0,2313(4)	0,1713(2)	0,2039(8)
Cl(4)	0,1075(5)	0,1704(3)	-0,1986(10)
Bi(2)	0,5	0	0
Cl(5)	0,6712(4)	0,0626(2)	0,0010(11)
Cl(6)	0,4336(4)	0,0490(2)	0,2807(8)
Cl(7)	0,3850(5)	0,0691(2)	-0,1748(9)
Cs(1)	0,4947(5)	0,1606(2)	0,0708(8)
Cs(2)	0,3451(5)	0,1580(2)	0,5632(8)
Cs(3)	0,1766(5)	0,0458(3)	0,0589(11)

Les deux bismuth occupent des positions particulières. Bi(1) est dans un miroir parallèle au plan  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{c}^*$  ( $x$ ,  $1/4$ ,  $z$ ); Bi(2) est sur un centre de symétrie ( $1/2$ ,  $0$ ,  $0$ ). Un calcul des distances

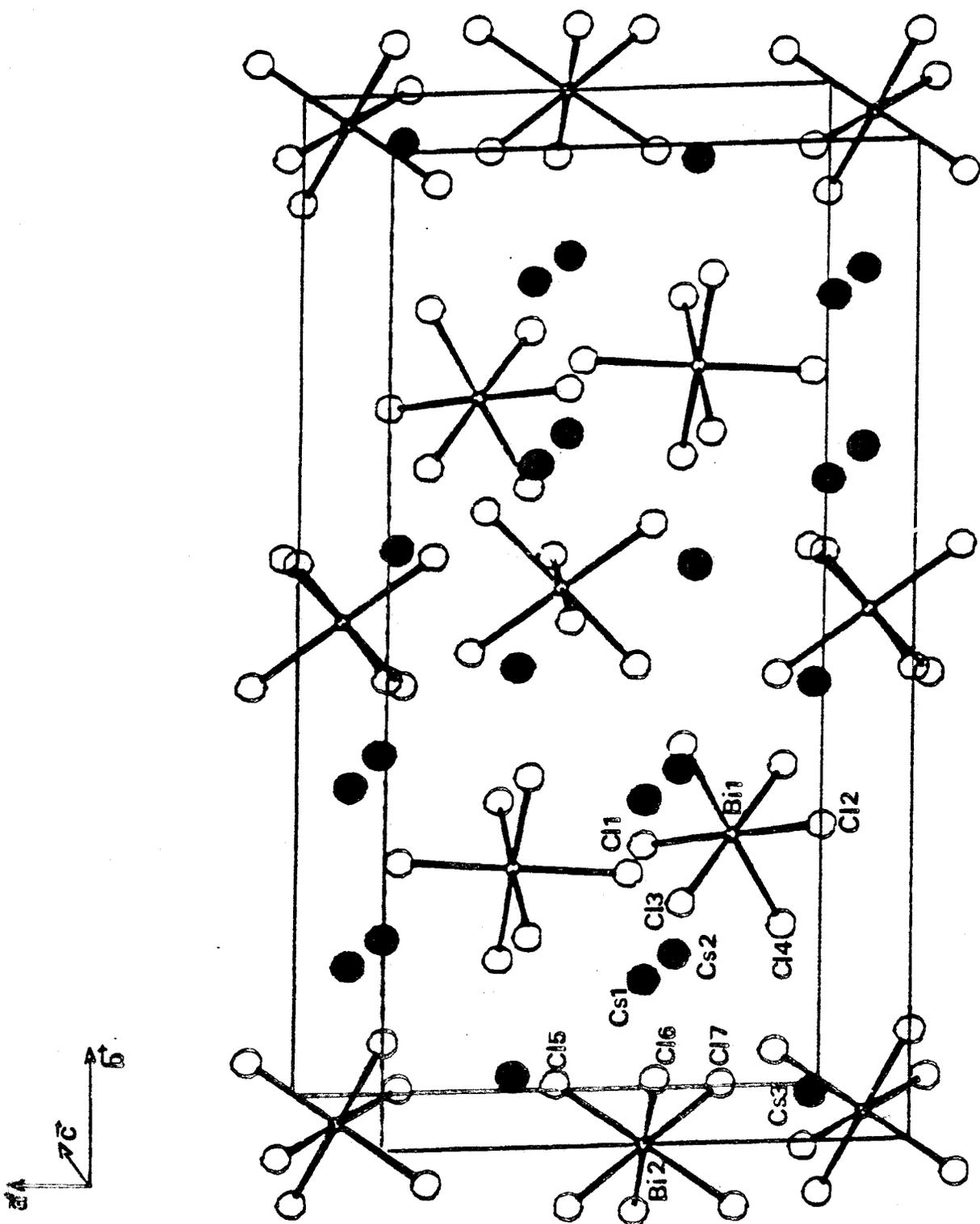


Figure II.2.3.  
Maille cristalline de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$   $Pnma$

nous a renseigné sur l'environnement de chaque cation. Nous avons noté, en particulier, que les césium Cs(1) et Cs(2) sont entourés de 8 Cl et que Cs(3) est entouré de 9 Cl.

Une vue tridimensionnelle de la maille est représentée sur la figure II.2.3.

La relation entre les deux phases de  $Cs_3BiCl_6$  (PI d'une part et Pnma d'autre part) n'apparaît pas évidente, de même d'ailleurs, comme l'indiquait Lazarini (31) que la relation entre la phase Pnma et la structure type cryolithe.

### II.3. COMPOSES DU TYPE $Cs_{2+x}K_{1-x}BiCl_6$ (PHASE II)

#### II.3.1. ETUDE STRUCTURALE DE $Cs_{2,5}K_{0,5}BiCl_6$

##### a) Sélection des cristaux et recherche de maille

---

Les cristaux obtenus sont très petits ( $< 100\mu$ ) et de qualité médiocre. Une large sélection a été faite sur l'aspect des taches de diffraction obtenues sur un cliché de cristal tournant.

Plusieurs études sur film réalisées sur les cristaux sélectionnés n'ont pu être interprétées; les intensités des taches étant trop faibles, les clichés de diffraction se sont avérés inexploitable.

Une recherche de maille a été réalisée au diffractomètre automatique pour un cristal dont la plus grande dimension fait environ  $80\mu$ .

Parmi les 25 réflexions de départ, la réflexion la plus forte a pour intensité 10000 coups.

Les paramètres de maille trouvés sont :

$$\begin{array}{lll} a = 7,901(7) \text{ \AA} & b = 7,899(8) \text{ \AA} & c = 7,862(6) \text{ \AA} \\ \alpha = 60,09(2)^\circ & \beta = 60,17(4)^\circ & \gamma = 59,71(3)^\circ \end{array}$$

C'est une maille primitive ( $Z = 1$ )  $V = 344(4) \text{ \AA}^3$  qui est sensiblement un rhomboèdre géométriquement déduit du cubique F. Nous avons cependant enregistré le cristal dans un système triclinique, puisque les intensités des réflexions caractéristiques d'une symétrie rhomboédrique ne sont pas équivalentes.

b) Enregistrement des intensités et localisation des atomes

---

Les intensités de 2578 réflexions ont été enregistrées dans un demi espace réciproque pour des valeurs de  $h$   $k$   $l$  variant de :

$$- 10 < h < 10 \quad - 10 < k < 10 \quad 0 \leq l \leq 10$$

Une synthèse de Patterson et un processus alterné de séries de Fourier différence et d'affinements par moindres carrés effectué à partir des intensités traitées précédemment permettent de localiser le bismuth, deux atomes de césium Cs(1) et Cs(2) et les atomes de chlore dans le groupe centrosymétrique  $P\bar{1}$ . Cependant, autour de chaque bismuth, nous observons deux fois plus de Cl que ne le nécessite la stoechiométrie  $\text{BiCl}_6$ . Les maximums de densité ayant des intensités voisines correspondent, comme nous le verrons, à deux octaèdres  $\text{BiCl}_6$  d'orientations différentes.

L'affinement a été poursuivi en affectant chaque chlore d'un taux d'occupation égal à 0,5. Le coefficient d'agitation thermique isotrope des cations Cs s'élève anormalement ( $\approx 12 \text{ \AA}^2$ ). La série différence suivante révèle un pic supplémentaire différent de densité électronique, correspondant à la position occupée par 0,5 K et par 0,5 Cs. Mais il n'a pas été possible d'affiner les paramètres déduits de la série différence et le facteur de reliabilité conventionnel "plafonne" à 0,120.

L'essai de résolution de la structure dans le groupe non centrosymétrique  $P1$  n'apporte pas d'amélioration.

c) Description et discussion de la structure

---

Pour des raisons de simplicité, la structure sera décrite dans la maille cubique. Les atomes de césium Cs(1) et Cs(2) occupent le centre des 8 cubes d'arête moitié. Les deux types d'octaèdres évoqués précédemment correspondent à des octaèdres orientés de façon similaire à ceux de la phase cubique d'une part, et à des octaèdres ayant tournés de  $45^\circ$  autour d'un axe quaternaire d'autre part (fig. II.3.1.).

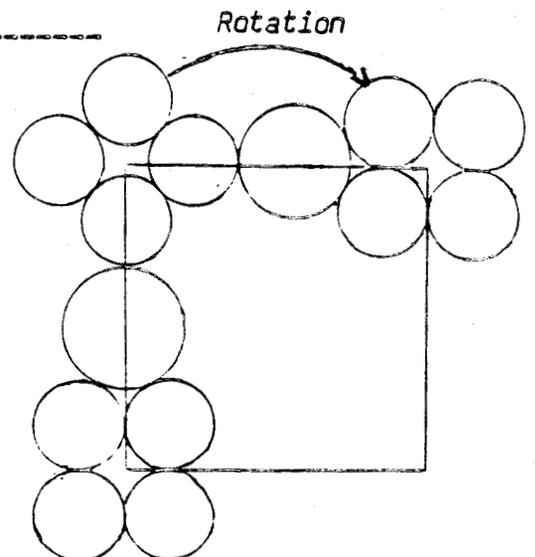


Figure II.3.1.

Les cations dont les paramètres n'ont pu être affinés correspondent aux  $K^+$  situés au milieu des arêtes dans  $Cs_2KBiCl_6$ .

Il est donc vraisemblable que la structure résolue dans cette maille primitive soit une structure moyenne, ce qui sera confirmé lors de l'étude d'un monocristal de composition  $Cs_{2,3}K_{0,7}BiCl_6$  (paragraphe suivant). Elle n'est cependant pas sans intérêt puisqu'elle permettrait d'envisager le processus de substitution de  $K^+$  par l'ion plus volumineux  $Cs^+$  grâce à la rotation de certains octaèdres de l'environnement cationique, ce qui expliquerait la faible variation des paramètres de maille observée sur les clichés de poudre lorsque l'on passe de  $Cs_2KBiCl_6$  à  $Cs_{2,5}K_{0,5}BiCl_6$ . Mais nous verrons que le même phénomène est observé pour la composition  $CsK_2BiCl_6$ , où l'effet de la substitution, du point de vue stérique, est inverse du précédent.

### II.3.2. ETUDE STRUCTURALE DE $Cs_{2,3}K_{0,7}BiCl_6$

#### a) Sélection des cristaux et étude sur films

-----

Les cristaux obtenus dans ce cas (toujours par fusion et refroidissement lent) sont plus gros que ceux obtenus dans le cas de  $Cs_{2,5}K_{0,5}BiCl_6$ . Mais la taille des cristaux augmentant, la probabilité d'avoir des cristaux polydomaines augmente également. Une sélection encore plus sévère a été entreprise.

Le cristal sélectionné est une plaquette translucide sans forme bien définie et dont la plus grande dimension fait environ  $200\mu$ .

Un cliché de cristal tournant nous a révélé des strates constituées de taches fortes entre lesquelles viennent se placer 4 strates plus faibles.

Le paramètre de rotation calculé en tenant compte des strates de surstructure est égal à  $40,2\overset{\circ}{A}$ .

Nous avons pu réaliser les clichés de Weissenberg des strates 0 et 1 (sans la surstructure), mais les strates de surstructure n'ont pu être exploitées malgré des temps de pose très longs.

#### b) Recherche de maille

-----

Une recherche de maille a été entreprise au diffractomètre

automatique sur le même cristal. Parmi les 24 réflexions de départ, nous avons pu noter 3 types de réflexions : des réflexions très fortes ( $\approx 60000$  coups), des réflexions faibles ( $\approx 5000$  coups) et des réflexions très faibles ( $\approx 700$  coups) (Tableau 7). Toutes les taches s'indexent correctement. Il s'agit donc bien de surstructure et non pas de phases incommensurables.

Les paramètres de la maille calculés en gardant toutes les réflexions sont :

$$\begin{array}{lll} a = 28,437 \text{ \AA} & b = 28,390 \text{ \AA} & c = 11,234 \text{ \AA} \\ \alpha = 78,49^\circ & \beta = 78,75^\circ & \gamma = 87,97^\circ \end{array}$$

Ce qui conduit à un volume de maille de  $8717 \text{ \AA}^3$  ; volume qui correspond à 25 motifs  $\text{Cs}_{2,3}\text{K}_{0,7}\text{BiCl}_6$ .

La maille triclinique obtenue a une géométrie proche d'une maille pseudoquadratique I.

En appliquant à la matrice UB les transformations adéquates, on trouve cette maille dont les paramètres sont :

$$\begin{array}{lll} a = 39,323 \text{ \AA} & b = 39,465 \text{ \AA} & c = 11,234 \text{ \AA} \\ \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ \end{array}$$

Cette maille a un volume de  $17434 \text{ \AA}^3$  et contient donc 50 groupements formulaires. La structure d'une telle maille est malheureusement cristallographiquement insoluble.

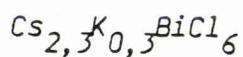
Si les 3 réflexions les plus faibles (700 coups) sont éliminées, la nouvelle maille trouvée est une maille triclinique de volume  $1742 \text{ \AA}^3$  et pour laquelle donc  $Z = 5$ , la maille est voisine d'une pseudoquadratique I qui contiendrait 10 motifs.

On retrouve enfin la maille rhomboédrique trouvée dans le cas de  $\text{Cs}_{2,5}\text{K}_{0,5}\text{BiCl}_6$  lorsque toutes les réflexions d'intensités inférieures à 10000 coups sont éliminées.

Ceci prouve que dans notre tentative d'étude structurale sur le cristal  $\text{Cs}_{2,5}\text{K}_{0,5}\text{BiCl}_6$ , il était impossible de voir les réflexions faibles qui traduisent la surstructure puisque dans ce cas, les réflexions les plus fortes avaient pour intensité 10000 coups. Le rapport avec l'intensité des raies faibles (raies de surstructure) étant égal à 100, les raies faibles de surstructure dans  $\text{Cs}_{2,5}\text{K}_{0,5}\text{BiCl}_6$  étudié auraient pour intensité 100 coups et seraient noyées dans le fond continu.

Tableau 7

Intensités des 24 réflexions de départ dans un cristal de



	h	k	l	nombre de coups
1	5,02	- 5,00	0	57651
2	4,01	- 7,00	0	718
3	1,99	- 8,02	- 1,01	1213
4	8,01	- 2,01	1,00	3086
5	3,01	- 7,00	1,00	5285
6	- 0,01	- 4,98	0,00	2058
7	4,99	0,00	0,00	1338
8	8,01	0,00	2,00	1219
9	- 1,00	- 5,99	- 2,00	33800
10	0,99	- 3,99	2,00	64394
11	0,00	- 3,99	2,00	1538
12	- 3,02	- 8,00	- 1,00	1282
13	1,01	- 3,99	- 3,00	4664
14	4,00	- 1,01	- 2,00	47658
15	- 4,99	- 0,98	2,00	784
16	6,00	1,01	2,00	50530
17	7,98	3,01	1,00	1467
18	6,99	1,98	- 1,00	4268
19	- 2,02	- 7,00	1,00	4901
20	- 0,99	- 3,00	- 3,00	1215
21	0,01	- 2,00	- 3,00	721
22	0,00	- 0,99	- 3,00	1357
23	3,98	3,99	- 2,00	3731
24	0,99	1,02	- 3,00	5675

Ceci explique le fait que nous n'avons pu aller au bout de l'affinement dans la résolution de la structure de  $Cs_{2,5}K_{0,5}BiCl_6$ , puisque ce que nous avons enregistré était en fait une maille moyenne non représentative de la structure réelle.

Cette étude n'est cependant pas sans intérêt puisqu'elle nous a révélé l'existence de deux types d'octaèdres  $BiCl_6$ .

#### II.4. ETUDE STRUCTURALE DE $CsK_2BiCl_6$ (PHASE II')

##### II.4.1. ETUDE PHOTOGRAPHIQUE

Le cristal sélectionné est une plaquette triangulaire de 200 $\mu$  de côté environ, ne possédant pas d'arêtes bien définies.

Un diagramme de cristal tournant indique que le cristal est de bonne qualité. L'examen des diagrammes de Weissenberg des strates  $hk0$  et  $hkl$  indique l'absence d'éléments de symétrie dans la maille.

Les paramètres réciproques approximatifs conduisent à une maille élémentaire de volume égal à  $\approx 1300 \text{ \AA}^3$  ce qui indique l'existence de 4 groupements formulaires par maille (par comparaison avec  $Cs_3BiCl_6$  PI dont le volume est de  $1441 \text{ \AA}^3$  et dans lequel on compte 4 motifs par maille également).

##### II.4.2. ENREGISTREMENT DES INTENSITES

Les caractéristiques de l'enregistrement sont :

vitesse en  $\omega$  : 0,03 degré  $s^{-1}$

largeur en  $\omega$  : 1,2 degré

Les taches de référence sont : 2II; 320; 31I

contrôlées toutes les 120 mn.

L'exploration d'un demi espace réciproque limité par  $2^\circ \ll \theta \ll 25^\circ$  ;  $0 \ll h \ll 15$  ;  $-15 \ll k \ll 15$  ;  $-9 \ll l \ll 9$  permet d'enregistrer les intensités de 2178 réflexions dont 2132 significatives ( $I > 3\sigma(I)$ ).

Les paramètres de maille sont affinés à partir des angles  $\chi$ ,  $\theta$  et  $\varphi$  de 25 réflexions :

$$\begin{array}{lll} a = 13,405(8) \text{ \AA} & b = 12,874(3) \text{ \AA} & c = 7,799(5) \text{ \AA} \\ \alpha = 90,02(2)^\circ & \beta = 106,89(5)^\circ & \gamma = 98,83(1)^\circ \end{array}$$

Ces valeurs conduisent à un volume de maille  $V = 1271 \text{ \AA}^3$ . La maille ainsi définie a une orientation différente de celle observée au cours de l'étude photographique.

Ces paramètres sont proches de ceux de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  PI, ce qui permet d'envisager une isotypie entre les deux composés. Néanmoins, les différences sensibles entre leurs diagrammes de poudre nous ont incité à entreprendre une étude structurale complète.

#### II.4.3. DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Le groupe d'espace PI a été retenu par analogie avec  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  (PI). Le succès de la détermination structurale confirmera à posteriori ce choix.

La synthèse de Patterson révèle essentiellement trois maxima de coordonnées voisines de 0,0,0 ; 0,1/2,1/2 ; et 1/4,3/4,1/2. Le facteur de reliabilité est égal à 0,470 lorsque les coordonnées des bismuth déduits de ces valeurs sont affinées. Plusieurs synthèses de Fourier différence permettent de localiser le reste des atomes (2Cs, 4K et 12 Cl). L'affinement de l'ensemble des coordonnées de ces 21 atomes affectés de coefficients de température isotropes conduit à  $R = 0,168$ .

Après les corrections d'absorption effectuées selon la méthode décrite précédemment, le facteur de reliabilité diminue sensiblement lorsque l'agitation thermique est isotrope ( $R = 0,07$ ) ou anisotrope ( $R = 0,051$ ).

Une dernière synthèse de Fourier différence ne révèle plus aucun maximum significatif, les densités positives et négatives étant égales.

#### II.4.4. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Les coordonnées atomiques issues du dernier affinement sont rassemblées dans le tableau 8. Le tableau 9 présente les valeurs des coefficients d'agitation thermiques anisotropes.

Un calcul des distances interatomiques permet de déterminer l'environnement de chaque cation.

Les distances Bi-Cl varient de 2,725(5) à 2,662(5) Å (tableau 10) et confirment l'existence de 6 chlore autour de chaque bismuth. Les angles Cl-Bi-Cl varient de 87,09 à 94,78°. Les octaèdres  $\text{BiCl}_6$  sont déformés comme dans les structures précédentes.

Tableau 8  
Coordonnées fractionnaires

Atomes	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
Bi(1)	0	0	0	2,181
Cl(1)	0,0002(6)	-0,1939(4)	0,1401(7)	3,938
Cl(2)	-0,1559(6)	0,0303(5)	0,1370(10)	5,401
Cl(3)	0,1528(6)	0,0763(5)	0,3001(8)	4,985
Bi(2)	0	0,5	0,5	2,191
Cl(4)	-0,1536(5)	0,5300(5)	0,2049(7)	4,894
Cl(5)	-0,0014(5)	0,3059(4)	0,3592(7)	3,787
Cl(6)	0,1517(7)	0,5798(6)	0,3545(10)	6,466
Bi(3)	0,5000(1)	0,2500(1)	0,7785(1)	1,820
Cl(7)	0,3725(5)	0,3009(4)	0,9671(7)	3,775
Cl(8)	0,6286(5)	0,1987(4)	1,0938(6)	3,312
Cl(9)	0,6179(5)	0,4399(4)	0,8238(7)	3,732
Cl(10)	0,3814(5)	0,0594(4)	0,7061(7)	3,513
Cl(11)	0,6284(6)	0,1845(4)	0,6045(8)	4,117
Cl(12)	0,3707(5)	0,3148(4)	0,4766(6)	3,871
K(1)	0,1760(4)	0,6995(4)	0,0249(6)	3,803
K(2)	0,1874(4)	0,3578(4)	0,1533(6)	3,825
Cs(1)	0,3973(1)	0,0693(1)	0,2122(1)	3,584
Cs(2)	0,6025(1)	0,4307(1)	0,3150(1)	3,616
K(3)	0,8250(5)	0,8011(4)	0,3492(6)	4,096
K(4)	0,8136(5)	0,1417(4)	0,4657(6)	3,726

Tableau 9

Coefficients d'agitation thermique anisotropes ( $\times 10^4$ )

Atomes	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Bi(1)	29(1)	35(0)	106(1)	3(0)	16(1)	-3(0)
Cl(1)	91(8)	40(3)	175(11)	12(3)	57(6)	17(4)
Cl(2)	80(9)	83(5)	306(17)	-6(5)	106(9)	-53(7)
Cl(3)	63(8)	95(5)	174(12)	12(4)	-7(6)	-58(6)
Bi(2)	30(1)	35(0)	99(1)	3(0)	9(1)	14(0)
Cl(4)	63(8)	91(2)	156(11)	7(4)	-18(6)	54(6)
Cl(5)	75(7)	44(1)	155(10)	14(3)	19(6)	-2(4)
Cl(6)	105(10)	115(7)	268(17)	-16(6)	109(10)	56(8)
Bi(3)	30(0)	28(0)	79(1)	4(0)	14(0)	6(0)
Cl(7)	68(7)	65(4)	135(10)	13(4)	36(5)	-17(4)
Cl(8)	51(7)	59(4)	122(9)	10(3)	16(5)	30(4)
Cl(9)	56(7)	36(3)	193(11)	-8(3)	3(6)	-2(4)
Cl(10)	45(7)	37(3)	211(12)	-6(3)	18(6)	3(4)
Cl(11)	84(8)	51(4)	211(12)	2(4)	89(7)	-12(5)
Cl(12)	75(7)	52(3)	118(9)	1(3)	0(5)	17(4)
K(1)	43(6)	87(4)	129(9)	2(3)	23(5)	6(4)
K(2)	60(6)	73(4)	123(8)	9(3)	20(5)	14(4)
Cs(1)	52(1)	52(1)	189(3)	11(0)	32(1)	31(1)
Cs(2)	53(1)	51(1)	173(2)	9(0)	16(1)	-14(1)
K(3)	52(6)	89(4)	131(9)	-1(3)	23(5)	-1(4)
K(4)	53(6)	76(4)	145(9)	13(3)	38(5)	2(4)

Les distances Cs-Cl varient de 4,115(5) à 3,508(6) Å, (tableau 11). La plus courte distance Cs-Bi est égale à 4,521(1) Å. Cette distance était égale à 4,30 Å dans  $Cs_3BiCl_6$  PI. Les césium Cs(1) et Cs(2) sont environnés chacun de 11 chlore.

Les distances K-Cl varient de 3,80(8) à 3,069(9) Å. La plus courte distance K-Bi est égale à 4,125(6) Å. Chaque atome de potassium est entouré de huit atomes de chlore.

Tableau 10

Environnement des Bi. Distances (Å) et angles (°)

Bi(1)-Cl(2)	2,685(9)	Bi(2)-Cl(4)	2,678(5)
Bi(1)-Cl(2')	2,685(9)	Bi(2)-Cl(4')	2,678(5)
Bi(1)-Cl(3)	2,688(5)	Bi(2)-Cl(6)	2,679(9)
Bi(1)-Cl(3')	2,688(5)	Bi(2)-Cl(6')	2,679(9)
Bi(1)-Cl(1)	2,725(5)	Bi(2)-Cl(5)	2,724(5)
Bi(1)-Cl(1')	2,725(5)	Bi(2)-Cl(5')	2,724(5)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(3)	88,09(3)	Cl(4)-Bi(2)-Cl(5)	88,89(3)
Cl(1)-Bi(1)-Cl(2)	89,60(4)	Cl(5)-Bi(2)-Cl(6)	89,49(5)
Cl(2)-Bi(1)-Cl(3)	93,32(4)	Cl(4)-Bi(2)-Cl(6)	92,34(4)
Bi(3)-Cl(9)	2,662(5)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(9)	88,55(3)
Bi(3)-Cl(10)	2,675(5)	Cl(9)-Bi(3)-Cl(12)	88,62(3)
Bi(3)-Cl(7)	2,705(4)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(11)	89,71(3)
Bi(3)-Cl(11)	2,705(8)	Cl(7)-Bi(3)-Cl(11)	89,94(3)
Bi(3)-Cl(12)	2,705(7)	Cl(11)-Bi(3)-Cl(12)	93,43(4)
Bi(3)-Cl(8)	2,709(8)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(10)	94,75(4)
Cl(7)-Bi(3)-Cl(8)	87,09(3)	Cl(7)-Bi(3)-Cl(9)	94,78(3)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(12)	88,25(3)	Cl(7)-Bi(3)-Cl(11)	175,35(2)
Cl(10)-Bi(3)-Cl(11)	88,43(3)	Cl(9)-Bi(3)-Cl(10)	175,49(9)
Cl(7)-Bi(3)-Cl(10)	88,47(3)	Cl(8)-Bi(3)-Cl(12)	175,71(7)
Cl(9)-Bi(3)-Cl(11)	88,51(4)		

Tableau 11  
Distances Cs-Cl (Å)

Cs(1)-Cl(10)	2/101	3,514(6)	Cs(2)-Cl(9)	2/111	3,510(6)
Cl(7)	1/00I	3,550(5)	Cl(8)	1/00I	3,562(5)
Cl(3)	1/000	3,556(8)	Cl(6)	2/111	3,566(7)
Cl(11)	2/101	3,577(5)	Cl(12)	2/111	3,578(5)
Cl(2)	2/000	3,626(6)	Cl(7)	1/00I	3,636(5)
Cl(8)	1/00I	3,647(6)	Cl(4)	1/100	3,663(6)
Cl(11)	1/000	3,773(5)	Cl(12)	1/000	3,785(5)
Cl(10)	1/00I	3,890(5)	Cl(11)	1/000	3,893(5)
Cl(12)	1/000	3,891(5)	Cl(9)	1/00I	3,898(6)
Cl(10)	1/000	3,922(6)	Cl(9)	1/000	3,913(5)
Cl(8)	2/101	4,107(5)	Cl(7)	2/111	4,118(5)

Tableau 12  
Distances K-Cl (Å)

K(1)-Cl(6)	1/000	3,070(9)	K(2)-Cl(12)	1/000	3,086(6)
Cl(8)	2/111	3,130(8)	Cl(4)	1/000	3,093(7)
Cl(5)	2/010	3,214(6)	Cl(1)	2/000	3,321(6)
Cl(1)	1/010	3,235(10)	Cl(9)	2/111	3,357(7)
Cl(4)	2/010	3,382(8)	Cl(5)	1/000	3,358(9)
Cl(11)	2/111	3,443(6)	Cl(7)	1/00I	3,383(9)
Cl(9)	2/111	3,447(8)	Cl(6)	1/000	3,424(10)
Cl(2)	2/010	3,724(8)	Cl(3)	1/000	3,801(8)
K(3)-Cl(3)	2/111	3,073(8)	K(4)-Cl(2)	2/100	3,096(10)
Cl(7)	2/111	3,156(6)	Cl(11)	1/000	3,102(11)
Cl(1)	1/110	3,217(10)	Cl(5)	1/100	3,300(8)
Cl(5)	2/111	3,246(7)	Cl(1)	2/101	3,340(6)
Cl(2)	1/110	3,395(8)	Cl(10)	2/101	3,350(7)
Cl(12)	2/111	3,439(9)	Cl(3)	2/101	3,368(8)
Cl(10)	2/111	3,451(9)	Cl(8)	2/00I	3,388(6)
Cl(4)	1/100	3,744(8)	Cl(6)	2/111	3,759(9)

Les distances Bi(1)-Bi(2) ; Bi(1)-Bi(3) ; Bi(2)-Bi(3) valent respectivement 7,525 ; 7,866 et 7,626 Å. Ces distances varient de 8,26 à 7,74 Å dans  $Cs_3BiCl_6$ .

Une vue de la maille cristalline de  $CsK_2BiCl_6$  est représentée sur la figure II.4.1. Cette vue confirme l'isotypie entre  $Cs_3BiCl_6$  PI et  $CsK_2BiCl_6$  PI. Cette isotypie n'apparaît pas du tout lors de la comparaison des clichés de poudre de ces deux composés. Nous avons également comparé les 2 diagrammes de Debye et Scherrer reconstruits à partir des intensités mesurées au diffractomètre automatique et du calcul des  $4\theta$  correspondants, mais la ressemblance entre les deux composés n'est pas évidente (fig II.4.2.). Ce qui prouve la difficulté d'interpréter des clichés de poudre lorsque l'on a affaire à des phases de basse symétrie.

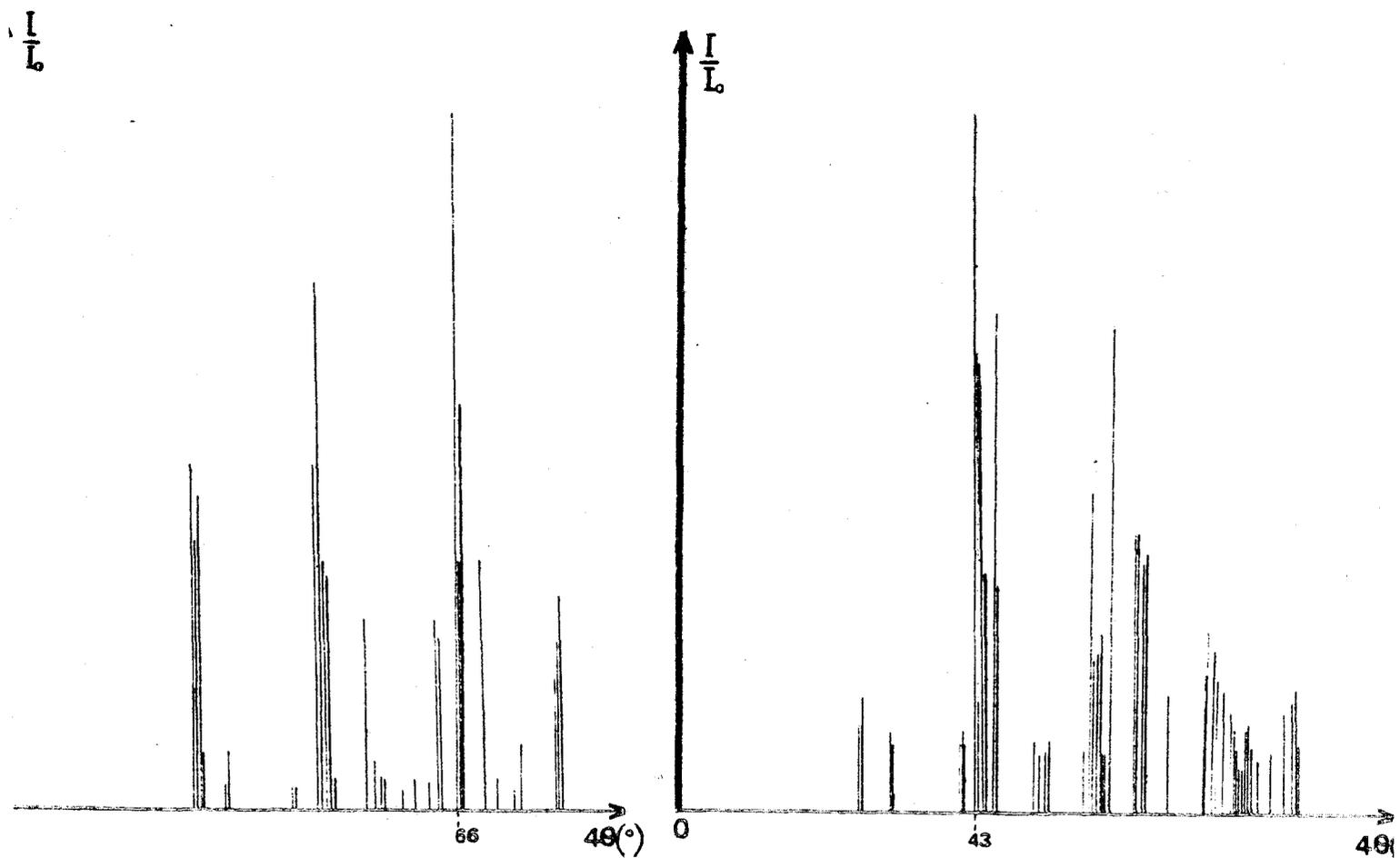


Diagramme de Debye et Scherrer de  $CsK_2BiCl_6$

Diagramme de Debye et Scherrer de  $Cs_3BiCl_6$

Figure II.4.2.

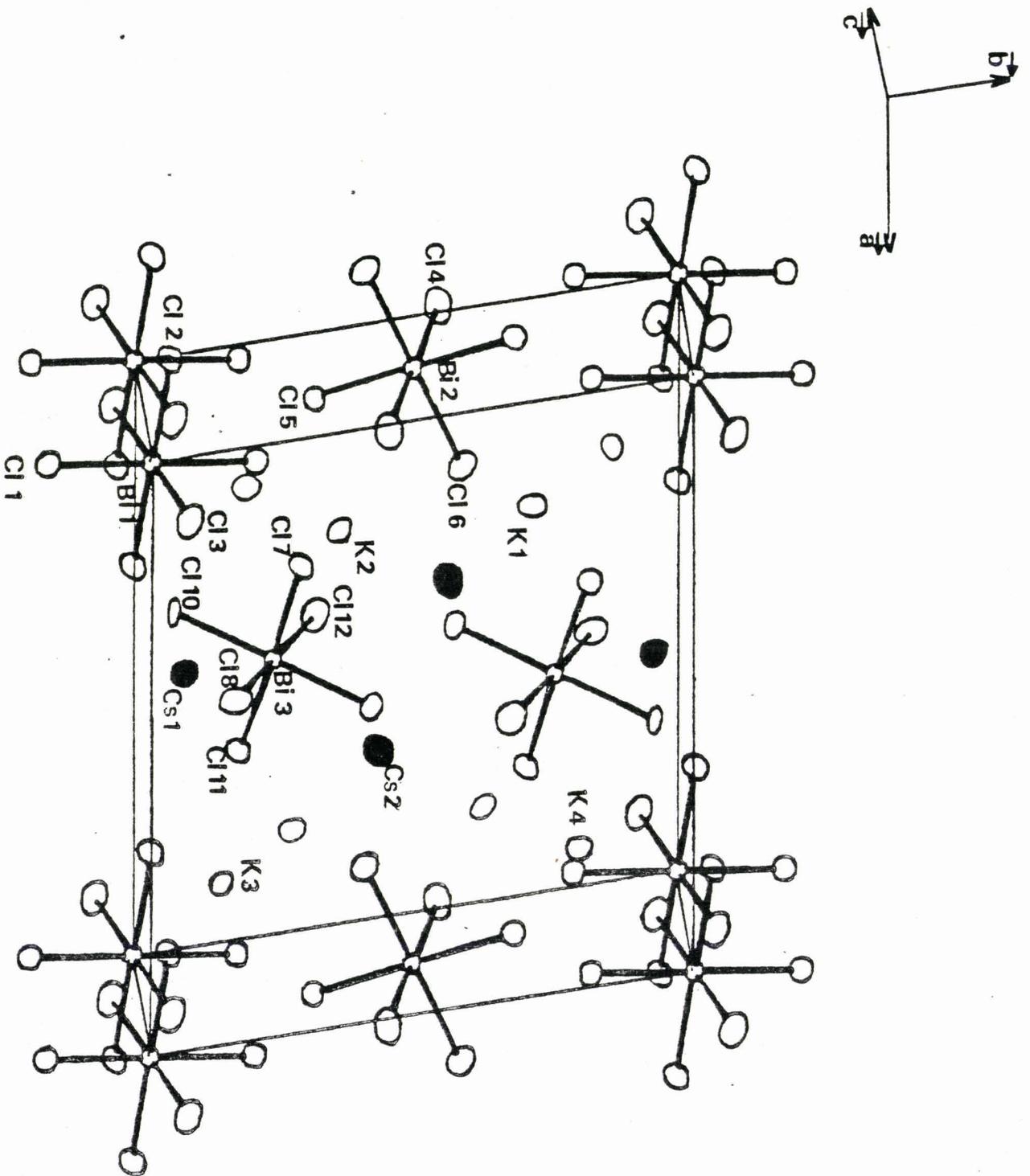


Figure II.4.1.  
Maille cristalline de  $\text{CsK}_2\text{BiCl}_6$  P1

Cette différence entre les deux clichés de poudre provient certainement de la différence entre les facteurs de diffusion des deux cations  $\text{Cs}^+$  et  $\text{K}^+$  qui modifie considérablement l'intensité des raies.

Il est cependant important de noter que les deux types de cations sont dans des sites bien distincts. En effet, les valeurs des facteurs d'agitation thermique isotropes de chacun de ces cations s'affinent correctement et prennent des valeurs tout à fait acceptables (entre  $3,5 \text{ \AA}^2$  et  $4 \text{ \AA}^2$ ). Ce fait implique l'absence d'une distribution statistique de ces atomes sur les différents sites qui ont été mis en évidence.

#### II.4.5. DISCUSSION

A l'issue des déterminations structurales des phases I, II et II' et en relation avec le diagramme établi au chapitre précédent, quelques commentaires s'imposent

- Ces phases sont tricliniques  $\text{P}\bar{1}$  à température ambiante et deviennent cubiques  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  à haute température. C'est à dire que l'on passe du groupe de Laue centrosymétrique de symétrie minimale (I) à celui de symétrie maximale ( $\text{m}\bar{3}\text{m}$ ). En raison des nombreuses possibilités, il est impossible de se prononcer sur les évolutions de la symétrie au cours des transformations intermédiaires.

- Il est remarquable de constater que, partant de la phase cubique  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$ , la substitution de  $\text{K}^+$  par  $\text{Cs}^+$  ( $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$ ) ou de  $\text{Cs}^+$  par  $\text{K}^+$  ( $\text{CsK}_2\text{BiCl}_6$ ) conduise au même type de déformation. L'isotypie des phases I (sans surstructure) et II' semble traduire une symétrie dans le diagramme, rompue par l'existence du composé défini  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$ .

- Il est vraisemblable que la transition  $T_1$  associée à la transformation phase I  $\longrightarrow$  phase II soit due à la disparition de la surstructure observée sur films mais dont l'intensité des réflexions n'a pu être mesurée en raison de leur faiblesse. L'absence de phénomène thermique décelable par les mesures calorimétriques les plus sensibles est en faveur de cette hypothèse. La structure "moyenne" de la phase I serait donc en fait celle de la phase II. L'existence de cette surstructure serait également responsable des phénomènes diélectriques associés à cette transition  $T_1$ .

- Les renseignements structuraux même partiels obtenus sur des phases de type II indiquent que les phénomènes sont plus complexes

puisque l'on obtient des mailles à 5 voire à 25 motifs. Des phénomènes similaires ont été observés dans des composés fluorés (32).

- L'existence de deux variétés structurales pour  $Cs_3BiCl_6$  ( $P\bar{1}$  et  $Pnma$ ) nous a fait poser la question de l'existence éventuelle de cette phase orthorhombique (phase IV) dans le diagramme (phase III ?). Le diagramme d'ATD de la phase IV est en effet similaire à celui de la phase triclinique (transitions  $T_2$  et  $T_3$ ) mais la transition  $T_1$  n'a pu être observée par mesures diélectriques. Enfin, le diagramme de poudre d'un échantillon polycristallin de phase IV recuit quelques heures à  $T \approx T_2 - 20^\circ C$  et trempé à l'air indique la présence de la phase I.

Par contre, il faut signaler que, lors d'une expérience de préparation de monocristaux de  $Cs_3BiCl_6$  par refroidissement lent à partir de la fusion, nous avons isolé quelques monocristaux de la phase I (dont celui ayant servi à la détermination structurale) alors que le spectre de poudre d'un prélèvement effectué dans cette même préparation s'est avéré être celui de la phase IV. Mais ce phénomène ne s'est produit qu'une seule fois sur plusieurs dizaines d'expériences. En l'absence de preuves expérimentales supplémentaires, l'existence de cette phase orthorhombique dans le diagramme reste donc posée et dans le doute nous gardons l'appellation phase IV.

Des déterminations structurales supplémentaires sont encore nécessaires pour interpréter les phénomènes physiques ayant permis l'établissement du diagramme. En particulier, l'étude par diffraction X sur monocristal à haute température de la phase III (ou III') est envisagée, ce qui nous permettrait d'élucider les mécanismes des transitions.

### Chapitre III

FILIATION STRUCTURALE DES PHASES DU DIAGRAMME ET GENERALISATION

### III.1. COMPARAISON DES PHASES I (II') ET IV AVEC LA PHASE CUBIQUE $Fm\bar{3}m$

A l'issue des études structurales dont nous venons de décrire les résultats, deux observations que nous avons déjà mentionnées ont retenu notre attention :

- d'une part l'existence à haute température d'une phase de symétrie  $Fm\bar{3}m$  couvrant tout le domaine de composition dans le système  $Cs_3BiCl_6-K_3BiCl_6$  et vers laquelle évoluent toutes les structures des phases isolées à température plus basse ; les transitions qui matérialisent cette évolution sont parfois difficilement décelables par les techniques utilisées, ce qui implique l'absence de profonds bouleversements structuraux.

- d'autre part l'existence de la phase IV de symétrie  $Pnma$ , isolée par cristallisation à partir d'une solution aqueuse et que nous n'avons pas rencontrée au cours de l'étude du système par fusion et cristallisation. C'est sans doute une variété métastable d'une des phases du diagramme, comme l'indique la transformation en structure  $PI$  qu'elle subit au cours d'un recuit.

Ces observations nous ont incité à rechercher le lien pouvant exister entre les structures des différentes phases. Cette recherche a été effectuée par l'examen des représentations bidimensionnelles réalisées grâce à l'emploi du programme ORTEP. De nombreuses représentations vues sous des angles différents ont été nécessaires, en particulier dans le cas des structures de symétrie triclinique puisque dans ce cas le choix de la maille est purement arbitraire et conventionnel.

Notre travail a été facilité par l'utilisation de diagrammes où n'interviennent que les octaèdres  $BiCl_6$  : ce sont des entités de haute symétrie, suffisamment volumineuses pour qu'il soit raisonnable d'envisager comme déterminante leur contribution à l'arrangement structural.

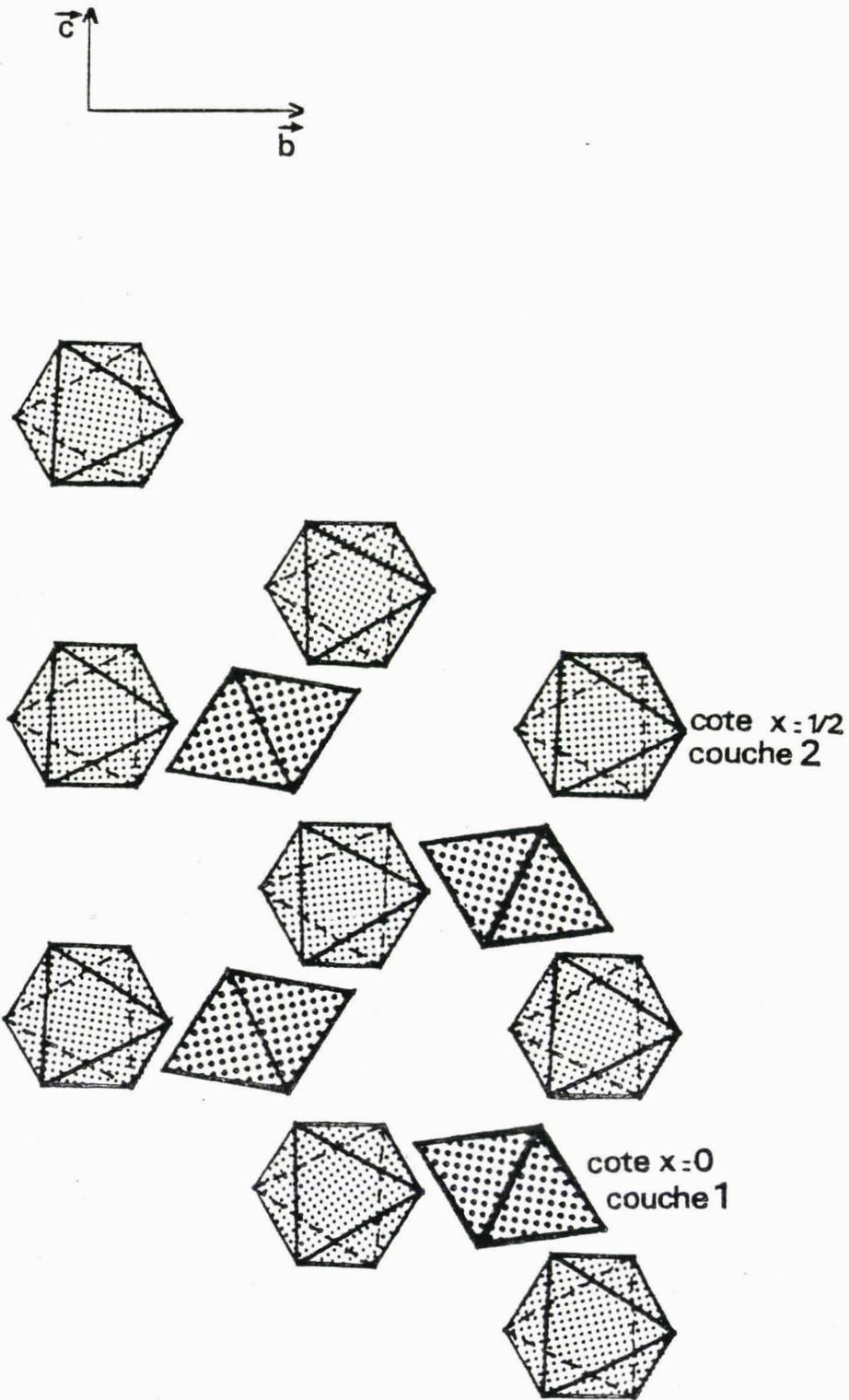


Figure III.1.1.

Projection de  $Cs_3BiCl_6$  PI dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$

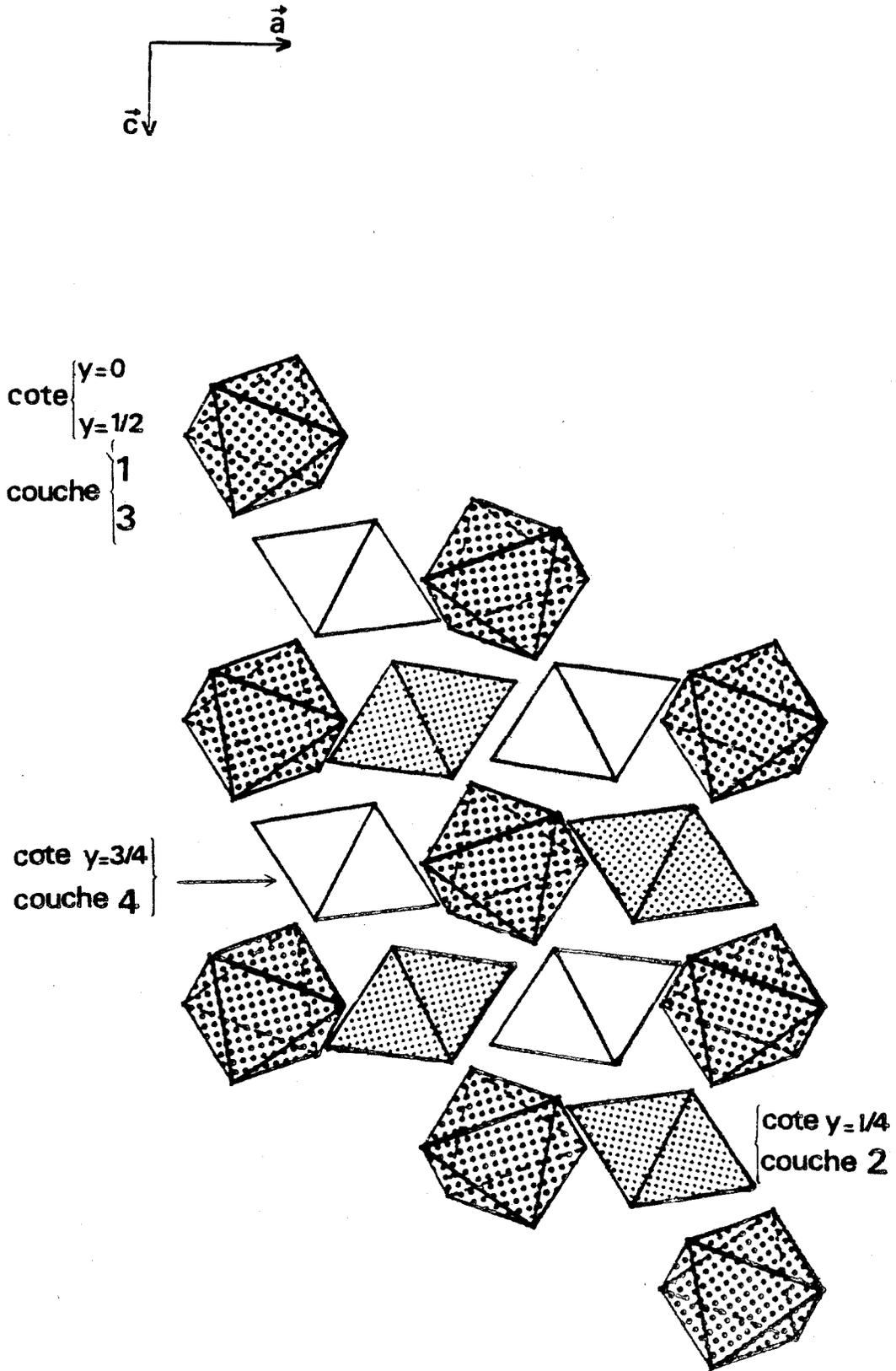


Figure III.1.2.

Projection de  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  Pnma dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$

Considérons d'abord les phases I (ou II') triclinique et IV orthorhombique. Les figures III.1.1. et III.1.2. représentent leurs projections selon la normale au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  et suivant l'axe  $\vec{b}$  respectivement.

Nous constatons que, vues suivant ces directions, les structures apparaissent sous l'aspect d'un empilement de type compact de couches d'octaèdres.

Avant d'aller plus loin dans le détail de la comparaison, il est intéressant de noter que la phase cubique  $Fm\bar{3}m$  de haute température peut être décrite, comme toutes les structures de ce type, sous l'aspect d'un empilement compact de couches d'octaèdres.

Pour des raisons de simplicité, nous allons d'abord examiner cette structure avant de revenir sur le cas plus complexe des phases I et IV.

### III.1.1. PHASE CUBIQUE PROTOTYPE $Fm\bar{3}m$ DE $Cs_2KBiCl_6$

Cette structure peut être considérée de plusieurs manières :

- Comme une pérovskite cubique ordonnée 1/1 (Fig.III.1.3.) avec un ordre entre les cations  $K^+$  et  $Bi^{3+}$  entourés octaédriquement par des anions  $Cl^-$ . Les positions de ces cations ordonnés sont semblables à celles des cations et des anions dans la structure type NaCl. Les cations  $Cs^+$  occupent les centres des cubes d'arêtes  $a/2$  et sont environnés tétraédriquement par 4 octaèdres  $BiCl_6$ , présentant chacun une face soit un environnement immédiat de 12 atomes de chlore.

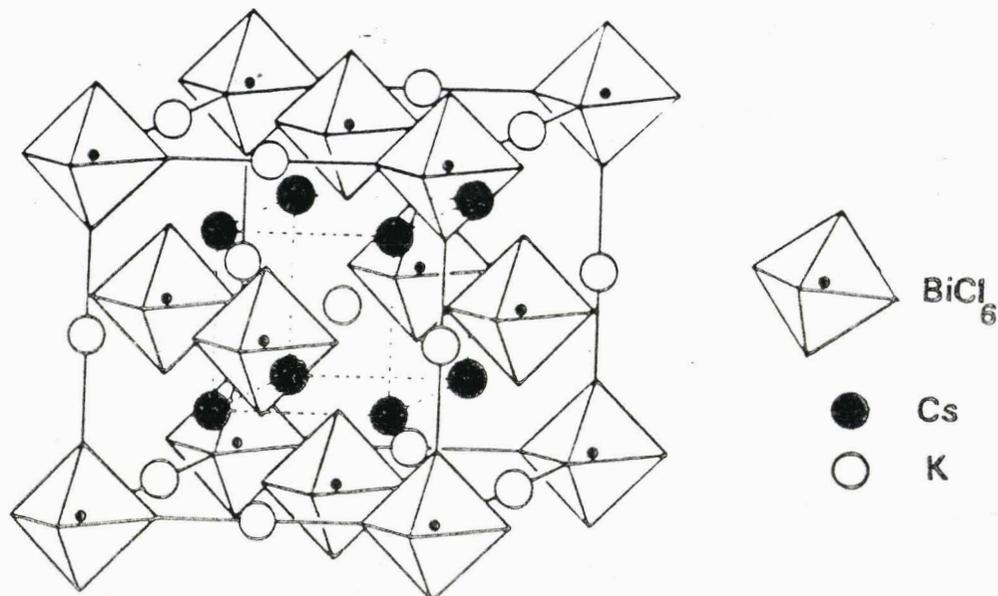


Figure III.1.3.

Maille cubique  $Fm\bar{3}m$  de  $Cs_2KBiCl_6$

- Comme une structure en couches  $\text{CsCl}_3$  (Fig.III.1.4.a.) (les ions  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$  étant sensiblement de même taille), empilées de façon compacte suivant la séquence ABCABC caractéristique des symétries cubiques F, (la direction d'empilement est  $[111]$ ) de manière à ce qu'il n'y ait pas de césium adjacent. Les chlore forment alors des sites octaédriques entre les couches, tous occupés de façon régulière par les cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{K}^+$  de façon à ce que les couches de  $\text{Bi}^{3+}$  alternent avec les couches de  $\text{K}^+$ . Les douze atomes de chlore entourant le césium sont situés dans trois couches adjacentes : six dans la couche centrale et trois de part et d'autre.

- Enfin, en ne prenant en compte que les octaèdres  $\text{BiCl}_6$  on obtient la figure III.1.4.b. : tous les octaèdres sont vus suivant un axe ternaire ; dans une même couche, ces octaèdres sont disposés en "pavage hexagonal" ; 6 couches  $\text{CsCl}_3$  permettent d'obtenir 3 couches d'octaèdres en séquence ABC. Deux couches consécutives d'octaèdres définissent :

\* des sites octaédriques occupés par les cations  $\text{K}^+$  (avec 6 Cl proches voisins appartenant à 6 octaèdres différents).

\* des sites tétraédriques occupés par les cations  $\text{Cs}^+$  avec 4x3 Cl proches voisins (figure III.1.4.c.).

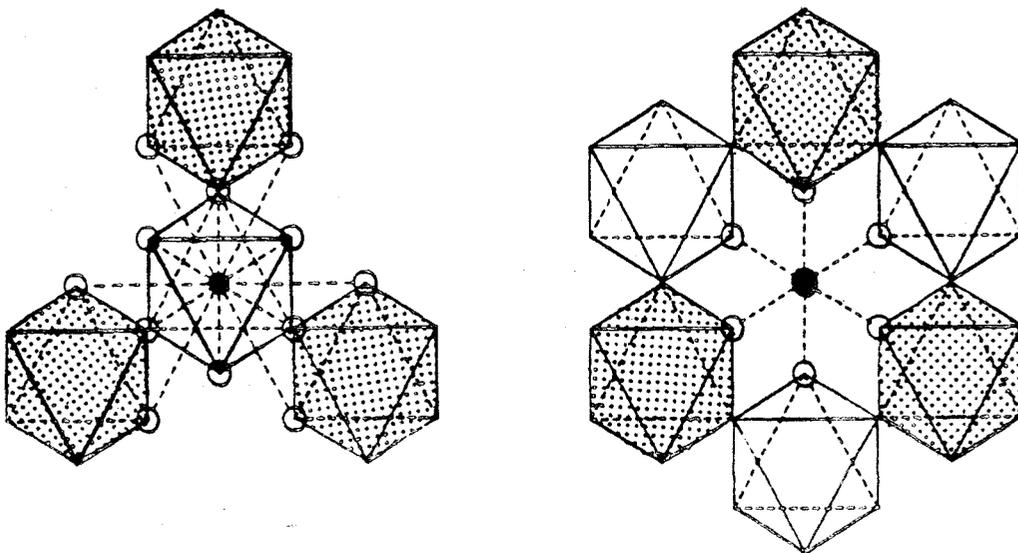


Figure III.1.4.c.

Environnement des cations alcalins dans  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$

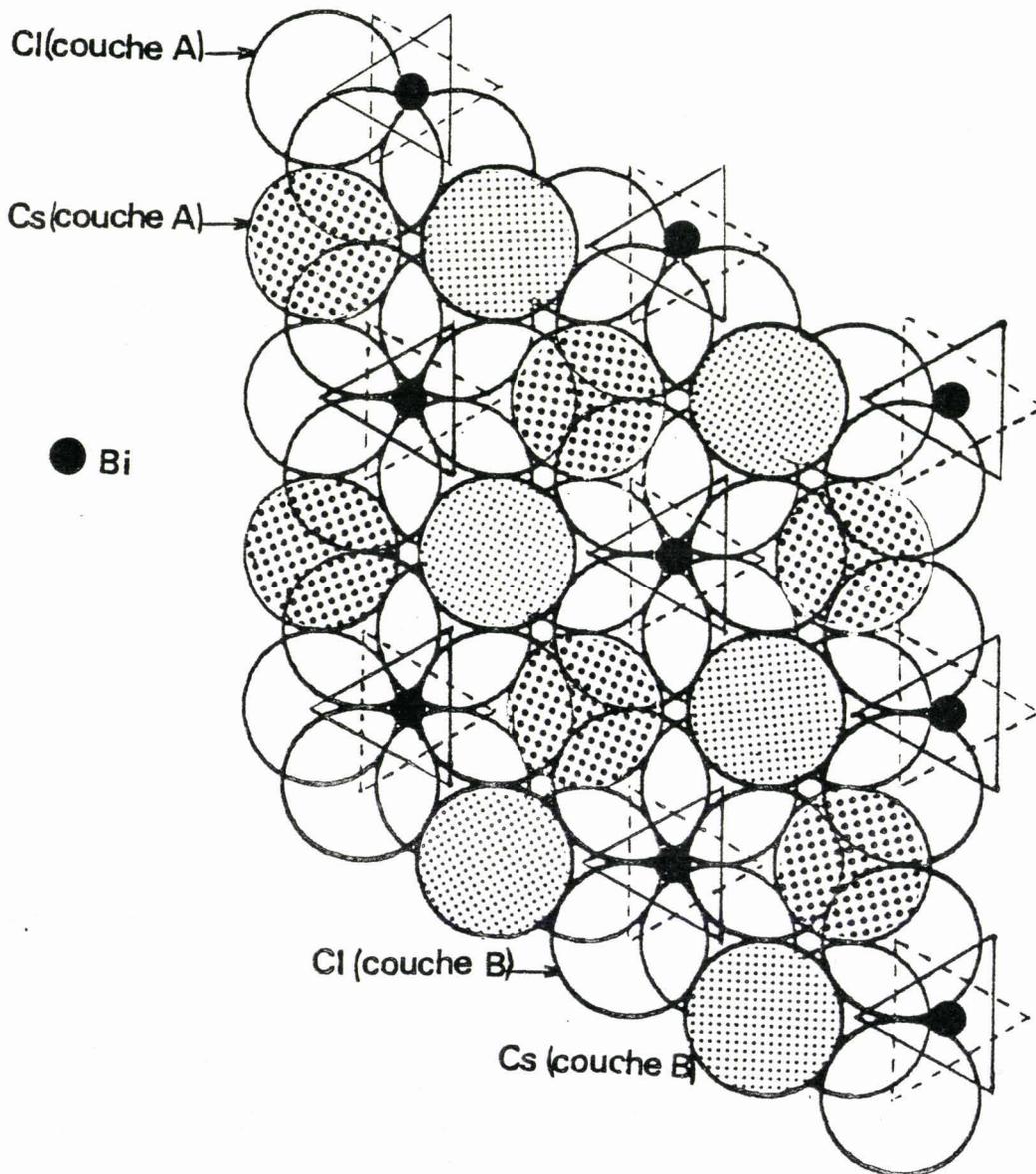


Figure III.1.4.a.

Empilement compact de couches  $\text{CsCl}_3$  dans  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$

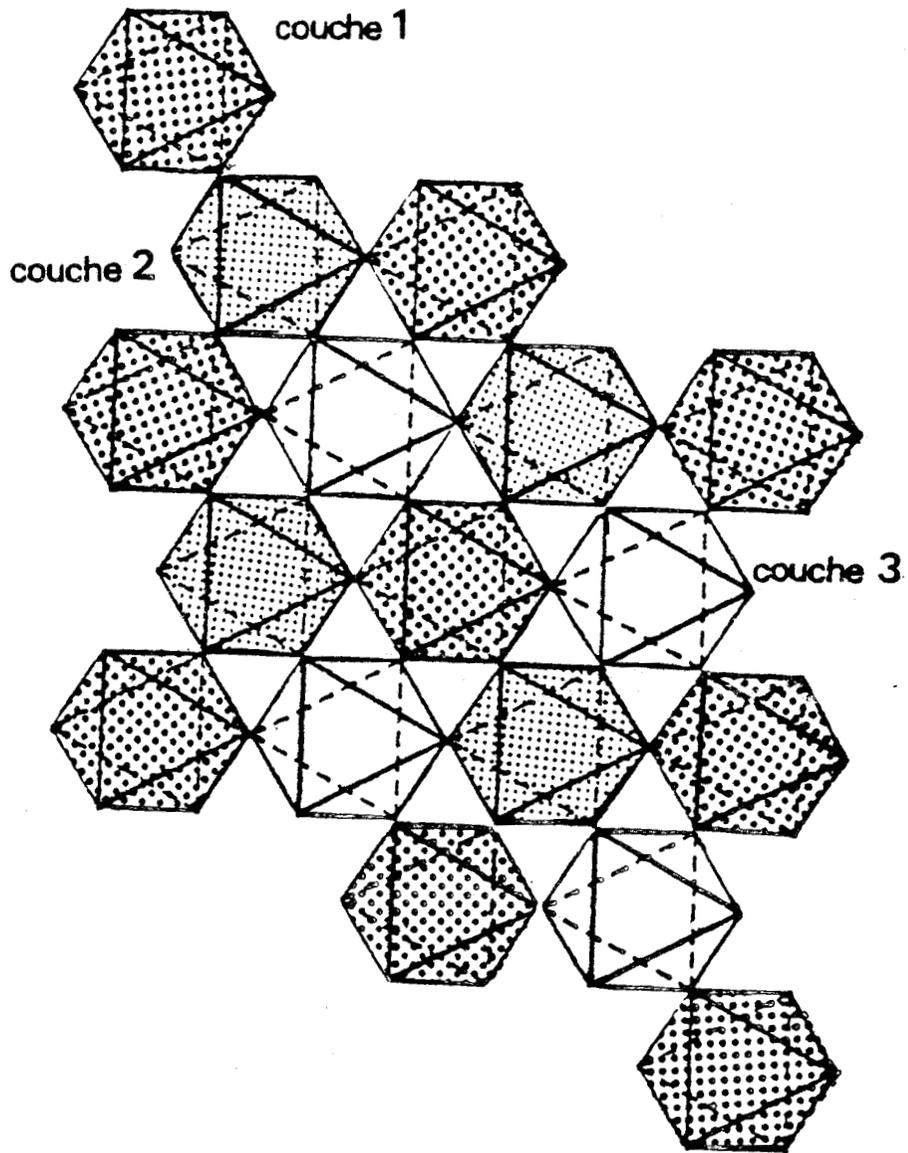


Figure III.1.4.b.  
Projection de  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$  suivant la direction  $[111]$

### III.1.2. STRUCTURES EN COUCHES DES PHASES I (OU II') ET IV

Il est également possible de les décrire comme le résultat de l'empilement de couches d'octaèdres  $\text{BiCl}_6$  qui, cette fois, ne possèdent pas tous la même orientation comme dans le cas de la variété  $Fm\bar{3}m$ .

Essentiellement, deux types d'orientations sont rencontrées:

- celle qui prévaut dans la phase cubique : des octaèdres vus suivant un axe ternaire (désignés dans la suite par la notation 03) qui constituent les couches représentées sur les figures III.1.5. a et b.

- celle qui résulte d'une rotation des octaèdres précédents de  $45^\circ$  autour d'un axe d'ordre 4, octaèdres (désignés par 02) qui possèdent donc un axe d'ordre 2 le long de la direction de projection, et constituent les couches du type de celle représentée sur la figure III.1.6.a. et b.

On remarque qu'en réalité les couches 02 contiennent deux types d'octaèdres qui résultent d'une rotation de  $45^\circ$  autour de deux des trois axes d'ordre 4 de l'octaèdre (figure III.1.7.). L'absence systématique d'octaèdres résultant d'une rotation autour de la troisième direction n'a pas été expliquée ; on peut émettre l'hypothèse d'un empêchement stérique.

En ce qui concerne les couches 03, malgré une similitude apparente, un examen plus poussé permet de constater qu'en réalité, elles sont constituées d'octaèdres de même orientation dans le cas de la phase I (figure III.1.5.a.) et d'octaèdres présentant deux orientations légèrement différentes dans le cas de la phase IV (figure III.1.5.b.).

A partir des couches 02 et 03, il est possible de reconstituer les structures des phases que nous avons étudiées en réalisant des empilements selon les procédés utilisés pour décrire les structures d'ions monoatomiques. C'est ainsi que la phase IV orthorhombique sera décrite par une séquence de quatre couches alternées 02 et 03 (figure III.1.2.).

La description de la structure de la phase I selon ce mode de représentation est un peu plus délicate en raison de la symétrie peu élevée. Néanmoins, il apparaît à l'examen de la figure III.1.8. où nous n'avons représenté que les couches 02, c'est à dire une couche sur deux, pour des raisons de clarté, qu'il faut six périodes dans la direction  $\vec{a}$  de la maille triclinique pour observer une superposi-

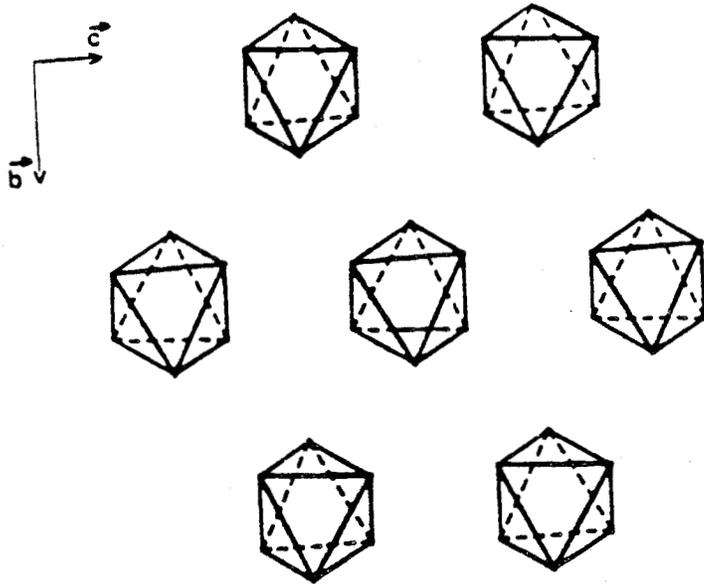


Figure III.1.5.a.

Couche d'octaèdres O3 dans  $Cs_3BiCl_6$  PI

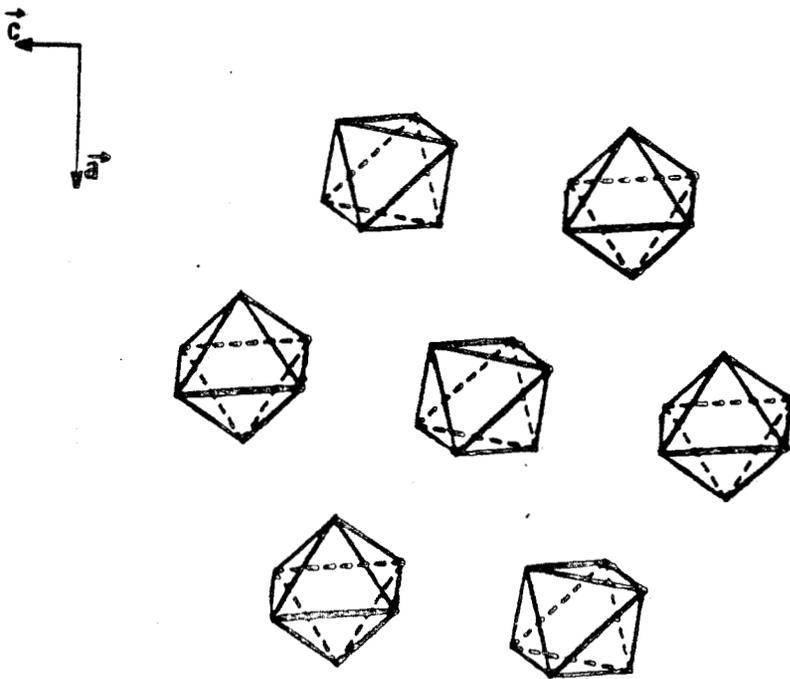


Figure III.1.5.b.

Couche d'octaèdres O3 dans  $Cs_3BiCl_6$  Pnma

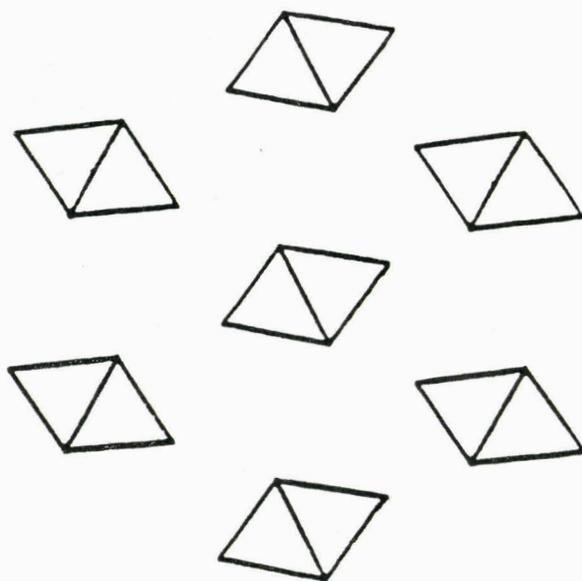
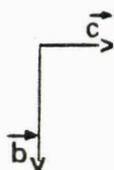


Figure III.1.6.a.  
Couche d'octaèdres O2 dans  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  PI

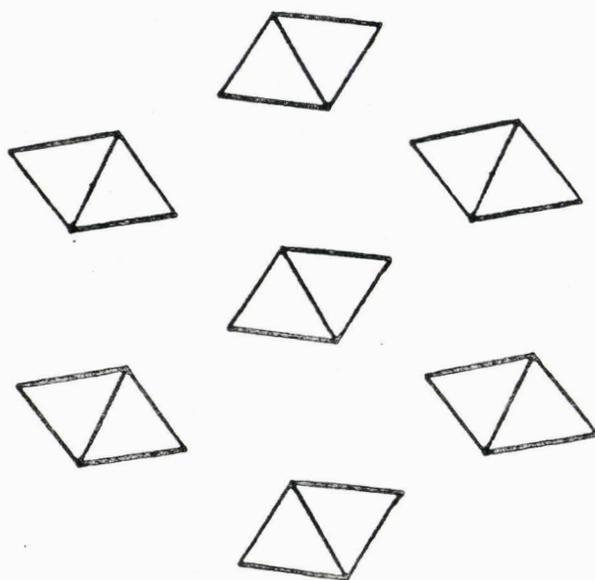
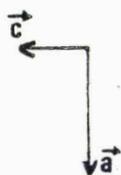
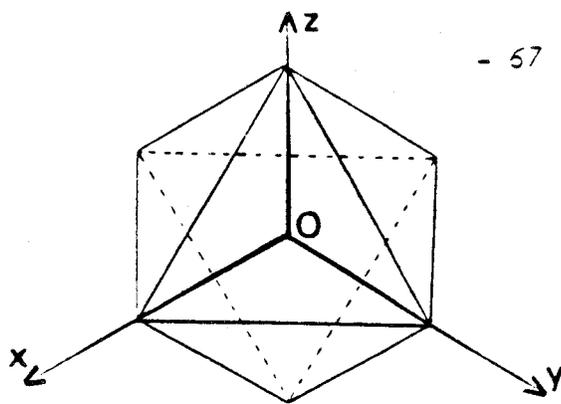
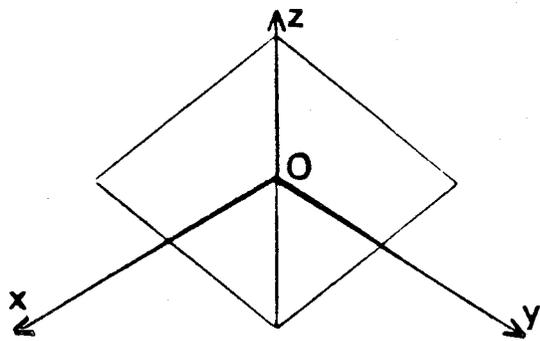


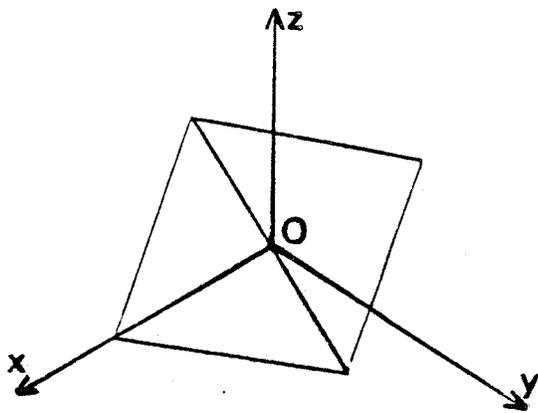
Figure III.1.6.b.  
Couche d'octaèdres O2 dans  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$  Pnma



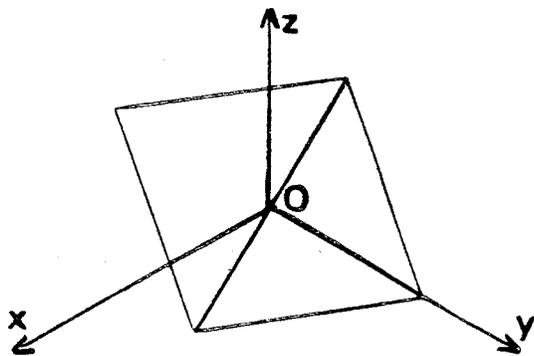
Octaèdre  $\text{BiCl}_6$  situé à l'origine dans  $\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$  vu suivant la direction  $[1\ 1\ 1]$



Même octaèdre vu suivant la même direction  $[1\ 1\ 1]$  après rotation de  $45^\circ$  autour de  $Oz$



Après rotation de  $45^\circ$  autour de  $Ox$



Après rotation de  $45^\circ$  autour de  $Oy$

Figure III.1.7.

Rotation d'un octaèdre  $\text{BiCl}_6$  de  $45^\circ$  autour d'un des trois axes  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$

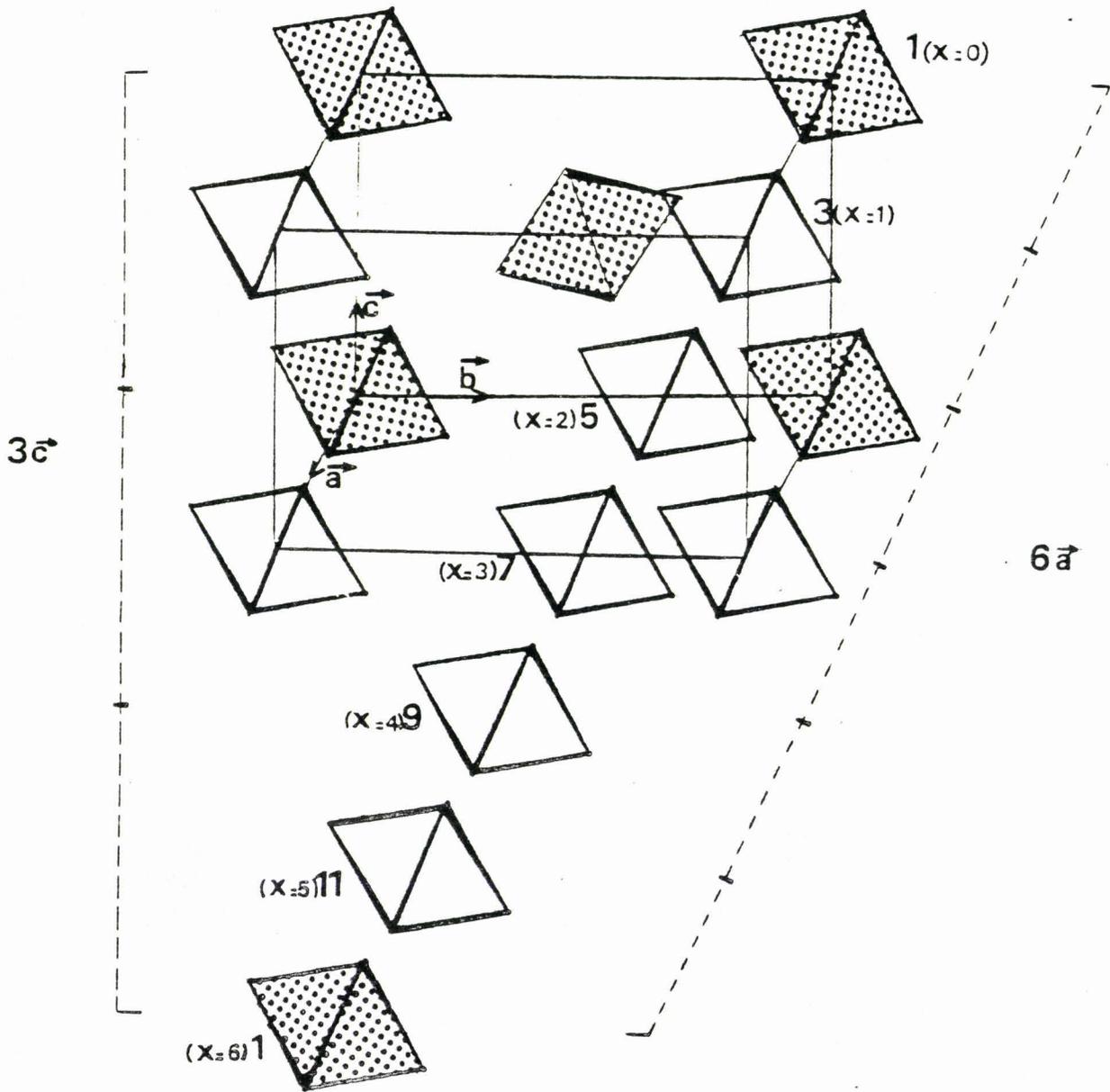
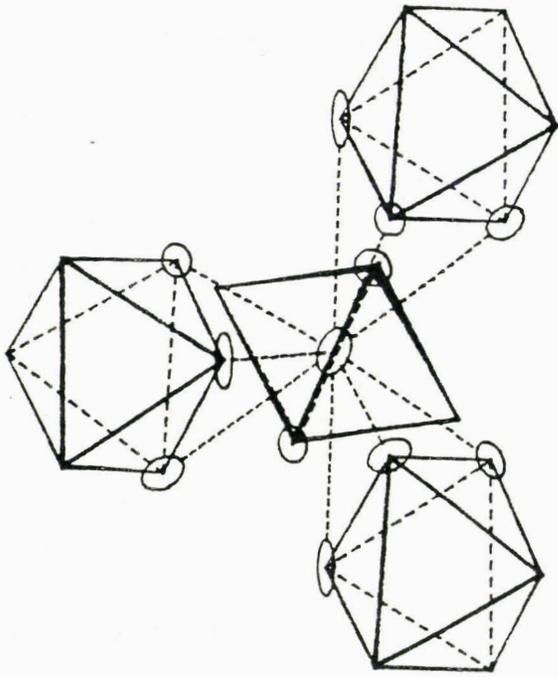


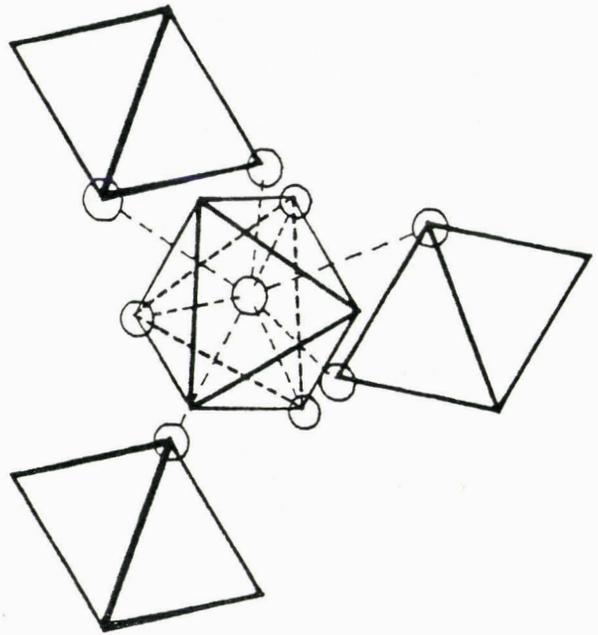
Figure III.1.8.

Maille pseudoorthorhombique de  $Cs_3BiCl_5$  PI

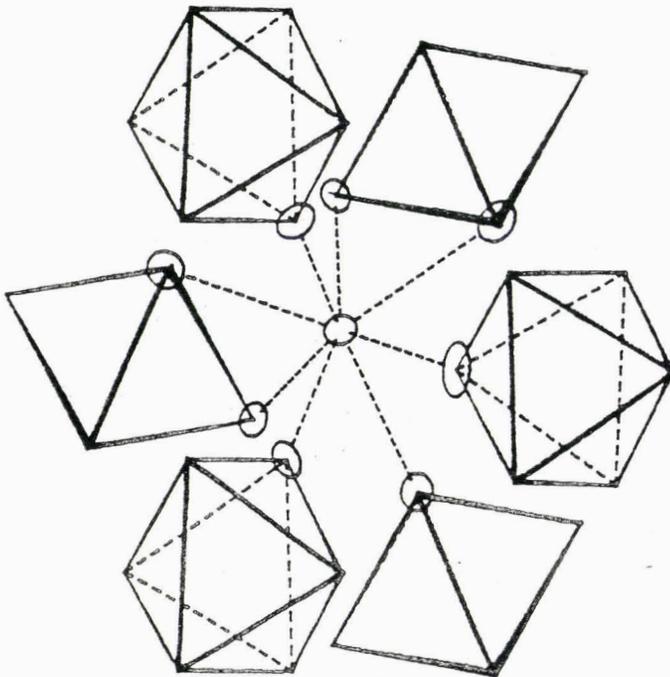




Environnement tétraédrique  
de Cs(3) et de Cs(4)  
(trois 03, un 02)



Environnement tétraédrique  
de Cs(2) et de Cs(6)  
(trois 02, un 03)



Environnement octaédrique de Cs(5) et de Cs(3)  
(trois 03, trois 02)

Figure III.1.9.  
Environnement des cations alcalins dans  $\text{Cs}_5\text{BiCl}_6\text{PI}$

La disposition en couches permet également d'expliciter les problèmes complexes rencontrés au sujet des phases de compositions intermédiaires entre  $Cs_2KBiCl_6$  et  $Cs_3BiCl_6$  (phase II). Nous avons indiqué (chapitre II) que les taches de diffraction les plus intenses permettaient d'obtenir une maille cristalline triclinique pseudorhomboédrique déduite de la maille cubique F. On garde donc une direction privilégiée qui est l'axe du "rhomboèdre" : la direction d'empilement des couches d'octaèdres. Les surstructures observées sur film ou au diffractomètre peuvent provenir :

- de l'existence d'un ordre dans la disposition des cations  $Cs^+$  et  $K^+$  en sites octaédriques, en gardant des couches homogènes O2 et O3 (hypothèse a).

- de l'existence d'un ordre dans des couches mixtes contenant à la fois des O2 et des O3 (hypothèse b).

Ceci donne donc un choix infini de combinaisons possibles et à la limite il n'est pas certain que des préparations effectuées dans les mêmes conditions expérimentales à partir d'une même composition initiale conduisent à la même structure ...

Il doit en être de même pour les compositions plus riches en K que  $Cs_2KBiCl_6$ , à l'exception de  $CsK_2BiCl_6$  dans lequel les proportions particulières en cations favorisent l'ordre observé (hypothèse a).

Pour résumer et comparer facilement toutes ces structures, nous avons reporté dans les figures III.1.1., 2., 4.a., les projections dans le plan des couches d'octaèdres et les élévations correspondantes des phases I (II') IV et prototype  $Fm\bar{3}m$  (figures III.1.10-13.), représentations classiques des mailles "hexagonales". Pour plus de clarté, nous avons représenté les 12 couches d'octaèdres  $BiCl_6$  de  $Cs_3BiCl_6$ PI (et donc de  $CsK_2BiCl_6$ PI) sur la figure III.1.10. Les figures III.1.11.a. et III.1.11.b. représentent, en élévation, les trois premières couches d'octaèdres  $BiCl_6$  dans  $CsK_2BiCl_6$  et  $Cs_3BiCl_6$  ainsi que la disposition relative des cations alcalins. A titre indicatif sont précisés ci-dessous les paramètres de ces pseudomailles (tableau 13).

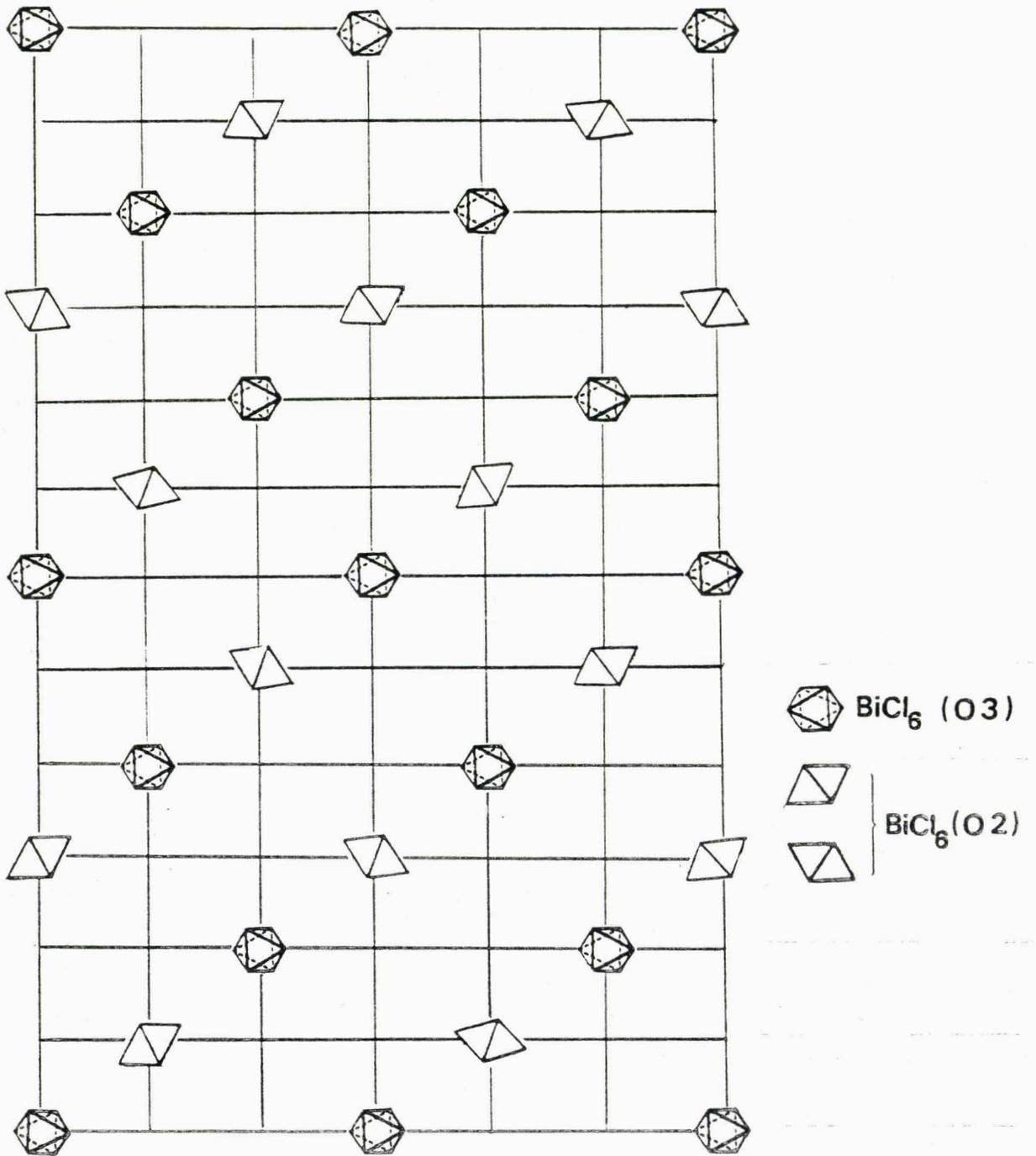


Figure III.1.10.

$Cs_3BiCl_6$  PI en élévation : 12 couches d'octaèdres  $BiCl_6$

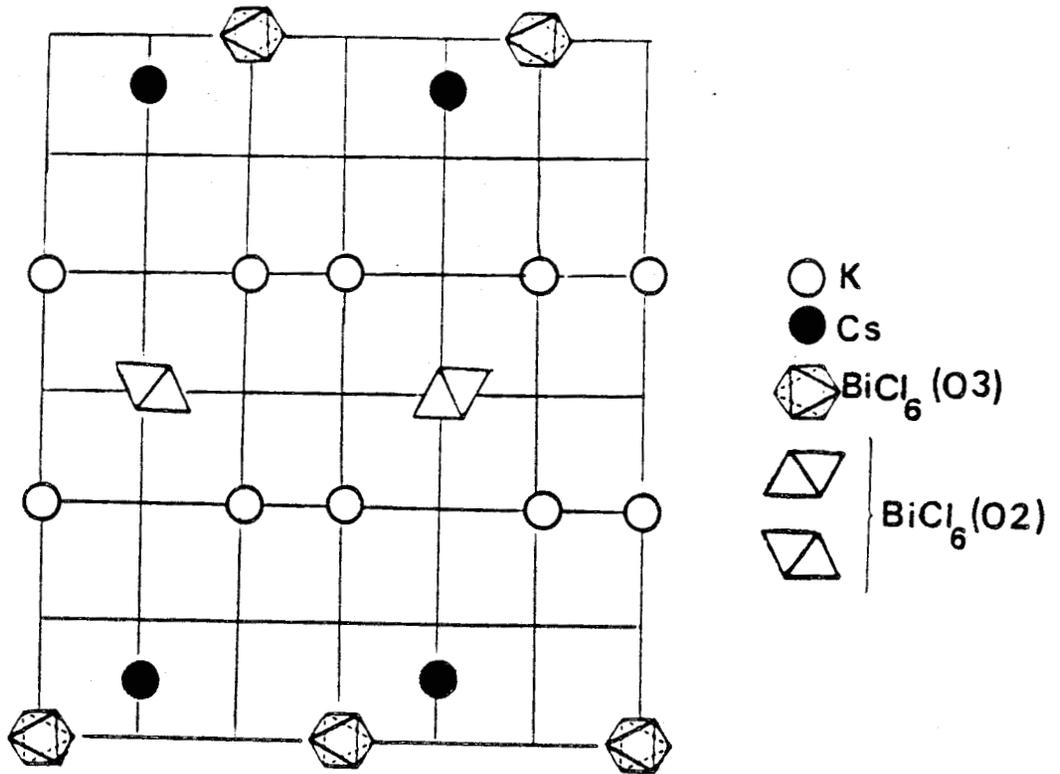


Figure III.1.11.a.

$CsK_2BiCl_6$  en élévation :

seules les trois premières couches d'octaèdres  $BiCl_6$  sont représentées

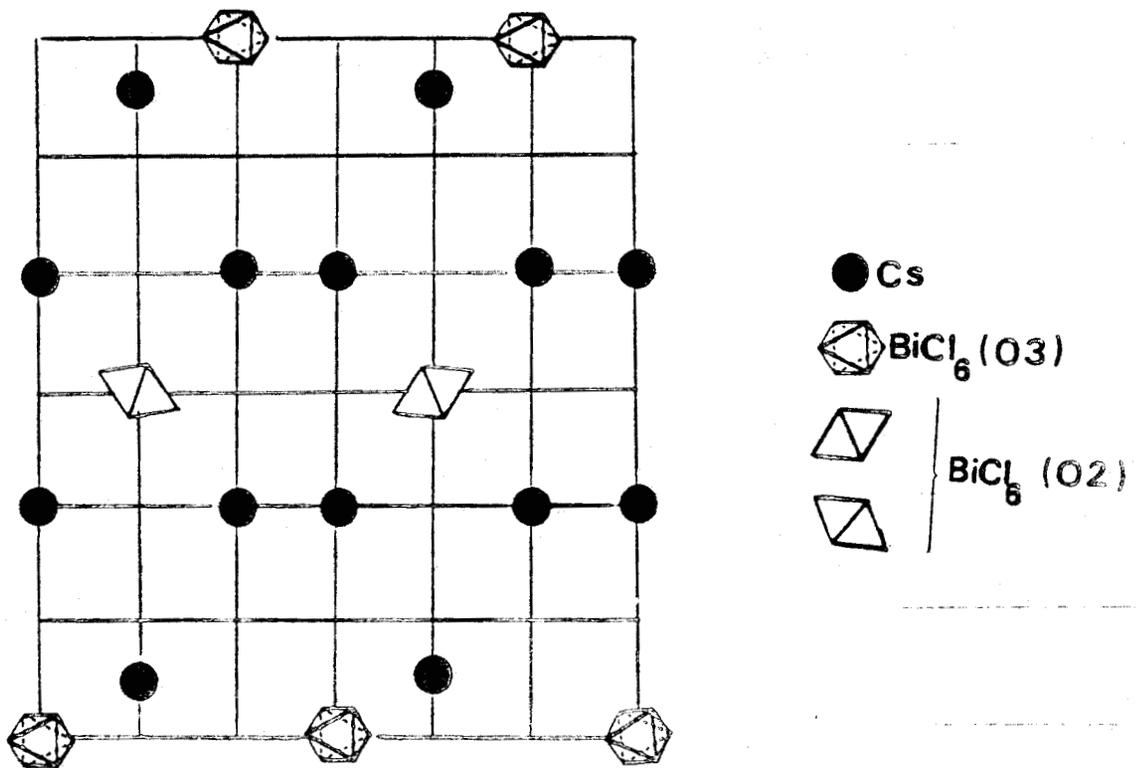


Figure III.1.11.b.

$Cs_3BiCl_6$  PI en élévation :

seules les trois premières couches d'octaèdres  $BiCl_6$  sont représentées

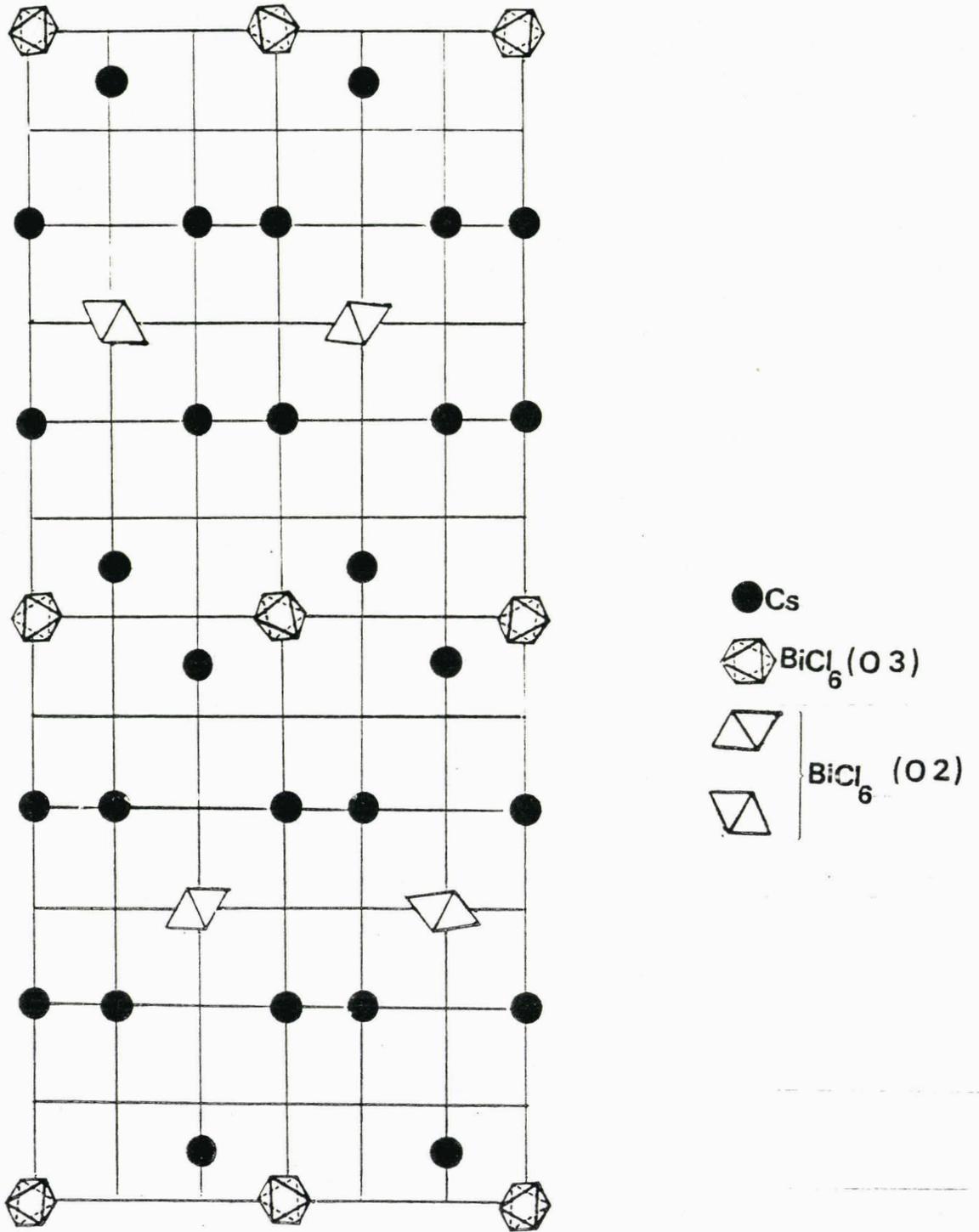


Figure III.1.12.

$Cs_3BiCl_6$  Pnma en élévation : 4 couches d'octaèdres  $BiCl_6$

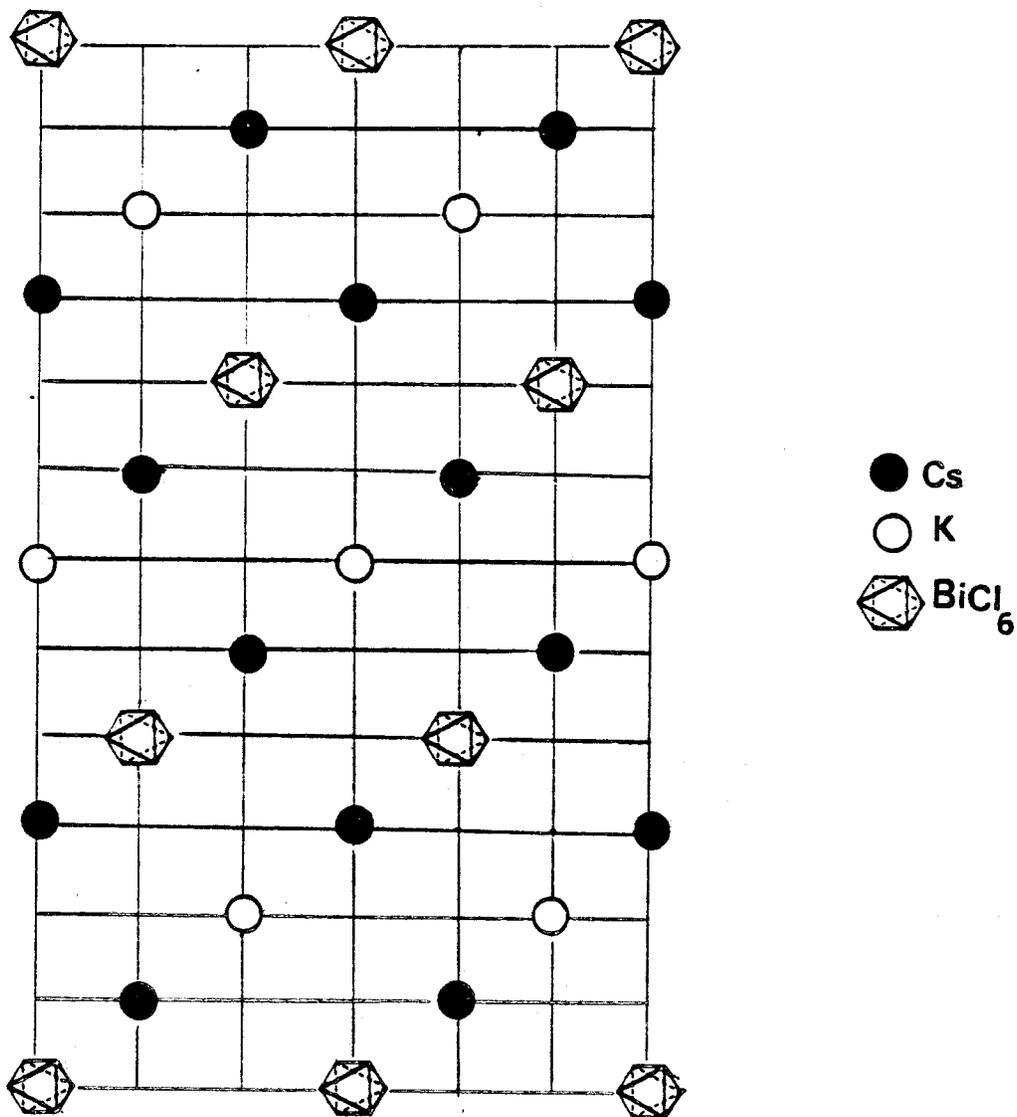


Figure III.1.13.

$\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$  en élévation : 3 couches d'octaèdres  $\text{BiCl}_6$

Tableau 13

composé	a	b	c	$\gamma$	L
$Cs_3BiCl_6$ PI	16,50	15,50	79,894	122,17	12
$Cs_3BiCl_6$ Pnma	16,58	15,53	26,593	122,27	4
$Cs_2KBiCl_6$ Fm3m	7,839	7,839	19,201	120	3
	*15,68	15,68			
$CsK_2BiCl_6$ PI	15,60	15,05	75,964	121,21	12

$\gamma$  : Angle de la maille pseudo-hexagonale

L : nombre de couches d'octaèdres

\* : Paramètres doublés pour faciliter la comparaison avec les autres composés

### III.2. GENERALISATION

Il est possible d'utiliser le concept d'empilement compact d'octaèdres  $MX_6$  pour toutes les structures constituées à l'aide d'anions octaédriques isolés, possédant la particularité de devenir cubiques F à haute température. Trois familles répondent à ces caractéristiques

- \* les composés du type  $A_2BMX_6$
- \* les composés du type  $A_3MX_6$
- \* les composés du type  $A_2MX_6$

#### III.2.1. $A_2BMX_6$ (FAMILLE DES ELPASOLITES)

Dans les composés de ce type où la taille de A est supérieure à celle de B, X peut être un halogène (F, Cl ou Br), l'oxygène, ou un groupement polyatomique tel que  $NO_2$ (33) ou  $CN$ (34) ou encore une combinaison de certains de ces anions comme dans l'oxyfluorure  $Rb_2KMoO_3F_3$ (7).

L'étude structurale de cette famille a surtout été développée à propos des fluorures  $MF_6$  et la phase prototype cubique Fm3m est celle de  $K_2NaCrF_6$ (35).

Des variantes structurales hexagonales ou rhomboédriques ont été mises en évidence sur monocristaux :

- a) le type  $K_2LiAlF_6$  haute température (36) de groupe spatial  $P\bar{3}m1$  ( $Z = 3$ ) qui est une structure à 6 couches  $KF_3$   
-----
- b) le type  $Cs_2NaCrF_6$  (37) de groupe spatial  $R\bar{3}m$  ( $Z = 6$ )  
-----  
structure à 12 couches  $CsF_3$
- c) le type  $Cs_2LiGaF_6$  (37) de groupe spatial  $P\bar{3}m1$  ( $Z = 1$ )  
-----  
structure à 2 couches  $CsF_3$ .

On peut décrire ces structures (figures III.2.1. et III.2.2.) comme des empilements de couches d'octaèdres  $MF_6$ ; seuls les deux premiers types sont des empilements compacts.

Dans le premier cas, il s'agit d'une structure à 3 couches d'octaèdres  $AlF_6$  (figure III.2.3.) dans laquelle les cations occupent les sites tétraédriques ( $K^+$ ) et octaédriques ( $Li^+$ ).

Dans le second cas, nous avons affaire à une structure à 6 couches d'octaèdres  $CrF_6$  (figure III.2.4.).

Enfin, les phases correspondant au troisième type sont constituées d'octaèdres  $GaF_6$  en disposition hexagonale dans les plans perpendiculaires à l'axe  $z$ , mais l'empilement des couches d'octaèdres n'est pas du type compact puisque ces octaèdres se superposent directement dans les couches successives (figure III.2.5.).

Il existe également, dans les elpasolites chlorées, des déformations quadratiques  $P4/nbm$  de la phase prototype signalées par Meyer (6) à partir de clichés de poudres. Le rapport  $c/a$  est très légèrement supérieur à 1 et la correspondance avec la phase cubique indique qu'il s'agit de structures à trois couches d'octaèdres.

De nombreux oxydes de formulation  $A_2BMO_6$  ont également été synthétisés mais les études structurales sont limitées à la détermination des paramètres de maille à partir d'échantillons pulvérulents. L'une des études les plus complètes est celle de Blasse (38). Cet auteur signale des phases cubiques, quadratiques (avec  $c/a$  légèrement supérieur à 1), hexagonales, rhomboédriques, orthorhombiques et monocliniques.

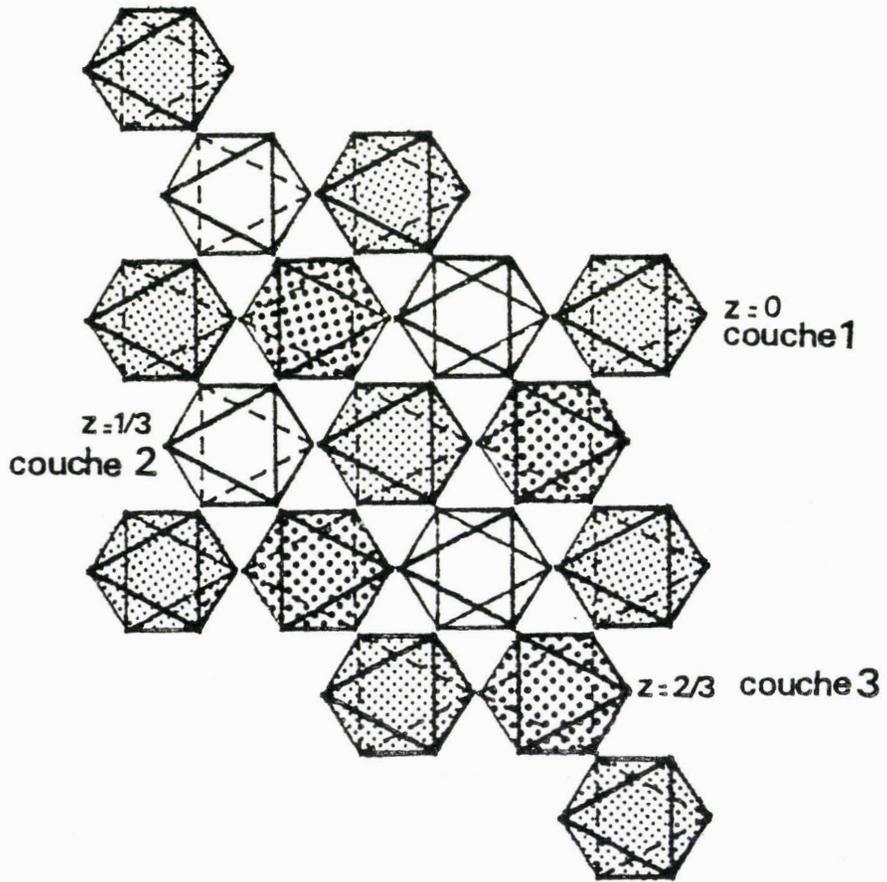


Figure III.2.1.

Projection de  $K_2LiAlF_6$  (haute température) dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

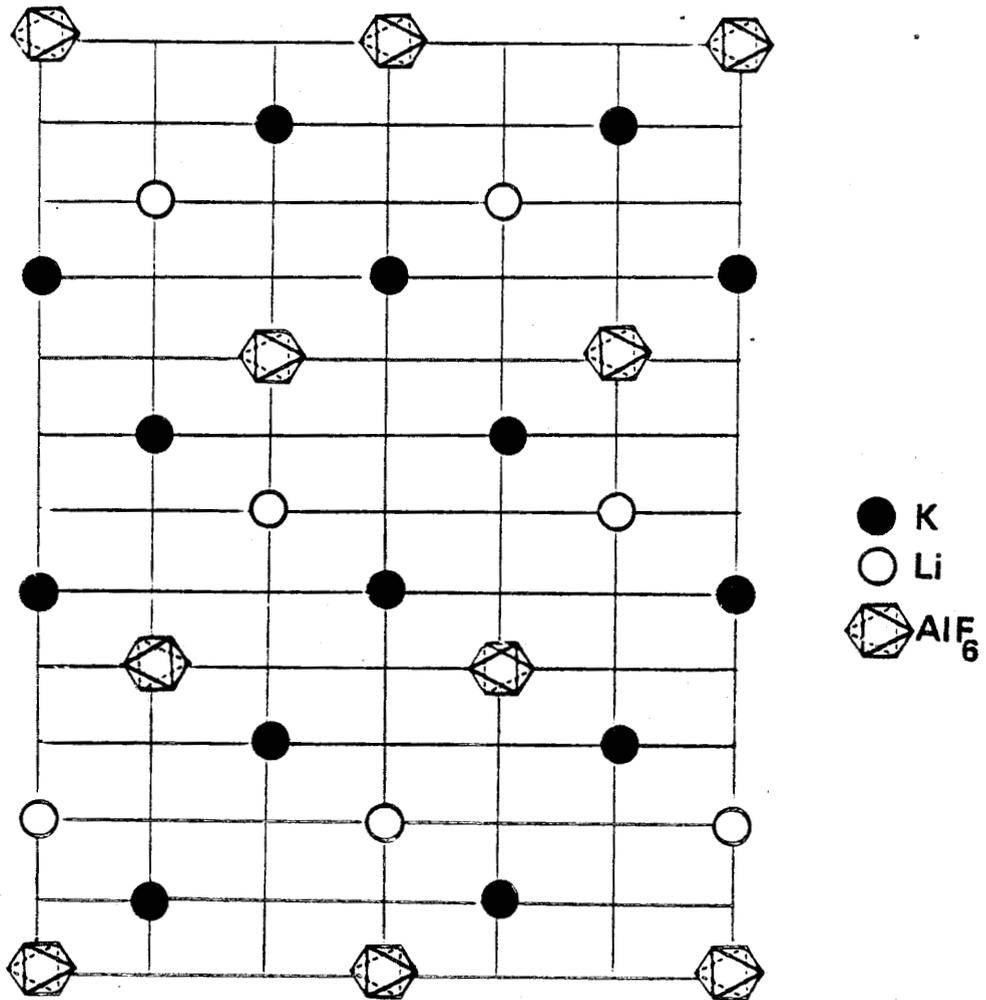


Figure III.2.3.

$K_2LiAlF_6$  (haute température) en élévation :  
3 couches d'octaèdres AlF<sub>6</sub>

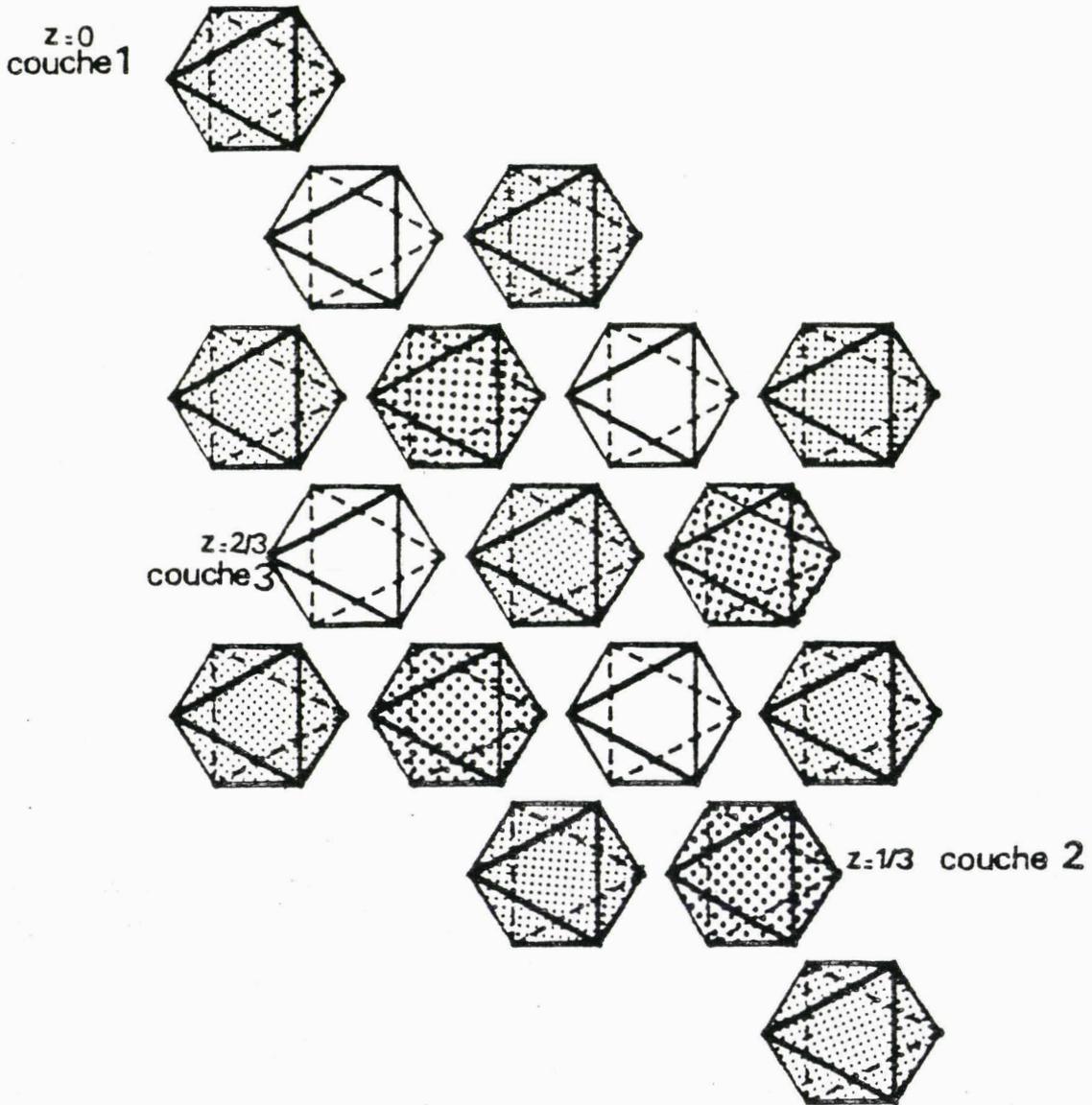


Figure III.2.2.

Projection de  $\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

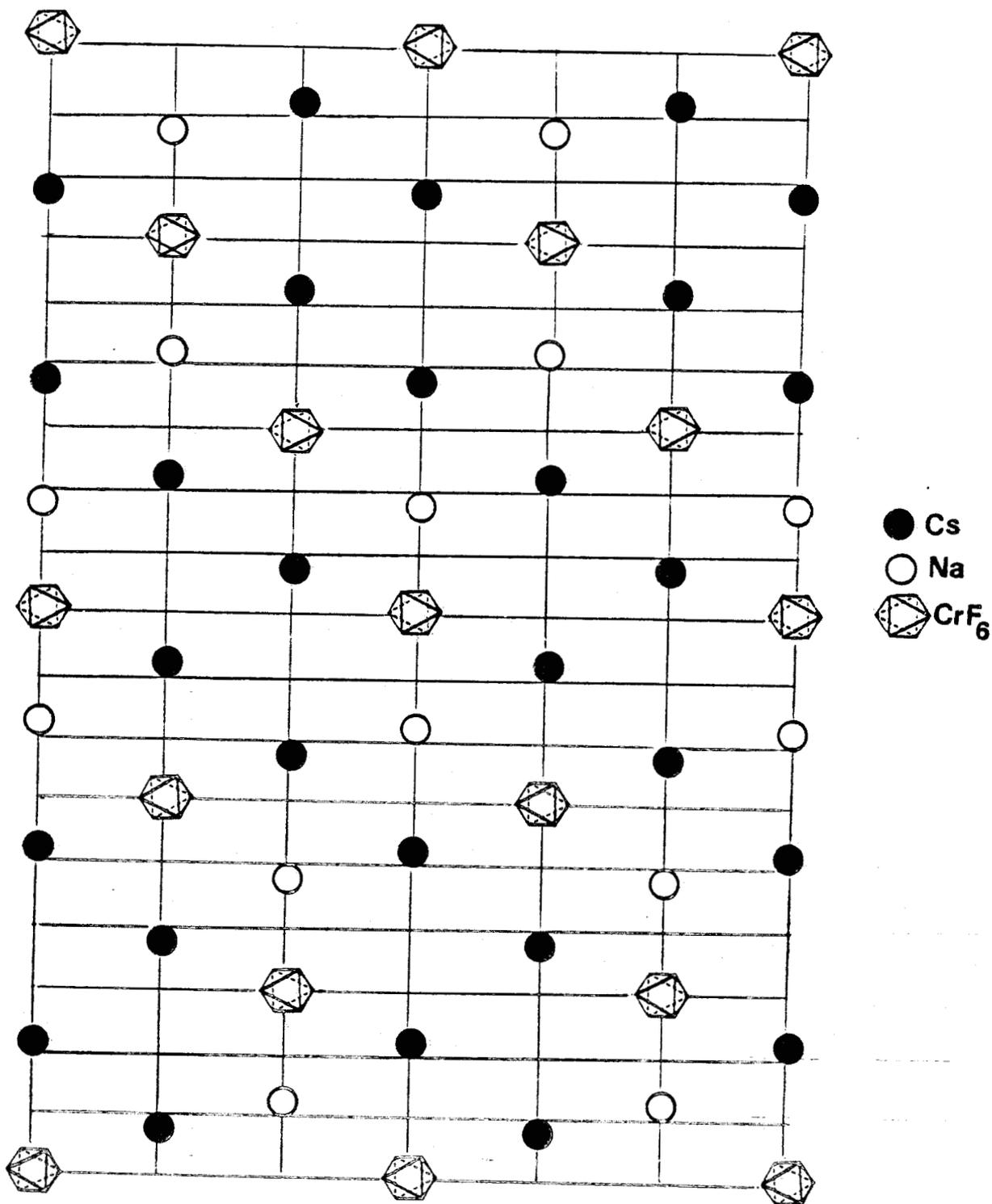


Figure III.2.4.

$\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$  en élévation : 6 couches d'octaèdres  $\text{CrF}_6$

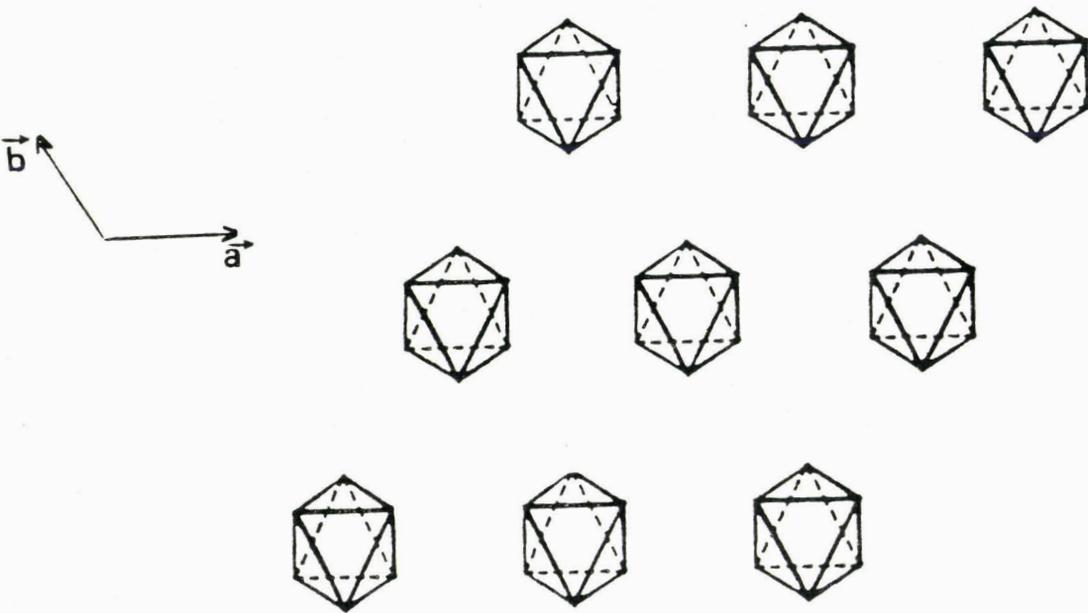


Figure III.2.5.a.

Projection de  $Cs_2LiGaF_6$  dans le plan  $(\bar{a}, \bar{b})$

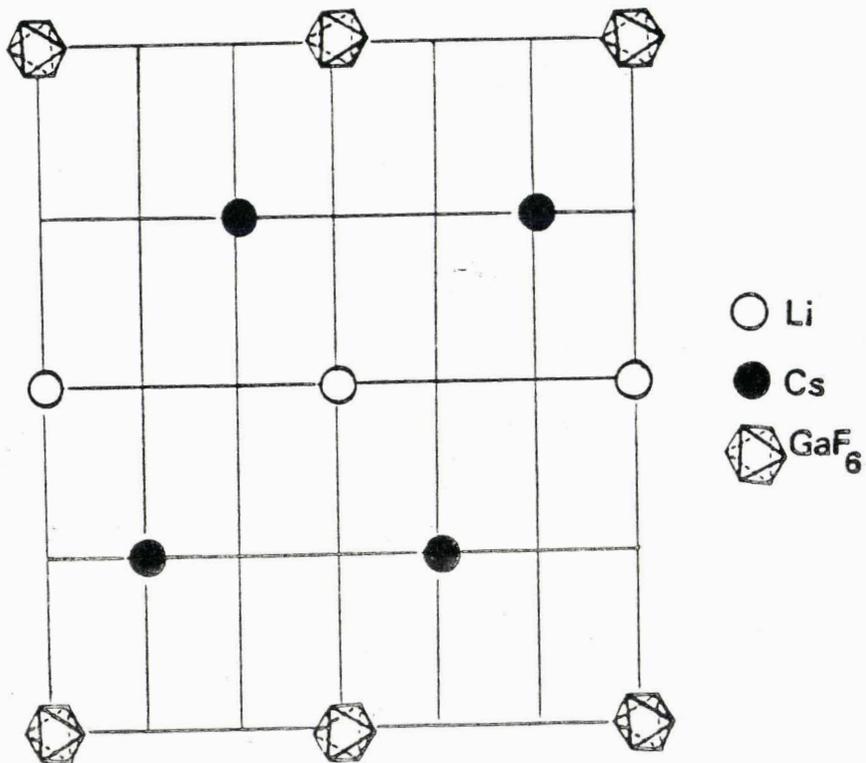


Figure III.2.5.b.

$Cs_2LiGaF_6$  en élévation : 1 couche d'octaèdres  $GaF_6$

Dans les deux derniers cas, les structures pourraient être apparentées à celle de la cryolithe (voir ci-dessous) dans la mesure où les paramètres des mailles vérifient les relations caractéristiques de ce type structural  $a \approx b$  ;  $c \approx a\sqrt{2}$  ;  $\beta \approx 90^\circ$

### III.2.2. $A_3MX_6$ FAMILLE DES CRYOLITHES

Dans un certain nombre de composés, le même cation peut occuper les sites de coordinence 6 et 12 en gardant la symétrie cubique  $Fm\bar{3}m$ . Ce sont les composés du type  $(NH_4)_3AlF_6$  (39). Les structures de  $(NH_4)_3ScF_6$  et  $(NH_4)_3InF_6$ , de symétrie quadratique, sont des déformations légères de la phase cubique  $F(40)$  telles que :  $c/a \approx \sqrt{2}$ . La correspondance avec la maille cubique en fait donc des structures à 3 couches d'octaèdres  $MF_6$  empilées dans une direction  $[2\vec{a} + \vec{c}]$ .

D'autre part, un grand nombre de composés  $A_3MX_6$  cristallisent dans la maille monoclinique caractéristique de la cryolithe  $Na_3AlF_6$  : groupe spatial  $P2_1/n$  ( $Z = 2$ ) ;  $a = 5,46$  ;  $b = 5,61$  ;  $c = 7,80 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 90,11^\circ$  avec  $c / \frac{a+b}{2} = 1,409$  (41). La relation

2

avec la maille cubique  $F$  est explicitée sur la figure ci-dessous.

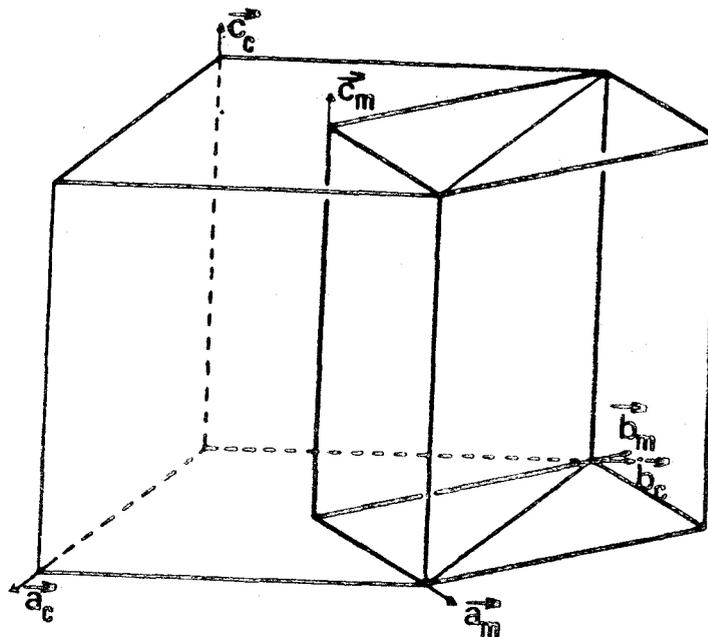


Figure III.2.6.  
Relation entre la maille monoclinique de la cryolithe  
et la maille cubique  $F$

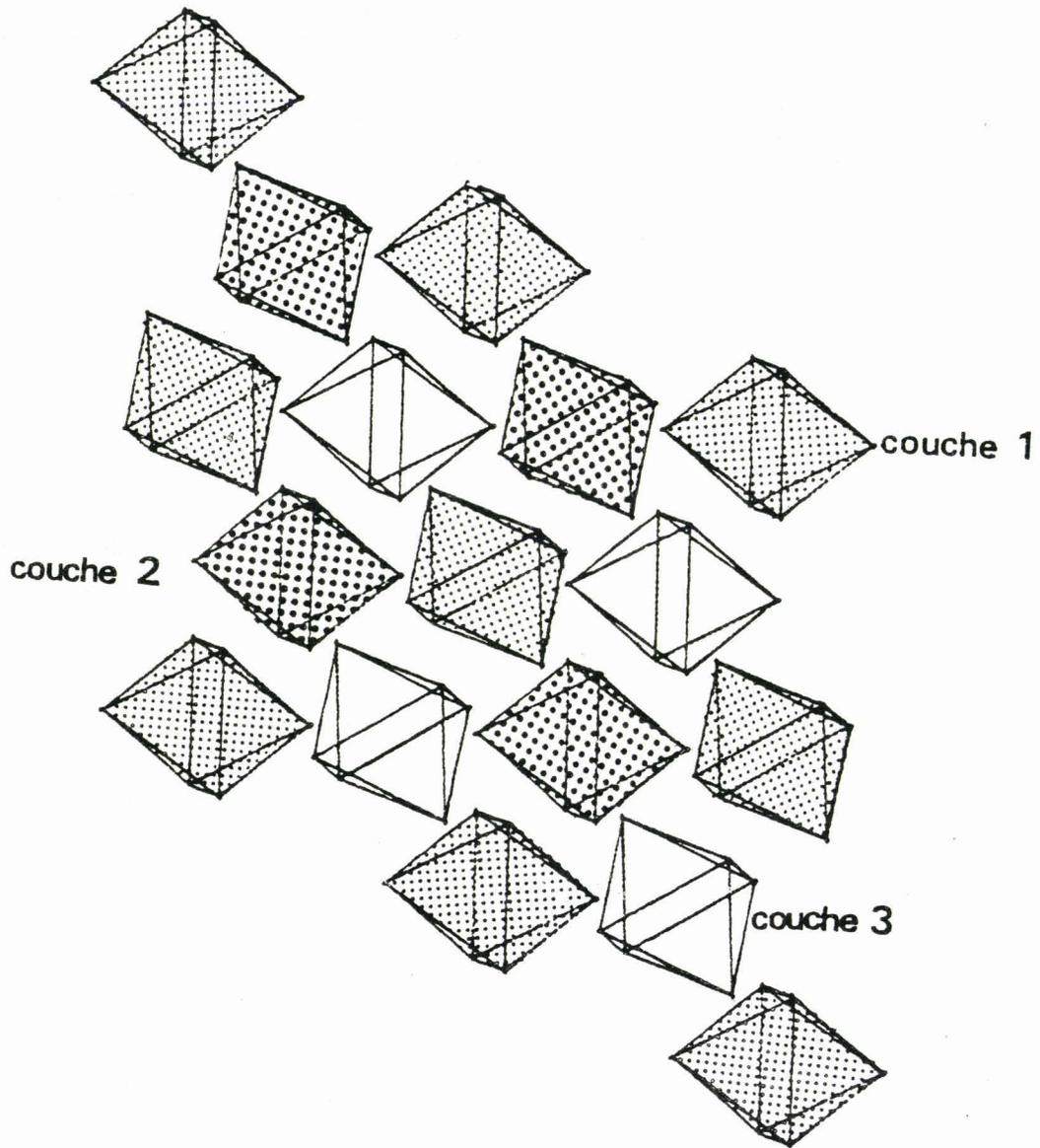


Figure III.2.7.

Projection de  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  suivant la direction  $[2\vec{a}^* + \vec{c}^*]$

Les directions  $[2\bar{a}^> + \bar{c}^>]$  ou  $[2\bar{b}^> + \bar{c}^>]$ , diagonales du "pseudocube", sont donc les directions d'empilement. La figure III.2.7. représente  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  normalement à la direction  $[2\bar{a}^> + \bar{c}^>]$ . Nous retrouvons dans une même couche la disposition en pavage hexagonal des octaèdres  $\text{AlF}_6$  bien que leur orientation soit peu symétrique. Les cations  $\text{Na}^+$  ont un environnement à 4 ou 6 octaèdres (figure III.2.8.). Il s'agit encore ici d'un empilement à 3 couches, similaire à celui de la phase cubique F.

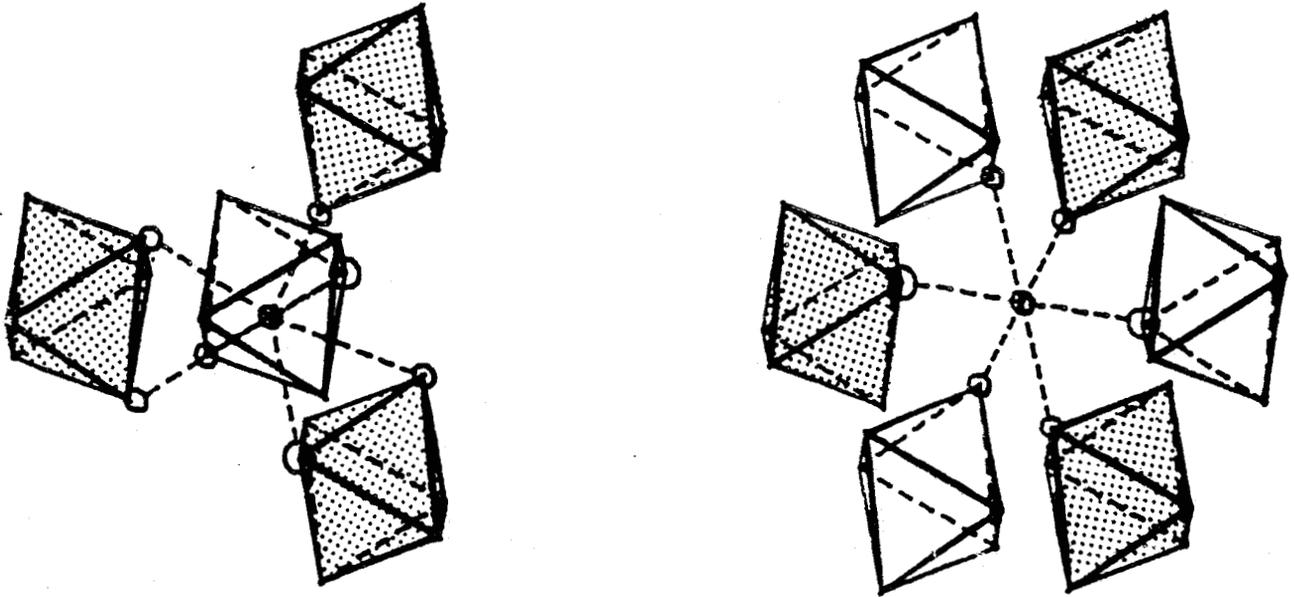


Figure III.2.8.  
Environnement des cations alcalins dans  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

Les structures de  $\text{Ca}_3\text{UO}_6$  et  $\text{Sr}_3\text{UO}_6$  ont été déterminées par diffraction X et neutronique dans le groupe spatial  $P2_1$  (42). Les paramètres de maille de  $\text{Ca}_3\text{UO}_6$  valent  $a = 5,7278$  ;  $b = 5,9583$  ;  $c = 8,3008 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 90,573^\circ$  soit  $c / \frac{a+b}{2} = 1,420$ . Il

2

s'agit en fait d'une maille du type cryolithe avec les mêmes caractéristiques structurales.

Un autre type structural est celui de  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$  (43) de groupe spatial  $P2_1/a$  ( $Z = 4$ ) avec  $a = 12,160(8)$  ;  $b = 7,534(2)$  ;  $c = 12,731(6) \text{ \AA}$  et  $\beta = 108,66(1)^\circ$ . La figure III.2.9. représente la projection dans le plan  $(\bar{a}^>, \bar{b}^>)$ . On remarque que les octaèdres ont une disposition hexagonale dans chacune des 2 couches en cote 0 et 1/2. L'orientation des octaèdres dans les couches et la

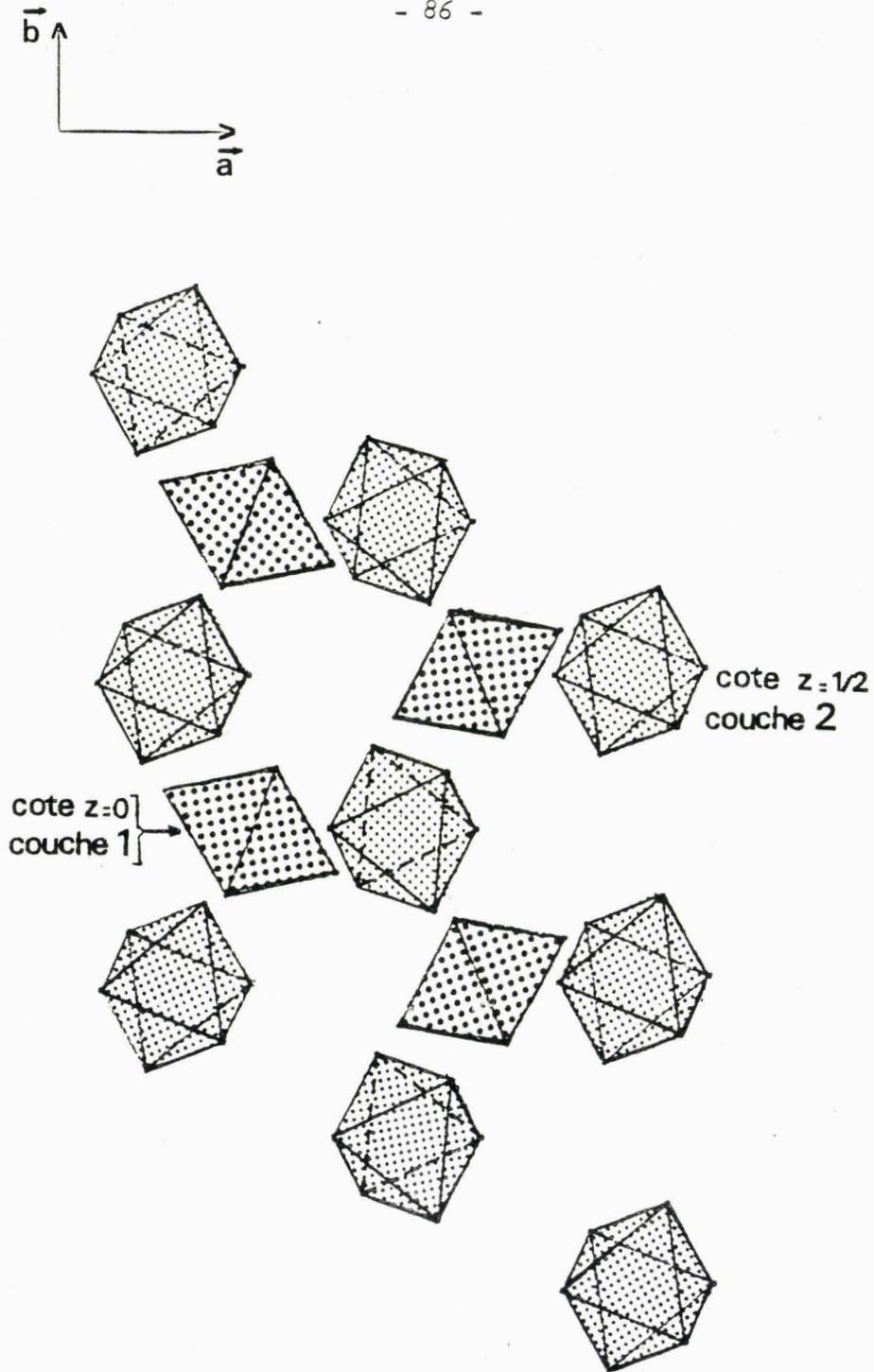


Figure III.2.9.  
Projection de  $K_3MoCl_6$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

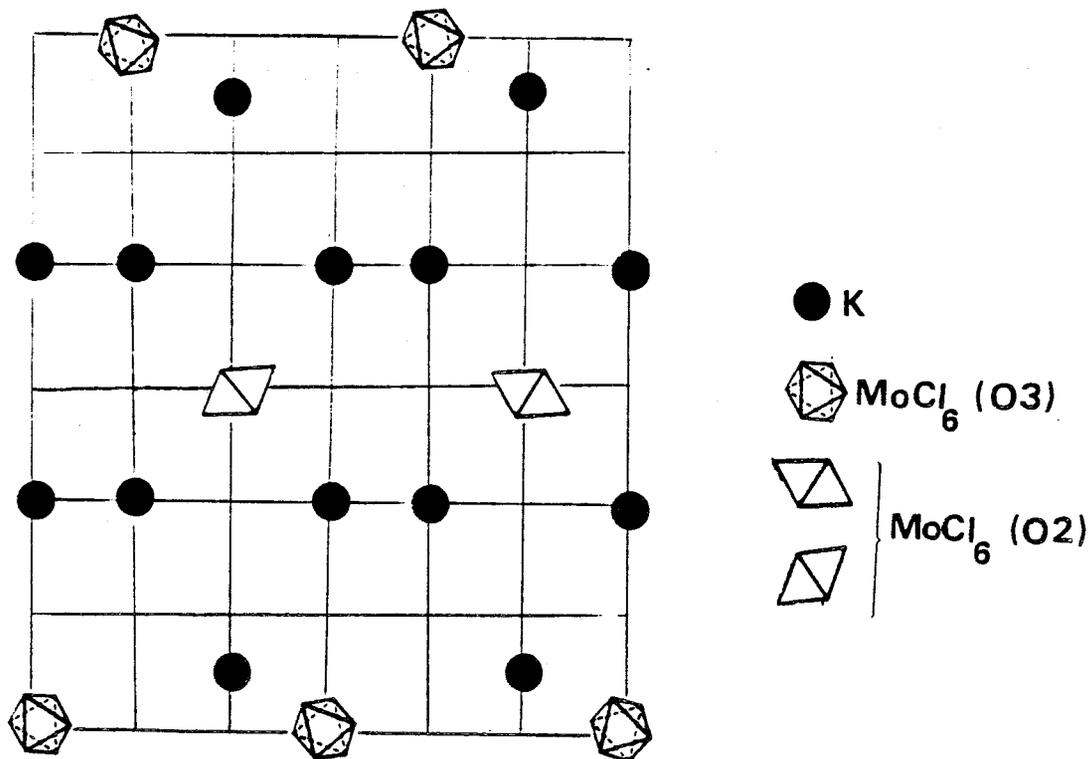


Figure III.2.10.a.

$K_3MoCl_6$  en élévation :  
seules les 3 premières couches d'octaèdres  $MoCl_6$  sont représentées

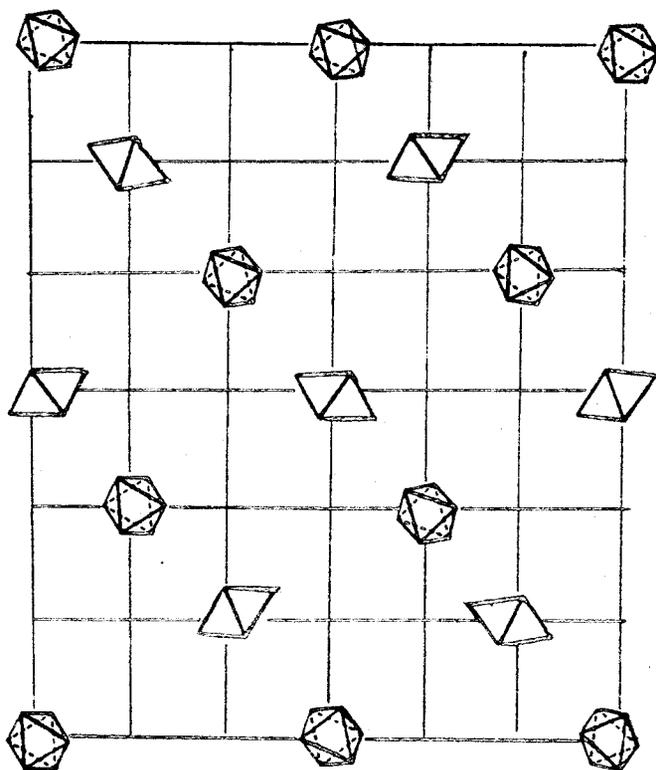


Figure III.2.10.b.

$K_3MoCl_6$  en élévation : 6 couches d'octaèdres  $MoCl_6$

disposition relative des deux couches sont voisines de celles rencontrées dans  $Cs_3BiCl_6$  PI. L'angle  $\beta$  de  $108,66^\circ$  conduit à la superposition de 2 couches d'octaèdres identiques en prenant trois fois le paramètre  $c$ . Il s'agit donc d'une structure à 6 couches d'octaèdres  $MoCl_6$  (figure III.2.10.). Là encore les cations  $K^+$  ont des environnements à 4 ou 6 octaèdres.

### III.2.3. $A_2MX_6$

La structure prototype de cette famille est celle de  $K_2PtCl_6$  cubique  $Fm\bar{3}m$  (44), identique à celle de l'elpasolite  $Cs_2NaBiCl_6$  mais dans laquelle les sites octaédriques des cations  $Na^+$  sont vacants. On peut donc la représenter de la même manière que précédemment suivant des plans normaux à la direction  $[111]$  du cube.

Parmi les composés de structure non cubique de cette famille nous avons relevé dans la littérature les sels suivants :

#### a) $Cs_2BkCl_6$ :

-----  
de groupe spatial  $P6_3mc$  ( $Z = 2$ ) avec  $a = 7,45$  ;  $c = 12,098 \text{ \AA}$  (45)  
La figure III.2.11.a. représente la projection de cette structure sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . C'est donc une structure à deux couches d'octaèdres  $BkCl_6$  (figure III.2.11.b.) dans laquelle un des cations  $Cs^+$  est situé dans un site tétraédrique mais l'autre occupe un site octaédrique à la place du centre de l'octaèdre de la 3ème couche dans  $K_2PtCl_6$  (figure III.2.11.c.).

#### b) $K_2TeBr_6$ :

-----  
de groupe spatial  $P2_1/n$  ( $Z = 2$ ) avec  $a = 7,521$  ;  $b = 7,574$  ;  $c = 10,730 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 89,40^\circ$  (46). Il s'agit d'une maille de type cryolithe et la projection de la structure normalement à la direction  $[2\vec{a} + \vec{c}]$  conduit à une disposition des octaèdres  $TeBr_6$  similaire à celle de la phase cubique  $F$  (figure III.2.12.a.). C'est donc une structure à 3 couches d'octaèdres  $TeBr_6$  (figure III.2.12.b.) où les cations  $K^+$  occupent uniquement des sites tétraédriques comme dans  $K_2PtCl_6$ .

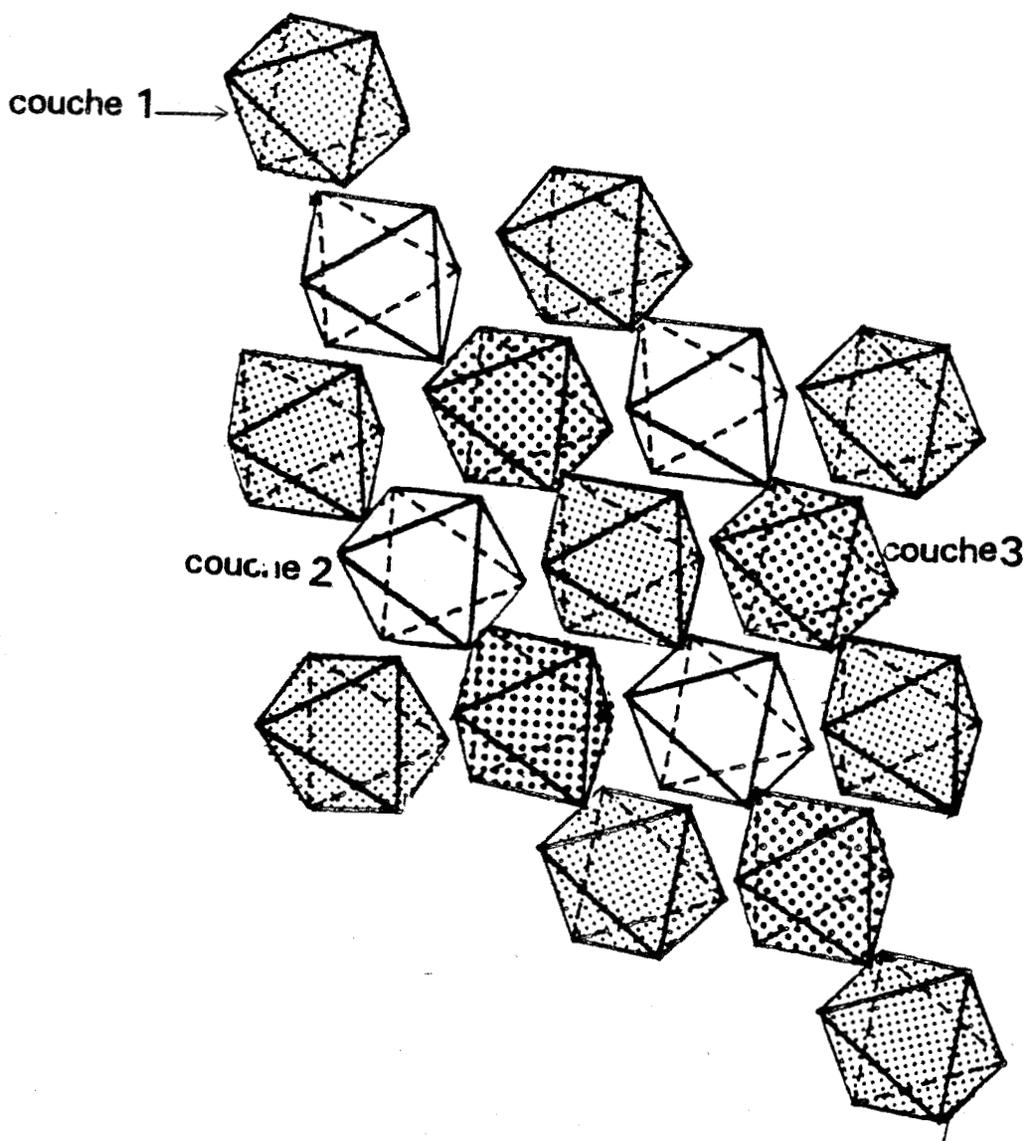


Figure III.2.12.a.

Projection de  $K_2TeBr_6$  suivant la direction  $[111]$

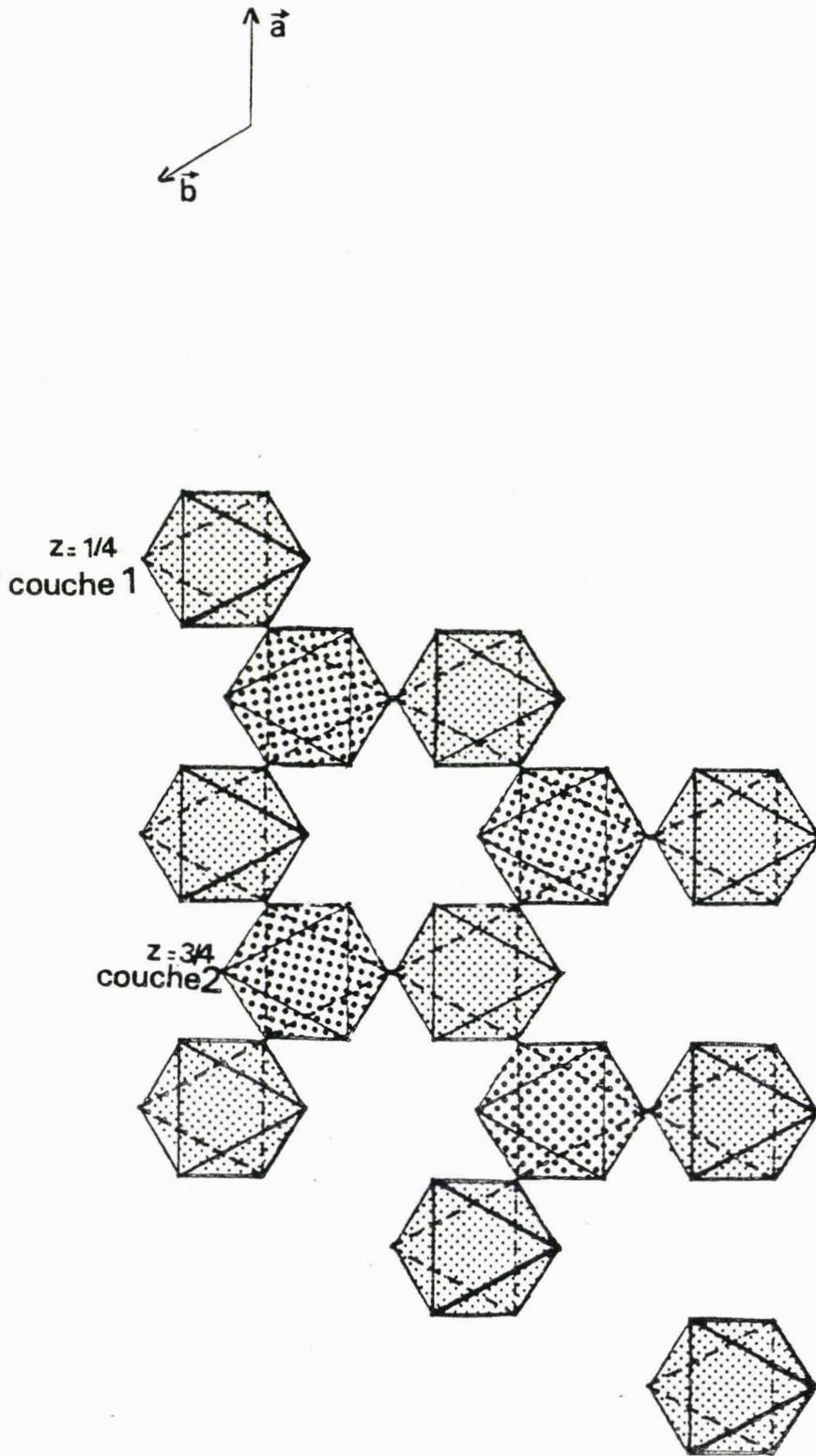


Figure III.2.11.a.

Projection de  $\text{Cs}_2\text{BkCl}_6$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

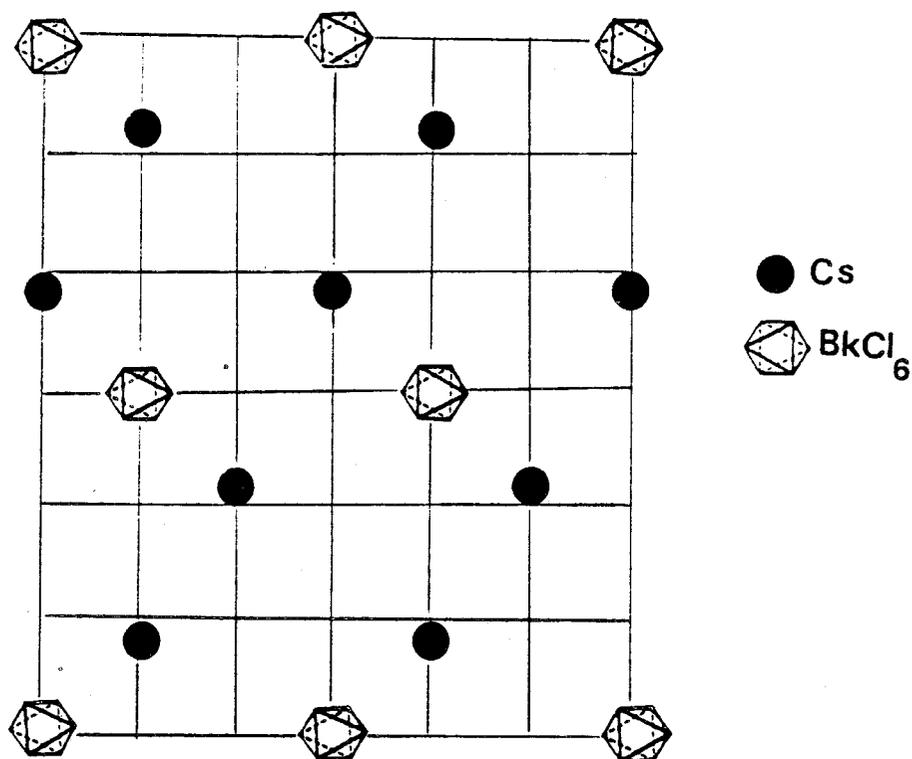


Figure III.2.11.b.  
 $\text{Cs}_2\text{BkCl}_6$  en élévation : 2 couches d'octaèdres  $\text{BkCl}_6$

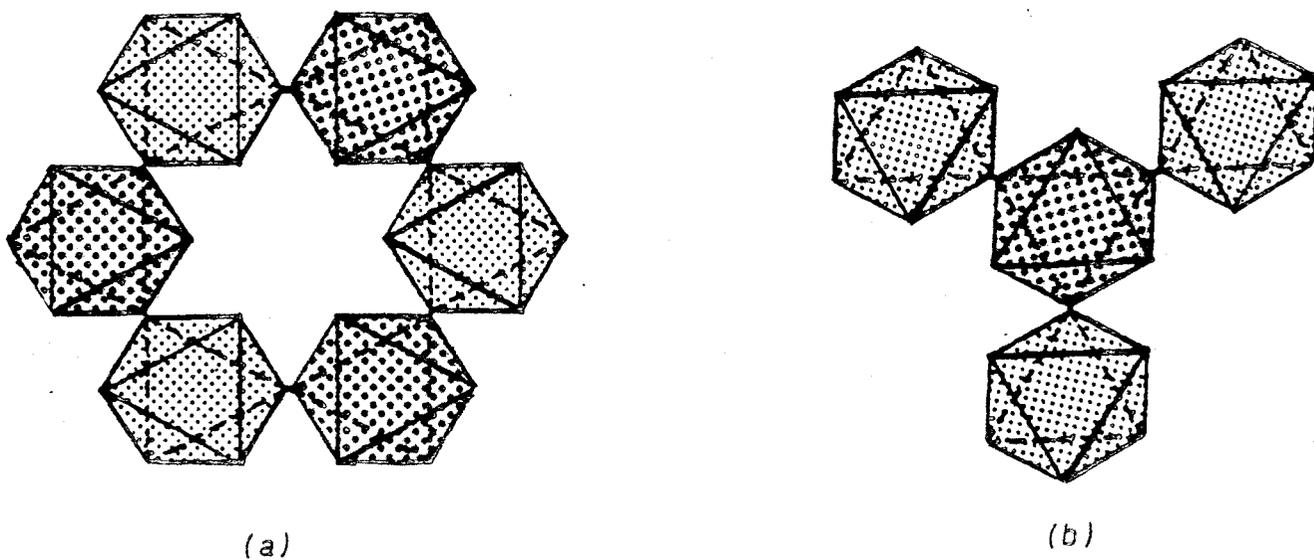


Figure III.2.11.c.  
Environnement octaédrique (a) et tétraédrique (b) des cations  $\text{Cs}^+$   
dans  $\text{Cs}_2\text{BkCl}_6$

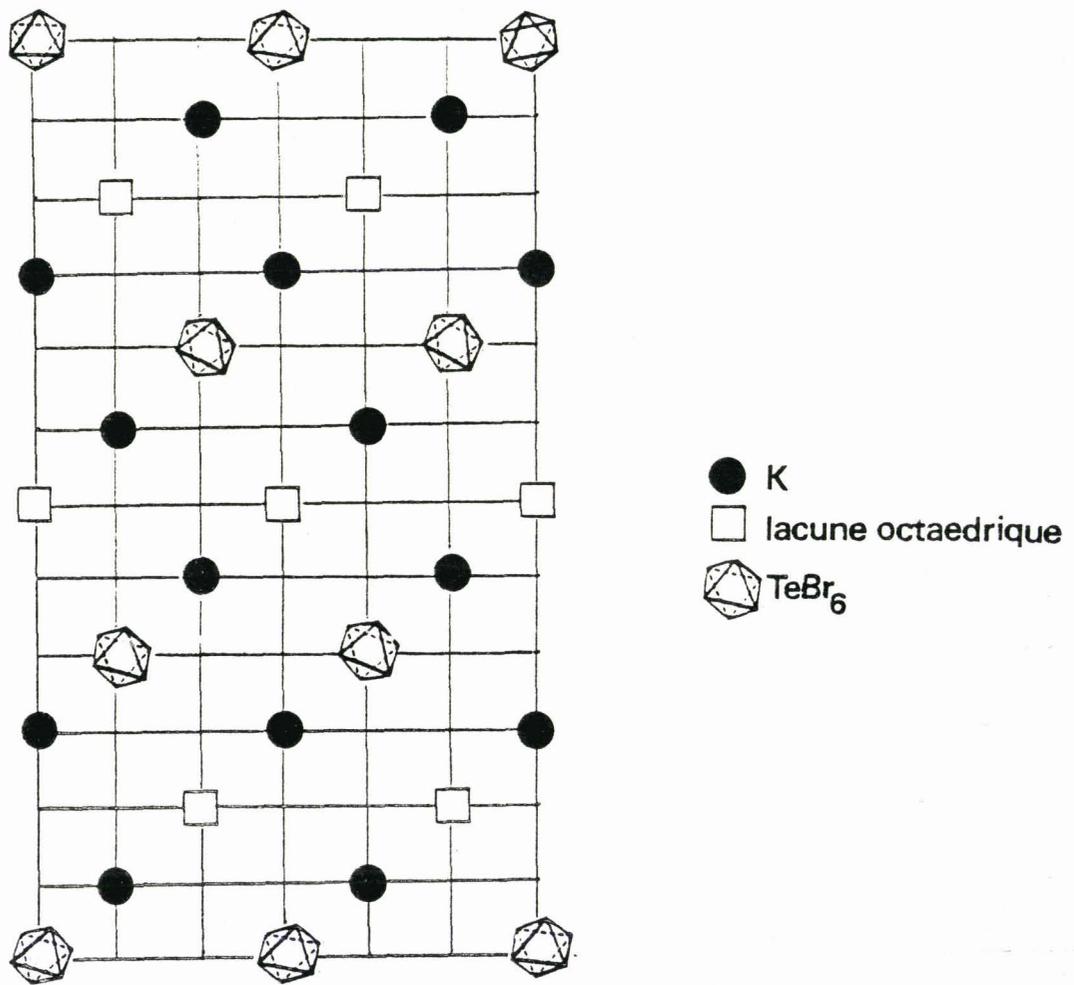


Figure III.2.12.b.

$K_2TeBr_6$  en élévation : 3 couches d'octaédres  $TeBr_6$

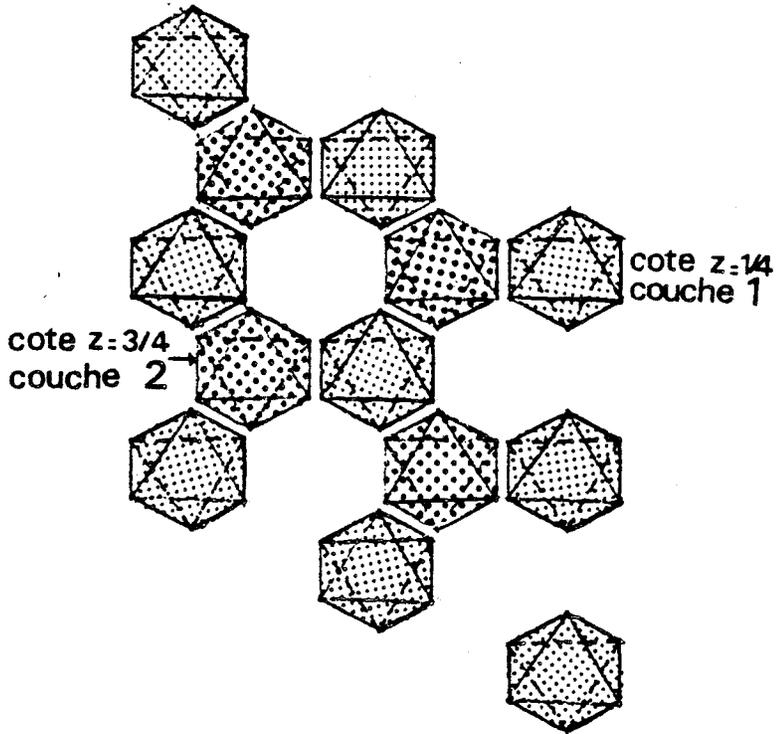
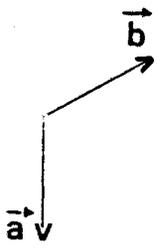


Figure III.2.13.a.

Projection de  $\text{LiCaAlF}_6$  dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

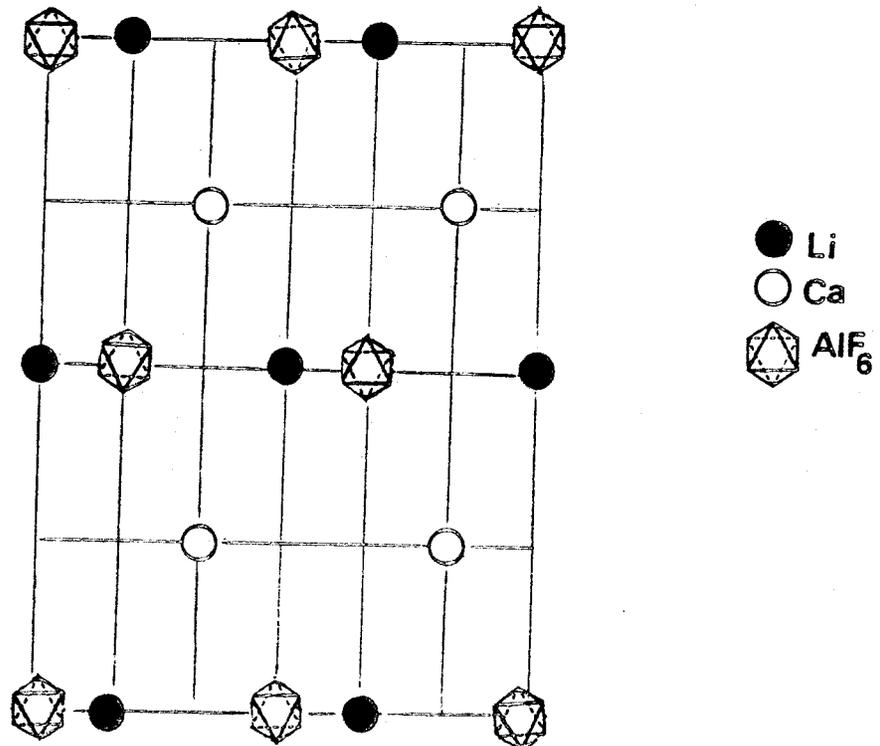


Figure III.2.13.b.

$\text{LiCaAlF}_6$  en élévation : 2 couches d'octaèdres  $\text{AlF}_6$

c)  $\text{LiCaAlF}_6$  :

-----  
 de groupe spatial  $P\bar{3}1c$  ( $Z = 2$ ) avec  $a = 4,996$ ,  $c = 9,636$  Å. La figure III.2.13.a. représente la projection de cette structure sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ . C'est une structure à 2 couches d'octaèdres  $\text{AlF}_6$  (figure III.2.13.b.). Les cations  $\text{Li}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  sont entourés respectivement de 4 et de 6 octaèdres mais nous avons là un cas limite puisque  $\text{Li}^+$  se trouve à la même cote que l'atome central  $\text{Al}^{3+}$ .

Pour résumer les résultats rappelés dans ce chapitre et les précédents, nous avons regroupé dans le tableau 14 les composés dont nous avons décrit la structure, en indiquant pour chacun d'eux le groupe spatial (G.S.), le nombre de couches d'octaèdres (L) et le type de site occupé par les cations alcalins (octa, tétra).

Tableau 14

composé	G.S.	L	octa	tétra
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$P2_1/n$	3 L	1 Na	2 Na
$\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$	$P\bar{1}$	12 L	1 Cs	2 Cs
$\text{Cs}_3\text{BiCl}_6$	$Pnma$	4 L	1 Cs	2 Cs
$\text{K}_3\text{MoCl}_6$	$P2_1/a$	6 L	1 K	2 K
$\text{Ca}_3\text{UO}_6$	$P2_1/n$	3 L	1 Ca	2 Ca
$\text{Cs}_2\text{KBiCl}_6$	$Fm\bar{3}m$	3 L	1 K	2 Cs
$\text{CsK}_2\text{BiCl}_6$	$P\bar{1}$	12 L	1 K	1 K, 1 Cs
$\text{K}_2\text{LiAlF}_6$ (HT)	$P\bar{3}m1$	3 L	1 Li	2 K
$\text{Cs}_2\text{NaCrF}_6$	$R\bar{3}m$	6 L	1 Na	2 Cs
$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$Fm\bar{3}m$	3 L	0	2 K
$\text{Cs}_2\text{BKl}_6$	$P6_3mc$	2 L	1 Cs	1 Cs
$\text{K}_2\text{FeBr}_6$	$P2_1/n$	3 L	0	2 K
$\text{LiCaAlF}_6$	$P\bar{3}1c$	2 L	1 Ca	1 Li

Remarque

Nous avons noté l'existence de quelques composés dont la structure ne peut être décrite à l'aide de la notion d'empilement de couches d'octaèdres. C'est le cas des composés où le cation alcalin a un faible rayon ionique ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). La taille de ces cations leur permet de se placer dans les sites octaédriques créés par l'assemblage des halogènes uniquement et non pas dans des sites créés par des couches d'octaèdres.

Parmi ces composés, nous citerons à titre d'exemple :

$\text{Li}_3\text{AlF}_6$   $\text{Pna}_2$  (48) ;  $\text{Li}_3\text{VF}_6$   $\text{C2/c}$  (49) ;  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$   $\text{P321}$  (50) ;  $\text{Li}_2\text{MoF}_6$   $\text{P42}_1$  (51).

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis en oeuvre une méthode de synthèse de nouveaux matériaux à propriétés non linéaires, en tentant de provoquer de légères déformations de la phase cubique  $Fm\bar{3}m$  des chlorures mixtes alcalins-bismuth grâce à des substitutions chimiques appropriées. L'absence de données structurales concernant ces composés nous a incité à entreprendre les études cristallographiques dès lors que nous avons pu isoler des échantillons monocristallins.

Pour des raisons de stabilité des matériaux vis à vis de l'humidité atmosphérique, nous avons choisi d'étudier les chlorures mixtes bismuth-césium-potassium et dans un premier temps nous avons établi le diagramme binaire  $Cs_3BiCl_6$ - $K_3BiCl_6$ . En dehors de  $Cs_2KBiCl_6$ , de symétrie cubique  $Fm\bar{3}m$ , nous avons montré que toutes les phases existant à température ambiante sont de symétrie triclinique mais deviennent cubiques à faces centrées à haute température par l'intermédiaire de deux ou trois transitions de phase. De plus, nous avons mis en évidence l'existence d'une polarisation rémanente à 298K dans  $Cs_3BiCl_6$ , mais les études pyroélectriques montrent que cette polarisation n'est pas caractéristique d'un matériau ferroélectrique.

Parallèlement aux mesures diélectriques effectuées sur ces matériaux, nous avons cherché à élargir le domaine d'existence de la phase stable à température ambiante par substitutions des éléments Cs, Bi ou Cl. Nous avons à cette occasion obtenu des solutions solides continues entre  $Cs_3BiCl_6$  et  $Rb_3BiCl_6$ ,  $Tl_3BiCl_6$ ,  $Cs_3BiBr_6$ .

Malgré la difficulté d'obtention de monocristaux par suite de l'existence de phases ferroélastiques dans le diagramme, nous avons réussi à isoler des monocristaux monodomains pour les compositions :

$Cs_3BiCl_6$ - $Cs_{2,5}K_{0,5}BiCl_6$ - $Cs_{2,3}K_{0,7}BiCl_6$  et  $CsK_2BiCl_6$ .  
Les déterminations des structures par diffraction X ont été menées à terme pour les composés  $Cs_3BiCl_6$  et  $CsK_2BiCl_6$  qui se sont

révélés être isotopes, de symétrie triclinique  $PI$ . Il existe néanmoins, dans le cas de  $Cs_3BiCl_6$  une surstructure provoquant un doublement de la maille mais les intensités des taches de surstructure se sont révélées être trop faibles pour être exploitées. Cette surstructure pourrait être responsable de l'existence de la polarisation rémanente à 298K. Pour les compositions intermédiaires ( $Cs_{2,5}$  et  $Cs_{2,3}$ ) nous n'avons pu résoudre que partiellement leurs structures, ce qui nous a néanmoins permis de comprendre que la substitution de K par Cs (en partant de  $Cs_2KBiCl_6$ ) provoquait la rotation de certains octaèdres  $BiCl_6$  de  $45^\circ$  autour d'un de leurs axes quaternaires.

Nous avons montré que les structures de ces composés, ainsi que celles de  $Cs_3BiCl_6$  préparé en solution chlorhydrique (groupe spatial  $Pnma$ ) et de  $Cs_2KBiCl_6$  (cubique  $Fm\bar{3}m$ ), pouvaient être décrites en utilisant la notion d'empilement compact de couches d'octaèdres  $BiCl_6$ , les cations alcalins occupant les sites tétraédriques et octaédriques créés par cette disposition. C'est ainsi que  $Cs_3BiCl_6$  et  $CsK_2BiCl_6$  (tricliniques  $PI$ ) ont une structure à 12 couches,  $Cs_3BiCl_6$  (orthorhombique  $Pnma$ ) à 4 couches et  $Cs_2KBiCl_6$  (cubique  $Fm\bar{3}m$ ) à 3 couches.

Cette description permet d'interpréter l'obtention à haute température d'une phase cubique  $Fm\bar{3}m$  pour toutes les compositions de basse symétrie à température ambiante, par glissement des couches d'octaèdres  $BiCl_6$  les unes par rapport aux autres et rotation des octaèdres de certaines couches. Elle permet également d'expliquer les phénomènes structuraux complexes rencontrés dans les compositions intermédiaires.

Ce concept de couches d'octaèdres a pu être généralisé avec succès pour décrire la majorité des structures connues des composés de type  $A_3MX_6$ ,  $A_2BMX_6$  et  $A_2MX_6$  contenant des octaèdres isolés  $MX_6$ . Les exceptions concernent les produits contenant un petit alcalin tel que  $Li^+$  (voire  $Na^+$ ).

Du point de vue des propriétés que nous attendions, le but recherché n'a été que partiellement atteint, puisqu'à l'exception de transitions de type ferroélastique, aucune des phases mises en évidence ne possède de propriétés ferroélectriques. Il semble qu'il faille remettre en cause l'hypothèse émise au départ de l'étude : alors que l'activité stéréochimique du doublet  $6s^2$  du bismuth est susceptible de provoquer l'apparition des propriétés recherchées dans le cas des

oxydes, il n'en est pas de même dans les chlorures et sans doute plus généralement dans les halogénures. Les études structurales que nous avons réalisées montrent que, pour l'essentiel, les distances Bi-Cl varient peu à l'intérieur d'un octaèdre, contrairement au cas des oxydes où l'on relève couramment, dans la sphère de coordination du bismuth des distances Bi-O qui varient de 2,10 à 2,80 Å. Peut être faut-il voir là un effet de la plus forte polarisabilité du chlore, qui "absorbe" localement l'effet du doublet  $6s^2$  sans le transmettre au reste du cristal.

On peut trouver un indice en faveur de cette hypothèse dans le fait qu'il nous ait été possible de décrire les structures des chlorures mixtes à partir d'entités  $\text{BiCl}_6$  capables de réaliser des empilements compacts à l'instar des ions monoatomiques sphériques : il semble bien que si la présence de  $\text{Bi}^{3+}$  entraîne des perturbations dans la densité électronique, elles sont moyennées localement et ne s'étendent pas au-delà d'un octaèdre.

Si l'on conçoit bien maintenant la filiation entre toutes les phases du diagramme  $\text{Cs}_3\text{BiCl}_6 - \text{K}_3\text{BiCl}_6$ , la connaissance des mécanismes des transitions exige la détermination de structures à haute température. Des études sont en cours également pour examiner dans des chlorures complexes de ce genre, l'influence de la taille du cation central de l'octaèdre. Des phases nouvelles apparaissent lorsque l'on remplace  $\text{Bi}^{3+}$  ( $r \approx 1,03$  Å) par  $\text{In}^{3+}$  ( $r \approx 0,80$  Å) par exemple et il n'est pas à priori exclu que certaines soient non centrosymétriques.



ANNEXE A1.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

## A.I. DIFFRACTION X.

### A.I.1. METHODE DE POUDRE

Elle est employée pour l'identification des phases. Les clichés sont réalisés à l'aide d'une chambre à focalisation Guinier Lenné utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  d'une anticathode de cuivre.

### A.I.2. DIFFRACTION X A HAUTE TEMPERATURE

La chambre de diffraction X à haute température est employée pour suivre l'évolution cristallographique des composés peu hydrolysables. Les spectres sont réalisés à l'aide d'une chambre à focalisation de même type que celle utilisée pour les analyses à température ambiante, dans laquelle le déplacement du film est couplé avec la variation de température.

### A.I.3. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES GEOMETRIQUES DE LA MAILLE ET DU GROUPE SPATIAL.

Elle est réalisée par les méthodes classiques de cristal tournant et de Weissenberg. Dans les deux cas, la radiation utilisée est issue d'une anticathode de cuivre, la raie  $K_{\alpha}$  est isolée grâce à un filtre de nickel ( $\lambda_{CuK_{\alpha}} = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Elles sont mises en oeuvre sur une chambre de type STOE.

#### A.I.3.1. LA METHODE DU CRISTAL TOURNANT

Le monocristal est collé à l'extrémité d'une tige de silice placée sur une tête goniométrique. De faibles oscillations permettent d'"orienter le monocristal", c'est à dire de faire coïncider un axe cristallographique avec l'axe de rotation. Une oscillation plus importante ( $\pm 100^\circ$ ) peut alors être appliquée, elle conduit à la détermination du paramètre de maille selon la direction de rotation.

#### A.I.3.2. LA METHODE DE WEISSENBERG

Nous avons retenu la méthode d'équinclinaison. Elle permet la reconstruction du réseau réciproque et la détermination des paramètres réciproques autres que la période de répétition suivant l'axe de rotation. Il est alors possible d'accéder à l'ensemble des six paramètres de maille qui seront affinés par la suite.

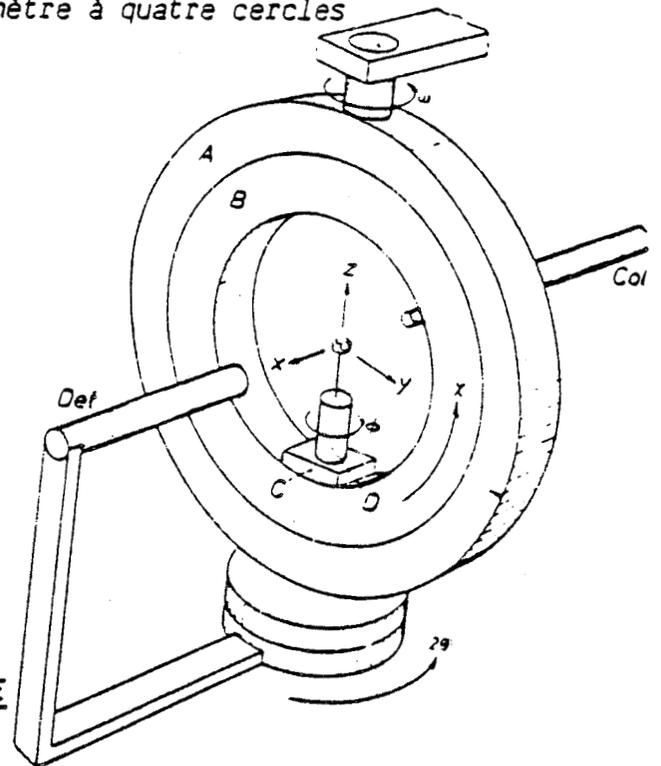
L'examen de l'égalité des intensités des réflexions conduit à la connaissance des symétries et donc du groupe de Laue. L'indexation des réflexions révèle les extinctions qui correspondent, au réseau de Bravais, et/ou aux éléments de symétrie avec glissement, ces extinctions déterminent les groupes spatiaux possibles; dans les cas où subsiste une ambiguïté, le choix entre ces groupes est effectué lors de la détermination structurale.

#### A.I.4. MESURES DES INTENSITES SUR DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE.

Elles ont été réalisées sur le diffractomètre quatre cercles Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I. Dans tous les cas la radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde  $K_\alpha$  est isolée par un monochromateur en graphite.  $\lambda_{MoK_\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ .

Fig. A.I.1: Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (Fig A.I.1) notés  $\chi, \omega, \Phi$  de façon à amener successivement chaque plan réticulaire en position de réflexion. Le détecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe vertical (commun avec  $\omega$ ) d'amplitude  $2\theta$ . La géométrie utilisée est telle que  $\theta = \omega$ .



A.I.4.1. DETERMINATION DE LA MAILLE

Le centrage du monocristal à l'intersection des trois axes de rotation étant réalisé, la recherche de la maille et de la matrice d'orientation s'effectue à l'aide du programme "PEAK HUNTING". Pour cela le diffractomètre explore l'espace réciproque de manière systématique et repère les angles de positionnement  $\chi, \theta$  et  $\Phi$  de 25 réflexions. A la fin de cette procédure, le calculateur détermine les trois vecteurs réciproques non coplanaires les plus courts et explicite la matrice d'orientation définissant les coordonnées de ces trois vecteurs suivant un trièdre de référence xyz:

$$UB = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

Le calculateur détermine également les caractéristiques de la maille réciproque contenues dans la matrice M:

$$M = UB^T \cdot UB = \begin{pmatrix} a^{*2} & a^* b^* \cos \gamma^* & a^* c^* \cos \beta^* \\ b^* a^* \cos \gamma^* & b^{*2} & b^* c^* \cos \alpha^* \\ c^* a^* \cos \beta^* & c^* b^* \cos \alpha^* & c^{*2} \end{pmatrix}$$

Dans le cas d'un réseau de Bravais non primitif, la procédure précédente conduit à l'obtention de la maille primitive de symétrie moins élevée correspondante; l'examen des particularités de la matrice  $M$  fournit alors la transformation nécessaire à l'obtention de la maille convenable (réduction de Dirichlet). Les paramètres de la maille directe sont alors calculés, ils doivent évidemment coïncider avec ceux déduits de l'étude photographique. Les 25 réflexions sont indexées.

L'opérateur optimise alors les données initiales en supprimant les réflexions de faibles intensité et en les remplaçant par les équivalentes, notamment par les réflexions de Friedel, des réflexions plus fortes. Les angles  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  des 25 réflexions sont alors remesurés avec des fentes compteur fines et les paramètres de mailles sont affinés à partir de ces angles par une procédure de moindres carrés.

La maille et la matrice d'orientation étant déterminées, le calculateur est maintenant capable de calculer les angles  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\phi$  correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plan réticulaire, la collecte des intensités peut donc être entreprise.

#### A.I.4.2. PARAMETRES DE LA COLLECTE DES INTENSITES

Il faut maintenant définir la procédure de mesure des intensités et le domaine du réseau réciproque exploré.

Les angles  $\chi$  et  $\phi$  étant fixes, l'intensité est intégrée par balayage en  $\theta/2\theta$ , les paramètres définis par l'opérateur sont:

-la largeur de balayage en  $\omega$ , (SWD); elle est déterminée de façon à atteindre le fond continu de part et d'autre de la réflexion

-la vitesse de balayage en  $\omega$  (SPE) (de l'ordre de 0,03 degré par seconde); dans le mode de mesure retenu, le fond continu est mesuré "à droite et à gauche" de la réflexion pendant une durée moitié du temps d'intégration.

Le domaine du réseau réciproque exploré est défini par:

-la valeur minimale de  $\theta$  définie par l'angle mort de l'appareil ( $2^\circ$ ):  $\theta_{\min}$

-la valeur maximale de  $\theta$  :  $\theta_{\max}$ .

-les valeurs maximales des indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  correspondant à  $\theta_{\max}$ .

-l'unité asymétrique permettant la mesure des intensités des réflexions indépendantes; elle dépend du système cristallin:

.triclinique: max une demi-sphère

.monoclinique: un quart de sphère

.orthorhombique: un huitième de sphère, ...

Dans le cas des réseaux de Bravais non primitifs, la mesure des intensités des réflexions systématiquement absentes est évitée en incrémentant, de +/- 1, des indices H,K,L définis par

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \text{SEQ} \begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}$$

SEQ vaut, par exemple, dans le cas d'un réseau I:

$$\text{SEQ} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Durant l'enregistrement, 3 réflexions de références sont mesurées à intervalle de temps régulier (en général 2 heures), afin de tester la stabilité du cristal et de l'électronique de l'appareil et de s'affranchir de tout léger mouvement du cristal. Soit  $\omega_0$  l'angle au maximum d'intensité d'une réflexion de référence et  $I_0$  l'intensité intégrée au début de l'intervalle et soient  $\omega_1$  et  $I_1$  les valeurs correspondantes à la fin de l'intervalle; si

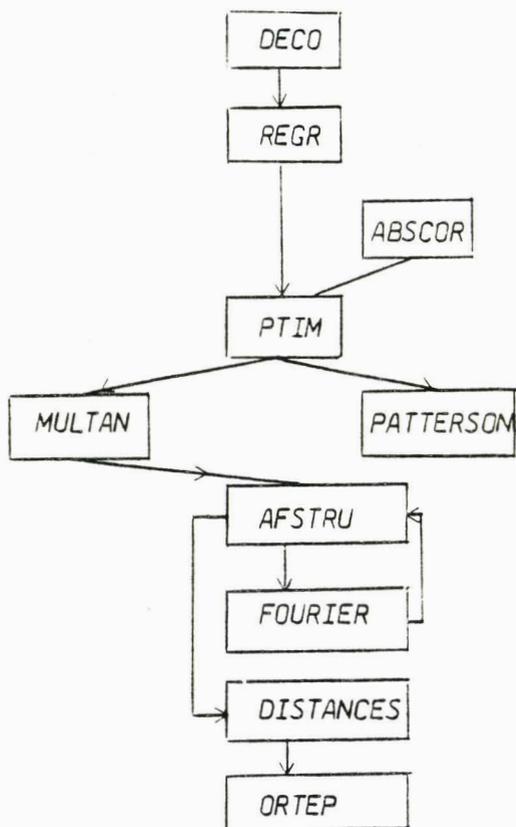
$$|\omega_1 - \omega_0| > \Delta\omega \quad \text{ou} \quad |I_1 - I_0| > f\sqrt{I_0}$$

l'ordinateur commande automatiquement la procédure de "recentrage" du monocristal: les 25 réflexions sont explorées, et les matrices UB et M recalculées. Dans tous les cas, nous avons choisi  $\Delta\omega = 0.05^\circ$  et  $f=8$ .

Pour chaque réflexion, les indices de Miller h,k,l, le nombre de coups recueillis durant le balayage de la raie P, le nombre de coups recueillis durant le comptage du bruit de fond de part et d'autre de la raie  $B_1$  et  $B_2$  sont enregistrés sur une bande magnétique.

A.I.4.3. TRAITEMENT DES INTENSITES ET DETERMINATION DES STRUCTURES.

Le traitement des intensités et la détermination des structures sont réalisés à l'aide de la chaîne de programmes suivants:



Hormis les deux derniers, l'ensemble de ces programmes est écrit en langage FORTRAN et a été utilisé sur ordinateur CII H-B. IRIS 80 du Centre Interrégional du Traitement de l'Information de l'Université de Lille I. Les deux derniers programmes sont écrits en langage HPL(proche du BASIC) et utilisés sur calculateur Hewlett Packard 9825.

Nous décrivons brièvement le rôle de chacun de ces programmes:

-DECO:

.réalise le décodage de la bande magnétique

(code ISO → code DCB)

.effectue les déductions de fond continu:

$$I_{F.C} = P - (B_1 + B_2)$$

.applique les corrections de Lorentz et de polarisation

$$I_{obs} = I_{F.C} \times L^{-1} P^{-1}$$

avec  $L^{-1} P^{-1} = \sin 2\theta (1+Q) / (Q + \cos^2 2\theta)$

$$Q = \cos^2 2\theta_{mon}$$

$\theta_{mon}$  est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite) pour la radiation  $MgK\alpha$  ( $\theta_{mon} = 6,05^\circ$ )

.calcule l'écart-type sur chaque intensité:

Pour le mode d'enregistrement choisi:

$$\sigma(I) = [P + (B_1 + B_2) + (\rho \cdot I_{F.C})^2]^{1/2}$$

$\rho$  représente les erreurs statistiques sur le comptage et vaut, dans le cas de l'électronique utilisée, 0,04.

#### -REGR

.rejette les réflexions dont l'intensité  $I_{obs}$  est inférieure à N fois l'écart type  $\sigma(I)$  et qui sont considérées comme non significatives (dans toutes les structures étudiées  $N = 3$ )

.regroupe les réflexions équivalentes compte tenu du groupe de Laue

-ABSCOR: programme optionnel.

.Effectue, lorsque cela est nécessaire, les corrections d'absorption.

#### -PTIM

Il constitue la dernière étape préparant toutes les données nécessaires à l'affinement. Après avoir effectué la moyenne des intensités équivalentes, ce programme crée un nouveau fichier, où se trouvent en regard de chaque triplet  $(h,k,l)$ , l'intensité  $I$ ,  $\sigma(I)$  et les facteurs de diffusion de chaque atome pour la réflexion considérée qui sont déterminés par interpolation de Lagrange à partir des valeurs tabulées (52).

#### -MULTAN et PATTERSON

La valeur accessible expérimentalement est l'intensité des réflexions, c'est à dire le carré du module du facteur de structure, la phase du facteur de structure est inconnue; or, la détermination directe de la répartition de la densité électronique dans la maille  $(xyz)$  nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Dans la pratique il existe, deux méthodes pour lever cette indétermination: les méthodes directes et la méthode de l'atome lourd.

.Les méthodes directes: elles sont mises en oeuvre dans le programme MULTAN et sont utilisées lorsque tous les atomes ont une contribution voisine aux facteurs de structure donc lorsqu'ils ont des facteurs de diffusion voisins: c'est le cas essentiellement des composés organiques. La présence dans les composés étudiés d'un atome de numéro atomique suffisant (Bi ou Cs) nous a incité à employer plutôt la méthode de l'atome lourd.

.Celle-ci consiste dans un premier temps à calculer la fonction de PATTERSON; obtenue par produit de convolution des fonctions densité électronique, elle est accessible à partir des intensités expérimentales; son expression peut être mise sous la forme suivante:

$$P(XYZ) = \frac{1}{V^2} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos[2\pi(hX+kY+lZ)].$$

Cette fonction tridimensionnelle possède des maxima. Le vecteur joignant l'origine à un maximum est équipollent à un vecteur interatomique entre deux atomes A et B du cristal; l'intensité du maximum est égale, en première approximation, au produit des numéros atomiques des atomes A et B. Les maxima les plus intenses représenteront donc les vecteurs interatomiques; il sera alors possible d'en déduire les coordonnées des atomes.

#### -AFSTRU

C'est le programme d'affinement des paramètres structuraux (coordonnées réduites x,y,z et coefficients d'agitation thermique). L'affinement est réalisé à l'aide d'une modification mise au point au laboratoire (53) du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de PREWITT (54). La fonction minimisée est  $(|F_o| - |F_c|)^2$  où  $|F_o|$  représente le terme de pondération,  $|F_o|$  la racine carrée de l'intensité observée et  $|F_c|$  le module du facteur de structure calculé à partir de l'expression générale:

$$F_c = K \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} e^{-B_j}$$

dans laquelle K est le facteur d'échelle,  $f_j$  le facteur de diffusion atomique et  $e^{-B_j}$  le facteur de température de l'atome j.

Remarques:

. Le facteur de mise à l'échelle  $K$  est affiné par moindres carrés à chaque cycle. Lors d'un premier calcul sans affinement, il est estimé par remise à l'échelle simple:

$$K = \frac{\sum F_o}{\sum F_c}$$

. Le facteur  $f_j$  est formé de plusieurs termes:

- Le facteur de diffusion proprement dit qui varie en fonction de  $\sin \theta / \lambda$ .

- Les termes de correction de la dispersion anormale. Celle-ci intervient lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est proche d'une discontinuité d'absorption de l'élément diffractant; elle est corrigée par l'introduction d'un facteur qui comprend une partie réelle  $f'$ , généralement négative, et une composante imaginaire  $f''$ . Le facteur de diffusion de l'atome  $j$  s'écrit alors:

$$f_j = f_{oj} + \Delta f'_j + i \Delta f''_j$$

Les valeurs utilisées sont celles de Cromer et Liberman (29).

. Dans les premières étapes de l'affinement, la vibration thermique des atomes est supposée isotrope; le facteur de température intervient donc par l'expression:

$$e^{-\frac{\beta_j \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

Le coefficient d'agitation thermique isotrope  $\beta_j$  exprimé en  $\text{Å}^2$  sera affiné.

Par la suite, l'agitation thermique est considérée comme anisotrope et est représentée par un ellipsoïde dont la connaissance nécessite l'affinement de six coefficients  $\beta_{ij}$  qui interviennent dans l'expression:

$$\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$$

Les positions équivalentes du groupe d'espace sont générées à partir de cartes décrivant les opérations de symétrie, abstraction faite de celles dues au réseau de BRAVAIS. Le programme tient compte des contraintes imposées par les éléments de symétrie à certaines positions (exemple: position  $x, x, x$ , un seul paramètre doit être affiné et la correction appliquée aux trois coordonnées).

Les facteurs de reliabilité  $R_1$  et  $R_2$  permettent de contrôler la convergence de l'affinement et donnent une indication de la vraisemblance des résultats: plus ces facteurs sont faibles, plus la confiance accordée aux résultats doit être importante. Les expressions de  $R_1$  et  $R_2$  sont:

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{|F_o|}$$

$$R_2 = \left( \frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2 \quad 1/2}{\sum F_o^2} \right)$$

$\omega$  est un coefficient de pondération tenant compte des erreurs expérimentales.

#### -FOURIER.

La synthèse de Fourier différence ou "série différence" permet de déterminer les positions des atomes légers, celles des atomes lourds étant connues.

La densité électronique à l'intérieur d'un cristal est:

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

Si la densité électronique  $\rho_c$  due aux atomes lourds est retranchée de cette fonction, l'expression obtenue représentera la contribution à la densité électronique des atomes légers:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = \frac{1}{V} \sum \sum \sum (|F_o| - |F_c|) e^{i\alpha_c} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

où  $F_o$  est le facteur de structure observé et  $F_c$  le facteur de structure calculé pour les atomes lourds; cette fonction appelée "série différence" peut être calculée en attribuant à  $F_o$  la phase  $\alpha_c$  calculée pour  $F_c$ .

Il est donc possible en alternant les cycles d'affinement et les synthèses de Fourier différences de trouver de proche en proche la position de l'ensemble des atomes constituant le motif moléculaire.

#### -DISTANCES

Ce programme calcule les distances interatomiques et les angles de liaison, il permet aussi d'accéder à l'équation de plans moyens et de la distance des atomes à ces plans lorsque la molécule comporte des parties proches de la planéité. L'expression du plan moyen est sous la forme:

$PX+QY+RZ+S=0$ , où  $X, Y, Z$  sont en Å et  $P, Q, R$  sont les cosinus directeurs par rapport à un système d'axes orthonormés ( $x$  le long de  $a$ ,  $y$  dans le plan  $ab$ ,  $z$  le long de  $c^*$ ).

#### -ORTEP

La représentation de la structure est réalisée sur la table traçante d'un ordinateur HEWLETT-PACKARD 9825. Le programme mis en oeuvre est une version locale de NOWOGROCKI du programme ORTEP de JOHNSON (55)

## A.II. MESURES DIELECTRIQUES

3 appareillages ont été utilisés pour étudier nos produits dans ce domaine.

1- Mesure de la permittivité en fonction de la température pour mettre en évidence des transitions

2- Mesure de la polarisation en fonction du champ appliqué

3- Mesure de thermocourant en fonction de la température

- C'est la première technique que nous avons le plus utilisé

### A.II.1. Préparation des échantillons

Les mesures doivent être effectuées sur des échantillons de compacité maximale. Trois possibilités sont alors envisageables :

- monocristal

- bloc fondu surfacé

- poudre compactée puis frittée

- Seule la dernière a été utilisée. Les produits synthétisés sont finement broyés et homogénéisés dans un mortier d'Agate. La poudre obtenue est ensuite comprimée à l'aide d'une presse hydraulique sous forme de pastilles de 13mm de diamètre et d'épaisseur 1mm. La pression appliquée est de 2,5 kbars. Dans ces conditions, les compacités obtenues sont de l'ordre de 90%. Un frittage à température inférieure à la température de fusion ne permet pas dans notre cas d'augmenter de façon appréciable la compacité ; de plus, il s'accompagne d'une légère décomposition des échantillons

### A.II.2. Métallisation des pastilles

Pour assurer de bons contacts électriques entre la pastille et les électrodes de la cellule de mesure, il est nécessaire d'effectuer un dépôt métallique sur les faces des échantillons frittés (dépôt d'Au dans notre cas). L'utilisation de la technique d'évaporation sous vide permet d'éviter toute pollution à l'interface échantillon-électrode qui pourrait résulter de l'application d'une laque d'or ou d'Ag. Elle procure en outre une meilleure adhérence du dépôt métallique sur le matériau.

### A.II.3. Description de l'ensemble de mesure

L'ensemble de mesure diélectrique est constitué par :

- Un module de commande composé d'un TRS 80
- Un pont de mesure RLC automatique ESI 2110 pouvant travailler à 3000 fréquences allant de 20Hz à 20kHz sous tension imposée de 10 à 1500mV par pas de 10mV ou courant de 1 à 100mA par pas de 1mA.
- Un mVoltmètre à sortie BCD
- Un four programmable remplaçable par un bain réfrigéré pour les mesures basses températures.
- Une cellule de mesure (fig. A.II.1.).
- La cellule de mesure a été réalisée à partir d'un modèle de cellule utilisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de Bordeaux par Drache.

La pastille est pincée entre deux blocs d'inox soudés sur des tiges ramenant le circuit électrique à l'extérieur de la cellule. Un thermocouple chromel alumel disposé le plus près possible de la pastille permet de connaître à tout moment la température de la pastille grâce à un mVoltmètre. La communication des circuits avec l'extérieur se fait par l'intermédiaire de connexions étanches et isolées électriquement.

L'enveloppe de la cellule est constituée pour la partie à chauffer par un tube en pyrex ou de quartz suivant la température maximale à atteindre.

Une sortie à plusieurs voies permet de travailler sous vide dynamique ou sous atmosphère contrôlée d'Argon ou d'He par exemple, maintenue à pression atmosphérique avec l'aide d'une poche à gaz souple.

Les informations obtenues lors des manipulations sont la température, la capacité de la pastille et la perte diélectrique. En effet, dans le cas le plus simple un diélectrique peut-être considéré comme une capacité pure  $C$  en parallèle avec une résistance pure  $R$ . L'admittance complexe d'un tel dipôle est :  $1/Z = (1/R + j\omega C)^{1/2}$  (fig. A.II.2.).

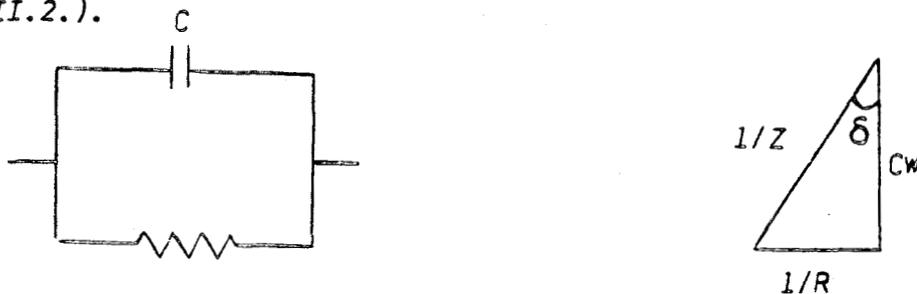


Figure A.II.2.

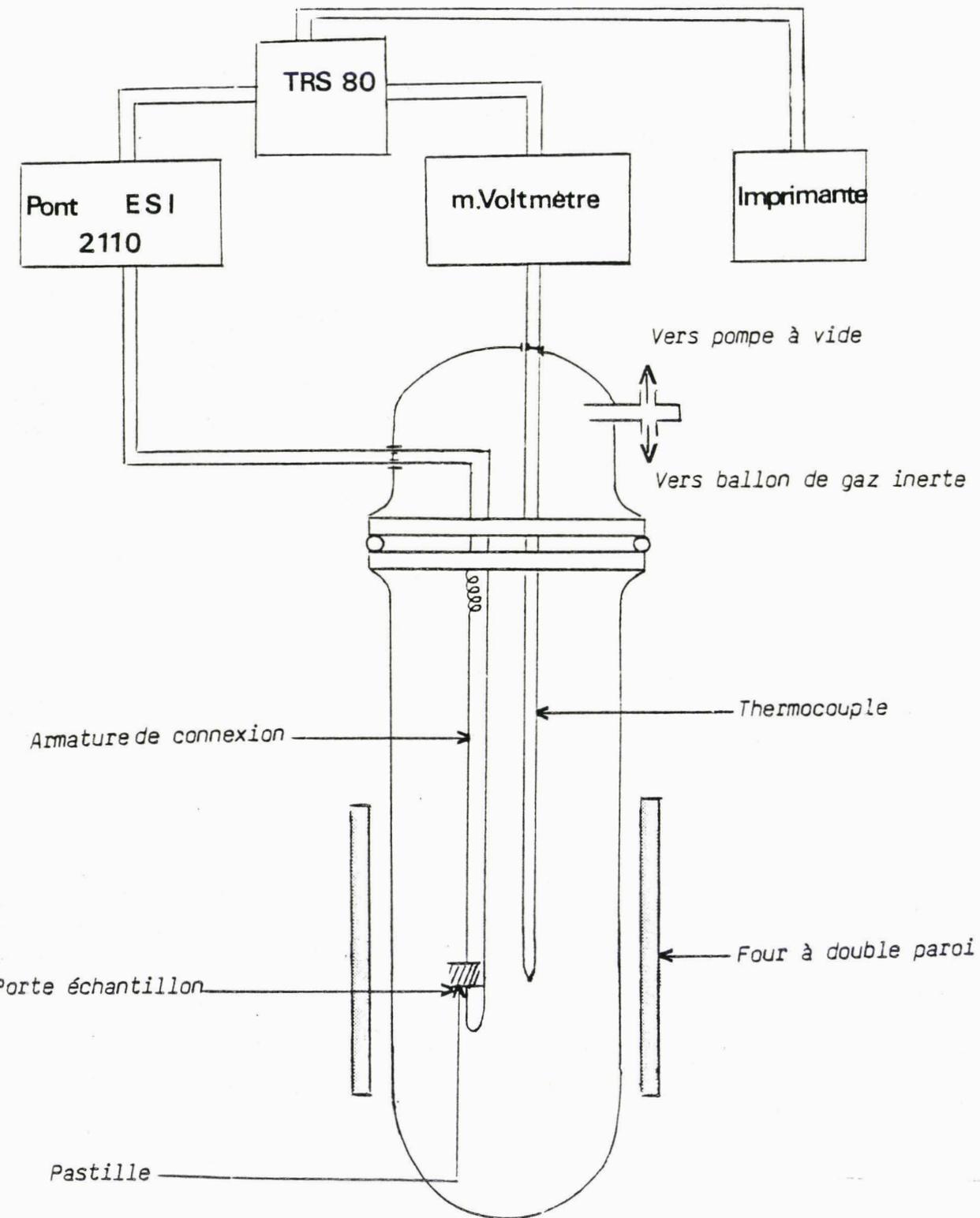


Figure A.II.1.

Cellule de mesures diélectriques

et la perte diélectrique  $D$  est donnée par :

$$D = \operatorname{tg} \delta = \frac{I}{R}$$

Le pont de capacité utilisé donne à chaque instant un couple de valeurs  $C$  et  $D$ . La capacité mesurée par le pont représente en fait la somme :

$$C_{\text{mesurée}} = C_{\text{échantillon}} + C_p \text{ parasites de la cellule dus à des lignes de champ entre les armatures.}$$

$$C_{\text{échantillon}} = \frac{C_0}{\epsilon_0}$$

$C_0$  : capacité qu'aurait l'échantillon s'il était constitué de vide

$\epsilon_0$  : permittivité du vide

$\epsilon$  : permittivité du diélectrique

$\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon'_r =$  permittivité relative du diélectrique

$$C_{\text{mesurée}} = \epsilon'_r C_0 + C_p \quad (1) \quad \text{d'où} \quad \epsilon'_r = \frac{C_{\text{mesurée}} - C_p}{C_0}$$

$C_0$  pour un condensateur plan d'électrodes de surface  $S$  séparées par une distance  $e$

$$C_0 = \frac{10^{-9} S}{36 \pi e}$$

$C_p$  a été déterminé à partir d'une pastille de polyéthylène de constante diélectrique connue. D'après la formule (1), elle est égale à 4pF.

L'étude de la variation de  $\epsilon'_r$  et/ou  $\operatorname{tg} \delta$  en fonction de la température représente une méthode très sensible pour la mise en évidence de transitions de phase. Celles ci se manifestent généralement par des accidents dans les courbes.

### A.III. METHODES THERMIQUES

#### A.III.1. A.T.D.

Les études par A.T.D. ont permis d'obtenir les températures de transition et de fusion des phases décrites dans les chapitres précédents. Les échantillons sont placés dans des tubes de quartz scellés sous vide, dont le fond a été adapté de manière à augmenter le contact entre l'échantillon et le thermocouple. Les mesures ont été faites à l'aide de l'appareillage Linseis 61/10.

#### A.III.2. D.S.C.

Cette technique permet de déterminer les enthalpies de transition. L'appareillage utilisé est Perkin-Elmer D.S.C. 2. Les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisées ont été de 20°/min. pour des quantités d'échantillon allant de 20 à 40 mg. Les mesures se font dans des capsules d'aluminium serties pour des températures allant de l'azote liquide (-180°C) à 500°C et dans des capsules d'or pour les hautes températures.

#### A.IV. METHODES DE SYNTHESE

- Les produits de départ utilisés sont des produits Merck de pureté supérieure à 99,9%. Les halogénures monovalents (CsCl NaCl KCl ...) sont portés à l'étuve ( 130°C) plusieurs heures avant leur utilisation afin d'en éliminer toute trace d'eau. Les sels de bismuth ( $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{BiBr}_3$  ...) sont manipulés exclusivement en boîte à gants sèche deshydratée sur tamis moléculaire et anhydrique phosphorique en raison de leur grande hygroscopicité.

- Les synthèses sont effectuées dans des tubes de silice transparente mis à l'étuve préalablement. Les tubes contenant les mélanges sont tirés sous vide  $< 10^{-2}$  Torr pendant deux heures environ avant d'être scellés.

- Les mélanges sont alors portés progressivement à la température de fusion (700°C) dans un four type Adamel. Lorsque le point de fusion est atteint, les tubes sont sortis du four, agités à plusieurs reprises pour homogénéiser le mélange et remis. Le refroidissement se fait lentement pour favoriser la cristallisation.

- Une autre méthode de préparation envisageable est celle qui se passe dans la phase solide uniquement. Elle consiste à porter les mélanges à quelques degrés au dessous de la température de fusion et à les laisser à cette température plusieurs heures voire plusieurs jours afin de permettre à la réaction solide solide de se réaliser. Cette méthode nécessite cependant des broyages intermittents pour homogénéiser le mélange. Nous l'avons essayée mais les résultats obtenus sont les mêmes que ceux obtenus dans le cas de la fusion des mélanges.

Toutes nos réactions ont donc été réalisées par la fusion et refroidissement des produits de départ.

ANNEXE A2.

CALCUL DE LA DISTANCE  $d_{100}$  DANS UNE MAILLE TRICLINIQUE

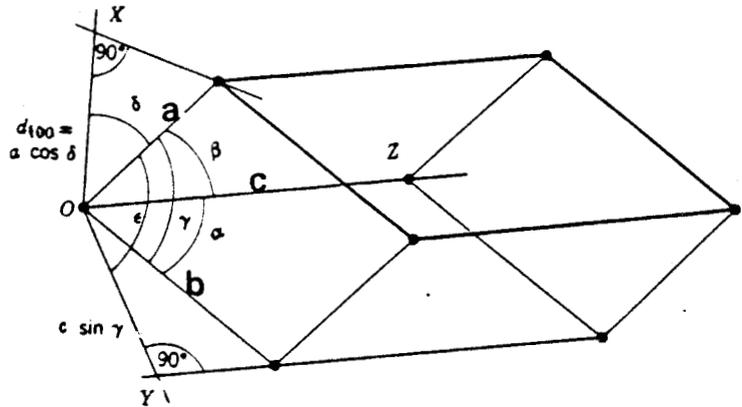
L'espacement entre deux couches consécutives dans une maille triclinique est donné par le calcul de la distance interréticulaire  $d_{100}$ .

Sur la figure ci-contre

$$d_{100} = \cos \delta \cdot a$$

Les trois angles  $\epsilon$ ,  $\beta$  et  $\delta$  sont reliés par la relation suivante :

$$\cos^2 \epsilon + \cos^2 \beta + \cos^2 \delta = 1$$



$\delta$  peut être exprimé en fonction des trois angles connus  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sachant que :

$$\cos \delta = (\cos 90 - \alpha) \cos \epsilon + \cos \alpha \cos \beta + \cos 90 \cos \delta$$

$$\cos \delta = \sin \alpha \cos \epsilon + \cos \alpha \cos \beta$$

$$\cos \delta - \cos \alpha \cos \beta$$

$$d'où \cos \epsilon = \frac{\cos \delta - \cos \alpha \cos \beta}{\sin \alpha}$$

ce qui donne pour  $\cos \delta$  :

$$\cos \delta = (1 - \cos^2 \beta - \cos^2 \epsilon)^{1/2}$$

Dans  $Cs_2BiCl_6$  PI :  $\alpha = 90,12^\circ$

$$\beta = 106,99^\circ$$

$$\gamma = 99,24^\circ$$

ce qui donne  $\cos \delta = 0,94268$ .

*BIBLIOGRAPHIE*

- 1- LANDOLT BORNSTEIN, Vol.3, Ferro and antiferroelectric substances, Ed. Springer Verlag , Berlin, 1969.
- 2- B.V. BEZNOSIKOV & S.V. MISUYL, Kristallografiya, 23, 622, 1978.
- 3- G. BAUD, L. BARADUC, P. GAILLE & J.C. COUSSEINS, C. R. A. S. (Paris), 272 C, 1328, 1971.
- 4- L.R. MORSS, M. SIEGAL, L. STENGER & N. EDELSTEIN, Inorg. Chem., 9(7), 1771, 1970.
- 5- G. MEYER & E. DIETZEL, Rev. Chim. Miné., 16, 189, 1979
- 6- G. MEYER & H.C. GAEBELLE, Z. Anorg. Allg. Chem., 445, 147, 1978.
- 7- S.C. ABRAHAMS & J.L. BERNSTEIN, Acta Cryst., B 37, 1332, 1981
- 8- I.N. FLEROV, M.V. GOREV, I.M. ISKORNEV & I.T. KOKOV, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad), 24, 2267, 1982.
- 9- R.W. SCHWARTZ & S.F. WATKINS, J. Chem. Soc., Trans. II, 72, 565, 1976.
- 10- R. NEVALD, F.W. VOSS & O.V. NIELSEN, Solid State Commun., 32, 1223, 1979.
- 11- G. MAIRESSE, Thèse Doctorat d'Etat, Lille I, 1978.
- 12- \* J.C. BOIVIN, D. THOMAS & G. TRIDOT, C. R. A. S. (Paris), 268, 1149, 1969.
  - \* F. ABRAHAM, D. THOMAS & G. NOWOGROCKI, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 98, 25, 1975.
  - \* P. CONFLANT, J.C. BOIVIN & D. THOMAS, J. Solid State Chem., 35, 192, 1980.
  - \* P. CONFLANT, J.C. BOIVIN, G. NOWOGROCKI & D. THOMAS, Solid State Ionics, 9 et 10, 925, 1983.
- 13- M.V. GOREV, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad), 25, 566, 1983
- 14- F. PELLE, B. JACQUIER, J.P. DENIS & B. BLANZAT, J. of Lum., 17, 61, 1978.
- 15- F. PELLE, J.P. DENIS & B. BLANZAT, J. of Lum., 24/25, 127, 1981.
- 16- I.N. FLEROV, M.G. GOREV, I.M. ISKORNEV & I.T. KOKOV, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad), 24, 2267, 1982
- 17- P. BARBIER, G. MAIRESSE & M. DRACHE, Solid State Comm., 43, 797, 1982.

- 18- P. BARBIER, G. MAIRESSE & M. DRACHE, *J. Solid State Chem.*, 42, 653, 1982.
- 19- L.R. MORSS & W.R. ROBINSON, *Acta Cryst.*, B 28, 653, 1972.
- 20- V.M. GOLDSCHMIDT, *Naturwissenschaften*, 14, 477, 1926.
- 21- J.A. CAPE, R.L. WHITE & R.S. FEIGELSON, *J. Applied Physics*, 45(13), 5001, 1969.
- 22- S.B. STEPINA, I.V. VLASOVA, N.P. SOKOLOVA & V.E. PLYUSHCHEV, *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 13(10), 415, 1968.
- 23- G. MEYER & A. SCHONEMUND, *Z. Anorg. All. Chem.*, 468, 185, 1980.
- 24- F. LAZARINI, *Acta Cryst.*, B33, 1954, 1977.
- 25- K. KIHARA & U.T. SUDO, *Z. Krystallogr.*, 134, 142, 1971.
- 26- F. LAZARINI, *Acta Cryst.*, B33, 2961, 1977.
- 27- N. WALKER & D. STUART, *Acta Cryst.*, A 39, 158, 1983.
- 28- G. NOWOGROCKI, *Programme non publié*, 1984.
- 29- \* D.T. CROMER & J.T. WABER, *Acta Cryst.*, 18, 104, 1965.  
\* D.T. CROMER & D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.*, 53(5), 1891, 1970.
- 30- R.D. SHANNON, *Acta Cryst.*, A 32, 751, 1976.
- 31- F. LAZARINI, *Acta Cryst.*, B 34, 2288, 1978.
- 32- A. TRESSAUD, *Communication Personnelle*.
- 33- Y. NODA, M. MORI & Y. YAMADA, *J. Phys. Soc. Japan*, 45(3), 954, 1978.
- 34- A. WOLDBERG, *Acta Cryst.*, B 25, 161, 1969.
- 35- K. KNOX & D.W. MITCHELL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 253, 1961.
- 36- H.G.F. WINKLER, *Acta Cryst.*, 7, 33, 1954.
- 37- D. BABEL & R. HAEGELE, *J. S.S.C.*, 18, 39, 1976.
- 38- G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem. 1965.*, 27, 993, 1964.
- 39- E.G. STEWARD & H.P. ROOKSBY, *Acta Cryst.*, 6, 49, 1953.
- 40- V.H. BODE & E. VOSS, *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, Bd 290, 1957.
- 41- NARAY-SZABO & K. SASVARI, *Z. Krist.*, 99, 27, 1938.
- 42- B.O. LOOPSTRA & H.M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, B 25, 787, 1969.
- 43- Z. AMILIUS, B.V. LAAR & H.M. RIETVELD, *Acta Cryst.*, B 25, 400, 1969.
- 44- F.J. EUVING & L. PAULING, *Z. Krist.*, 68, 223, 1928.
- 45- L.R. MORSS & J. FUGER, *Inorg. Chem.*, 8, 1433, 1969.
- 46- I.D. BROWN, *Canad. J. Chem.*, 42, 2758, 1964.
- 47- V.W. VIEBAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 338, 335, 1971.
- 48- J.H. BURNS, A.C. TENNISSEN & D. BRUNTON, *Acta Cryst.*, B 24, 225, 1968.
- 49- W. MASSA, *Z. Krist.*, 153 (3-4), 201, 1980.

- 50- R.W.G. WYCKOFF, 2nd Ed Interscience, New York, 1965.
- 51- G. BRUNTON, Mater. Res. Bull., 6, 555, 1971.
- 52- International Tables for X ray Crystallography, IV, Birmingham, Kynoch Press, 1974.
- 53- J. TREHOUX, G. NOWOGROCKI, Programmes d'Affinement des paramètres structuraux (non publiés).
- 54- C.T. PREWITT, SFLS-5, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, 1966.
- 55- C.K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, 1965.

