

## Ordre local dans quelques verres fluores du systeme $\text{PbF}_2\text{-}M_t^{\text{II}}\text{F}_2\text{-}M_t^{\text{III}}\text{F}_3$ par EXAFS

A. LE BAIL, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE

*Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques, ERA 609, Faculté des Sciences du Mans, Route de Laval, 72017 Le Mans Cédex, France*

Received July 8, 1983; in revised form November 1, 1983

The local environment of transition metal ( $M_t$ ) and lead has been studied by EXAFS for some fluoride glasses in the system  $\text{PbF}_2\text{-}M_t^{\text{II}}\text{F}_2\text{-}M_t^{\text{III}}\text{F}_3$  ( $M_t^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $M_t^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ). Theoretical phase shifts and backscattering amplitude are used after testing with crystallized fluorides of various structures. Transition metals are sixfold coordinated and  $M_t\text{-F}$  distances are very close to those known in crystallized compounds. Lead has eight to nine fluorine neighbors forming a very distorted polyhedra. Radial distributions, partially corrected for phase shifts, show a very weak second peak but the second neighbors nature and the distances cannot be determined without ambiguity.

L'environnement à courte distance des éléments de transition ( $M_t$ ) et du plomb a été établi par EXAFS pour des verres fluorés du système  $\text{PbF}_2\text{-}M_t^{\text{II}}\text{F}_2\text{-}M_t^{\text{III}}\text{F}_3$  ( $M_t^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ;  $M_t^{\text{III}} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ ). La méthode d'analyse est fondée sur l'application de déphasages et amplitudes théoriques testés préalablement dans le cas de fluorures cristallisés de structures diverses. Une coordinence 6 pour les métaux de transition et des distances  $M_t\text{-F}$  analogues aux distances observées pour des composés cristallisés sont mises en évidence. Le plomb s'entoure de 8 à 9 fluors formant un polyèdre fortement déformé. Les distributions radiales, déterminées après une correction partielle de déphasage, font apparaître un second pic de faible intensité; cependant, la nature des seconds voisins et de ce fait les distances ne peuvent être déterminées de façon univoque.

### I. Introduction

Les verres fluorés des systèmes  $\text{PbF}_2\text{-}M_t^{\text{II}}\text{F}_2\text{-}M_t^{\text{III}}\text{F}_3$ , où  $M_t$  sont des éléments de transition  $3d$ , forment une récente famille autorisant de larges domaines vitreux et des associations variées d'ions magnétiques (1, 2). La transparence de certains d'entre eux s'étend dans le visible et l'infrarouge de 250 à 8000 nm et leur capacité à être dilués par des lanthanides leur confère des propriétés de luminescence (3). L'étude magnétique des verres de composition " $\text{PbMnFeF}_7$ " et " $\text{Pb}_2\text{MnFeF}_9$ " a mis en évidence des propriétés de verre de spin

conservées lors de la dilution de Mn par Zn ou de Fe par Ga (4-7).

Fondamentalement, la compréhension de ces propriétés nécessite une approche structurale; or, si la synthèse des verres fluorés a connu un développement considérable ces huit dernières années (1, 2, 8, 9), seule la structure des fluorobéryllates a fait l'objet d'études approfondies. Les verres de  $\text{BeF}_2$  sont construits sur le modèle d'arrangement de tétraèdres des verres silicatés; ce n'est pas le cas des fluorozirconates et des verres fluorés des éléments de transition qui apparaissent entièrement originaux par la coordinence élevée des élé-

TABLEAU I  
PARAMÈTRES DES AFFINEMENTS AU SEUIL K DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION POUR LES COMPOSÉS CRISTALLISÉS (LES VALEURS SOULIGNÉES AINSI QUE LE NOMBRE DE RÉTRODIFFUSEURS SONT IMPOSÉS)

Composé—Seuil		Rétro- diffuseurs	$R_j$ (EXAFS) (Å)	$\bar{R}$ (R.X.) (Å)	$\sigma_j$ (EXAFS) (Å)	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)
$Pb_3Fe_3F_{19}$	Fe	6 F	1.932	1.970	0.034	0.462	+6
$CsZnFeF_6$	Fe	6 F	1.937	1.97	0.072	0.514	+6
		2Fe + 4Zn	3.63	3.67	0.059	<u>0.514</u>	-17
$LiMnFeF_6-\alpha$	Fe	6 F	1.936	1.935	0.037	0.438	+7
		6 Mn	3.695	3.720	0.065	<u>0.438</u>	-9
	Mn	6 F	2.122	2.126	0.054	<u>0.400</u>	+8
		6 Fe	3.695	3.720	0.064	<u>0.400</u>	-8
$MnF_2$	Mn	6 F	2.124	2.120	0.075	0.254	+8
		2 Mn	3.270	3.310	0.078	<u>0.254</u>	-8
		8 Mn	3.851	3.823	0.101	<u>0.254</u>	-8
$ZnF_2$	Zn	6 F	2.028	2.033	0.079	0.324	+10
		2 Zn	3.130	3.134	0.095	<u>0.324</u>	-2
		8 Zn	3.671	3.676	0.096	<u>0.324</u>	0
$NaCaZn_2F_7$	Zn	6 F	2.015	2.01	0.090	0.363	+11
		6 Zn	3.665	3.67	0.095	<u>0.363</u>	+4
$CsZnGaF_6$	Zn	6 F	2.014	1.95	0.090	0.484	+10
		2Zn + 4Ga	3.582	3.64	0.075	<u>0.484</u>	-7
	Ga	6 F	1.890	1.95	0.083	<u>0.603</u>	+10
		2Ga + 4Zn	3.611	3.64	0.075	<u>0.603</u>	-9
$Cs_2LiGaF_6$	Ga	6 F	1.908	1.930	0.083	0.647	+11
		6 Cs	3.754	3.860	0.125	<u>0.647</u>	-19

ments formateurs: une récente étude des verres du système  $ZrF_4-BaF_2$  signale une coordinence de 7 à 8 (10) pour le zirconium; une coordinence octaédrique a été établie pour les ions  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ , et  $Ni^{2+}$  dans les systèmes  $PbF_2-M_t^{II} F_2-M_t^{III} F_3$  par étude des spectres d'absorption dans le visible (2). Pour ces derniers systèmes, une caractérisation complète de l'ordre local moyen par les méthodes classiques de diffraction, nécessiterait la détermination de dix fonctions de corrélation partielles, ce n'est guère réalisable. Cependant, le comportement verre de spin offrait l'opportunité d'accéder aux fonctions de corrélations de

paires d'ions magnétiques par diffraction de neutrons: les résultats de cette étude (11) mettent en évidence une corrélation antiferromagnétique à 3,6 Å entre paires  $M_t-M_t$  ( $M_t = Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) pour les compositions " $PbMnFeF_7$ " et " $Pb_2MnFeF_9$ ." Dans une hypothèse de coordinence 6 pour ces ions (fondée sur la cristallographie des fluorures des éléments de transition 3d), cette distance implique des connections entre octaèdres  $M_tF_6$  exclusivement par leurs sommets.

L'EXAFS constitue une méthode d'approche privilégiée pour de tels systèmes à multicomposants dans la mesure où elle

permet d'établir séparément l'environnement relatif à chacun des éléments constituants. Nous reportons ici les résultats de l'analyse des structures étendues des spectres d'absorption des rayons X aux seuils  $K$  des éléments de transition et  $L_{III}$  du plomb pour les verres de composition "PbMnFeF<sub>7</sub>" et "Pb<sub>2</sub>M<sub>t</sub><sup>II</sup>M<sub>t</sub><sup>III</sup>F<sub>9</sub>" ( $M_t^{II} = Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ;  $M_t^{III} = Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ). Les spectres d'absorption de fluorures cristallisés (Tableau I) contenant ces éléments  $3d$  et/ou du plomb pour des mêmes degrés d'oxydation ont également été traités afin d'évaluer différents paramètres nécessaires à l'analyse EXAFS et établir l'applicabilité de déphasages et amplitudes théoriques.

## II. Conditions Experimentales

Les verres des systèmes PbF<sub>2</sub>-M<sub>t</sub><sup>II</sup>F<sub>2</sub>-M<sub>t</sub><sup>III</sup>F<sub>3</sub> ont été préparés par fusion des mélanges de fluorures très purs en creuset de platine couvert, dans un four à moufle à 750°C, suivie d'une coulée sur une sole de bronze chauffée à 220°C; l'utilisation d'un rouleau de bronze permet d'obtenir des lames d'épaisseur variable. Le mélange, le chauffage et la coulée, s'effectuent intégralement à l'intérieur d'une boîte à gants séchée par un *Dryer* automatique U.S.D. La préparation des échantillons cristallisés de référence a été réalisée par union directe des fluorures élémentaires en tube d'or scellés.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron de l'anneau D.C.I. à Orsay (12). Le monochromateur est un monocristal "channel cut" de silicium; l'absorption est déduite des mesures de l'intensité du faisceau monochromatique dans des chambres à ionisation placées avant et après l'échantillon pour des orientations successives du monochromateur (le pas, constant en énergie, est de 1 eV pour les spectres et de 0,25 eV pour un enregistrement précis des seuils). Une valeur de 8991 eV pour la posi-

tion du pic d'intensité maximale au seuil  $K$  du cuivre—métal est retenue pour étalonnage.

Tous les échantillons ont été réalisés par dépôt de poudre tamisée sur bandes de ruban adhésif; un compromis acceptable entre la statistique de comptage et l'amplitude des modulations EXAFS a été recherché en variant le nombre de couches de ruban. Des essais avec les réflexions 220 et 400 du monochromateur n'ont pas permis d'éliminer totalement la contamination du faisceau par des harmoniques; ce phénomène est particulièrement sensible aux seuils  $K$  du manganèse et du fer (6537 et 7111 eV) pour les échantillons contenant du plomb où l'on identifie la présence du seuil  $L_{III}$  (13 041 eV) du plomb 20 eV avant le seuil du manganèse et du seuil  $L_{II}$  (15 205 eV) 480 eV après le seuil du fer. La réduction d'amplitude du signal EXAFS associée à la réflexion du second ordre reste cependant inférieure à 5%.

## III. Methodes d'Analyse

Les modulations EXAFS définies selon l'expression:

$$X(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)},$$

où

$$k(\text{\AA}^{-1}) = \frac{1}{0,529} \left( \frac{E - E_0}{13,605} \right)^{1/2},$$

ont été déterminées selon une procédure standard (12): le fond continu d'absorption précédant le seuil a été approximé d'après la formulation de Victoreen (13) et retranché au spectre par extrapolation au delà du seuil; le spectre résultant  $\mu(k)$  a été normalisé au moyen du coefficient d'absorption atomique  $\mu_0(k)$  évalué selon une procédure combinant une approximation par un polynôme et un lissage jusqu'à disparition des ondulations.

En raison de la décroissance rapide de l'amplitude de rétrodiffusion du fluor en fonction de l'énergie, nous avons appliqué une pondération de  $X(k)$  par  $k^3$ . Le module  $|F(R)|$  de la transformée de Fourier de  $f(k) = k^3 X(k)$  a été calculé en retenant des bornes d'intégration  $k_{\min}$  et  $k_{\max}$  correspondant à une amplitude proche de zéro pour  $f(k)$ . Les fonctions partielles  $f_j(k)$  associées aux sphères de coordination d'ordre  $j$  de l'élément absorbant ont été séparées par transformée inverse de  $F(R)$  dans les intervalles  $(R_{\min}, R_{\max})_j$  estimés d'après le module  $|F(R)|$ . Ces spectres filtrés ont été approximés selon l'expression (14):

$$f_j(k) = (k/R_j)^2 N_j S_0^2(k) T_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2(R_j - \Delta)/\lambda} \sin(2kR_j + \phi_j(k)), \quad (1)$$

où:

- $R_j$  rayon moyen de la sphère de coordination  $j$
- $N_j$  nombre de rétrodiffuseurs
- $S_0^2$  facteur multiélectronique
- $T_j$  amplitude de rétrodiffusion
- $\sigma_j$  écart type de la distribution de distances
- $\lambda$  libre parcours moyen des électrons
- $\phi_j$  déphasage total (atome central et rétrodiffuseurs)

Nous avons utilisé les déphasages et amplitudes théoriques de Teo et Lee (15) pour lesquels l'expression (1) est spécialement adaptée: les effets du libre parcours moyen des électrons étant inclus en majeure partie dans  $T_j(k)$  de telle sorte que le paramètre  $\Delta$  est habituellement assimilé à  $R_1$  (15, 16). Leur applicabilité à des fluorures cristallisés a été testée en affinant les paramètres  $R_j$ ,  $\sigma_j$ , et  $S_0^2$  ( $N_j$  fixé) selon une méthode de moindres carrés, le seuil  $E_0$  étant ajusté au meilleur affinement, cette dernière procédure permettant théoriquement de compenser l'erreur commise en appliquant à des ions des déphasages calculés pour des atomes neutres (15, 16). La transférabilité

des valeurs de  $S_0^2$  (considéré en approximation comme indépendant de  $k$  sera admise pour les verres permettant d'affiner  $N_j$ ,  $R_j$ , et  $\sigma_j$  en laissant toujours  $E_0$  ajustable.

Un effet systématique des déphasages est de déplacer la position des pics de  $|F(R)|$  vers des valeurs plus faibles de quelques dixièmes d'Ångstroem par rapport aux distances réelles; de plus, la non linéarité en  $k$  des déphasages entraîne une asymétrie plus ou moins marquée de ces pics pouvant aller jusqu'à un dédoublement, la partie la plus affectée se situant toujours aux plus faibles valeurs de  $R$ . De ce fait, dans le cas de distances faibles entre premiers voisins, des difficultés importantes peuvent survenir dans le choix de la limite  $R_{\min}$  permettant d'isoler la première sphère de coordination dans la mesure où  $F(R)$  présente fréquemment un "pré-pic" indicatif d'une erreur d'estimation de  $\mu_0(k)$ . Les oscillations parasites associées à la troncature de l'intégrale de Fourier compliquent ce problème (17). Afin de lever l'ambiguïté, nous avons appliqué aux fonctions  $f(k)$  une fenêtre gaussienne  $G(k) = \exp -A(k - k_0)^2$  où  $k_0$  correspond au centre de l'intervalle  $(k_{\min}, k_{\max})$ ,  $A$  étant choisi de telle sorte que  $G(k_{\max}) = 0,1$  (18), (Figs. 1A et B).

Nous avons systématiquement effectué un test d'asymétrie des distributions de distances en recherchant un désaccord éventuel entre la position du maximum de la partie imaginaire et de celui du module de la transformée complexe (16, 19, 20):

$$F'(R) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} f(k) G(k) e^{-i2kR} e^{-i\phi_1(k)} / T_1(k) dk \quad (2)$$

Le module de cette transformée restitue une échelle en  $R$  corrigée des effets de déphasage pour les premiers voisins (Figs. 1C et D). Par la suite, nous ne montrerons que les modules  $|F'(R)|$  avec application de la fonction  $G(k)$ . Les cas manifestant un effet d'asymétrie ont été traités selon le procédé

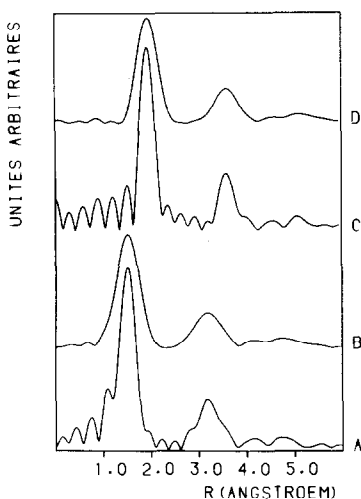


FIG. 1.  $|F(R)|$  sans (A) et avec  $G(k)$  (B);  $|F'(R)|$  sans (C) et avec  $G(k)$  (D) au seuil K de Fe dans  $\text{LiMnFeF}_6\text{-}\alpha$ .

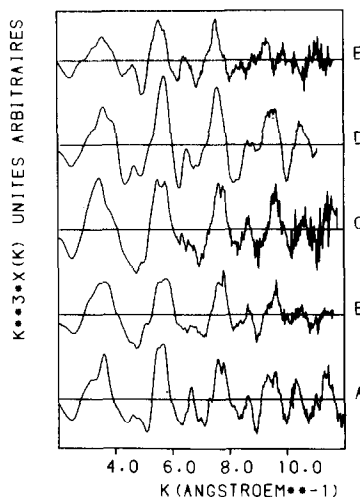


FIG. 2.  $k^3 X(k)$  aux seuils K de Zn dans  $\text{ZnF}_2$  (A),  $\text{NaCaZn}_7\text{F}_7$  (B),  $\text{CsZnGaF}_6$  (C) et de Mn dans  $\text{LiMnFeF}_6\text{-}\alpha$  (D) et  $\text{MnF}_2$  (E).

proposé par Haensel *et al.* (21) et De Crescenzi *et al.* (22) en admettant une distribution de Finney (23) approximée selon l'expression:

$$P(R) = \begin{cases} \frac{e^{-(R-R_j)/\sigma_D}}{\sigma_D} & \text{pour } R > R_j \\ 0,0 & \text{pour } R < R_j \end{cases} \quad (3)$$

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

#### IV. Resultats et Discussion

##### IV.1. Seuils K de Fe, Ga, Mn, Zn

(a) Composés de référence (Figs. 2-5). Les résultats de l'affinement des paramè-

tres  $R_j$ ,  $\sigma_j$ , et  $S_0^2$  sont rassemblés Tableau I. Le décalage  $\Delta E_0$  correspond à la différence entre la valeur mesurée au point d'inflexion du saut de seuil d'absorption et la valeur correspondant au meilleur affinement.

Une comparaison des distances  $R_1$  obtenues par EXAFS avec les données struc-

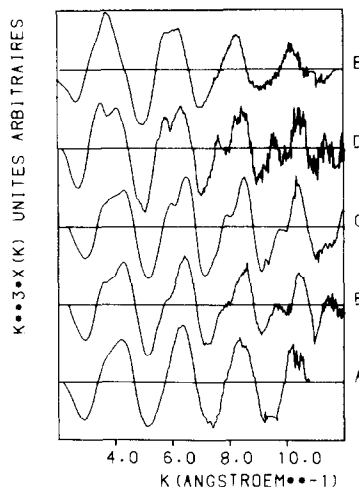


FIG. 3.  $k^3 X(k)$  aux seuils K de Fe dans  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$  (A),  $\text{CsZnFeF}_6$  (B),  $\text{LiMnFeF}_6\text{-}\alpha$  (C) et de Ga dans  $\text{CsZnGaF}_6$  (D) et  $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$  (E).

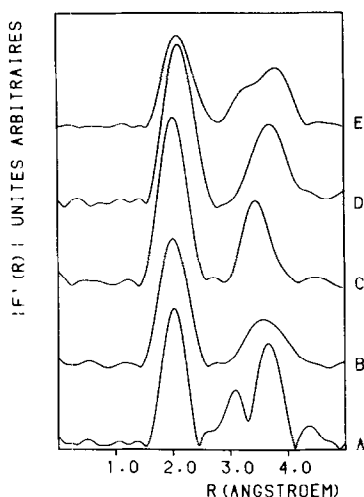


FIG. 4.  $|F'(R)|$  aux seuils K de Zn dans  $\text{ZnF}_2$  (A),  $\text{NaCaZn}_2\text{F}_7$  (B),  $\text{CsZnFeF}_6$  (C) et de Mn dans  $\text{LiMnFeF}_6\text{-}\alpha$  (D),  $\text{MnF}_2$  (E).

turales déterminées par diffraction des rayons X pour  $\text{LiMnFeF}_6\text{-}\alpha$  (24),  $\text{NaCaZn}_2\text{F}_7$  (25),  $\text{MnF}_2$  et  $\text{ZnF}_2$  (26) montre un accord à 0,01 Å près. La précision est moins bonne pour  $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$  mais la détermination structurale (27) conduisait à des distances grossières ( $\text{Ga-F} = 1,94 \pm 0,04$  Å). Pour  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ , les valeurs EXAFS sont inférieures de 0,04 Å aux valeurs rayons X (28); un décalage dans ce sens est généralement caractéristique d'une distribution de distances étendue. En effet, dans  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ , le fer occupe deux sites octaédriques distincts très déformés où les distances moyennes  $\text{Fe-F}$  sont 1,934 et 1,986 Å; pourtant, il faut noter que l'écart type  $\sigma_1$  (0,034 Å) est la plus faible des valeurs observées dans cette étude et que le test d'asymétrie ne révèle pas de désaccord sensible entre le maximum de  $|F'(R)|$  et celui de la partie imaginaire. Il est clair que dans une méthode d'analyse laissant libre le seuil  $E_0$ , l'efficacité de ce test est d'autant plus réduite que les valeurs de  $k_{\text{max}}$  et de  $R_j$  sont faibles. Ces conditions sont ici réunies. En dépit de ces deux derniers cas, l'applicabilité des déphasages théoriques apparaît

établie, cependant, une généralisation de la marge d'erreur sur les distances serait illusoire.

Les pyrochlores  $\text{CsZnFeF}_6$  et  $\text{CsZnGaF}_6$  présentent une répartition statistique des cations  $\text{Zn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Ga}^{3+}$  sur les sites 16c du groupe spatial  $Fd3m$ , nos résultats mettent en évidence pour la première fois des distances cation-anion en accord avec les distances moyennes observées pour  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ , et  $\text{Fe}^{3+}$  en coordination octaédrique dans les fluorures; la moyenne des distances  $\text{Zn-F}$  et  $\text{Ga-F}$  dans  $\text{CsZnGaF}_6$  apparaît correspondre à la distance  $(\text{Zn, Ga})\text{-F}$  déterminée par diffraction des rayons X (29).

Pour des sphères de coordination d'ordre supérieur à 1, les distances EXAFS du Tableau I montrent parfois un écart supérieur à 0,04 Å avec les données structurales qui peut s'expliquer par le fait que nous avons considéré comme négligeable la participation des fluors situés à des distances comparables aux distances cation-cation dans toutes ces structures. Cette hypothèse est justifiée en partie par l'agitation thermique importante du fluor par rapport aux cations

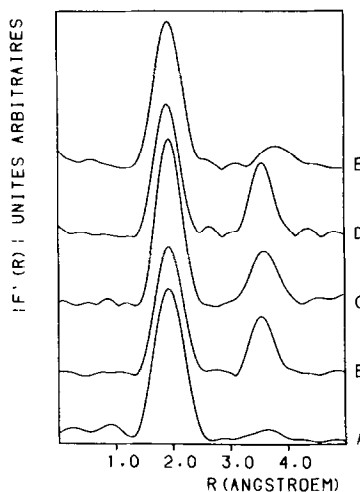


FIG. 5.  $|F'(R)|$  aux seuils K de Fe dans  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$  (A),  $\text{CsZnFeF}_6$  (B),  $\text{LiMnFeF}_6\text{-}\alpha$  (C) et de Ga dans  $\text{CsZnGaF}_6$  (D), et  $\text{Cs}_2\text{LiGaF}_6$  (E).

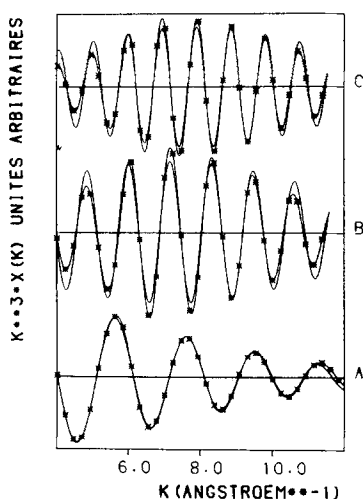


FIG. 6. Transformées inverses observées (—) et calculées (\*\*) pour les trois premiers pics de  $|F(R)|$  au seuil  $K$  de Zn dans  $ZnF_2$ . (A)  $6F^-$  à  $2,028 \text{ \AA}$ , (B)  $2Zn^{2+}$  à  $3,130 \text{ \AA}$ , (C)  $8Zn^{2+}$  à  $3,671 \text{ \AA}$ .

et par l'atténuation rapide de son amplitude de rétrodiffusion pour des énergies croissantes des photoélectrons (le choix d'une valeur  $k_{\min}$  de l'ordre de  $6 \text{ \AA}^{-1}$  pour l'affinement favorise de ce fait leur élimination). Le cas particulier des pyrochlores de type  $AMM'F_6$  a été traité en admettant un environnement moyen de  $2M + 4M'$  autour de  $M$  et vice versa. La Fig. 6 illustre l'excellent accord entre les modulations EXAFS observées et calculées selon l'équation (1) pour  $ZnF_2$ : tous les résultats de cette étude sont donnés pour un facteur de reliabilité inférieur à 10%. On peut noter l'important désaccord observé entre les valeurs  $\Delta E_0$  correspondantes à des sphères de coordination différentes dans un même composé, ce phénomène est général à l'emploi des déphasages théoriques.

Une comparaison des facteurs  $S_0^2$  pour un même élément montre une importante dispersion. Les causes de cette dispersion sont principalement d'origine expérimentale (contamination par les harmoniques de la réflexion, inhomogénéités et trop grande épaisseur de l'échantillon) mais peuvent

être liées aux différences d'environnement chimique, d'ionicté, de configuration électronique. Par ailleurs, nous avons assimilé ce facteur à une constante, ce qui ne constitue pas toujours une bonne approximation (16, 30, 31) et peut entraîner des variations lorsque l'intervalle ( $k_{\min} - k_{\max}$ ) est différent. Enfin, la prise en compte des effets du libre parcours moyen des électrons dans les amplitudes théoriques de rétrodiffusion conduit à admettre une valeur de  $\lambda$  indépendante du composé (pour des premiers voisins avec  $\Delta = R_1$  dans l'équation (1)), ce qui constitue une cause d'incertitude supplémentaire sur l'amplitude du signal EXAFS. Dans notre procédé de calcul, la précision du nombre de voisins qui sera déterminé pour un verre dépend directement de la précision sur  $S_0^2$ : nous pouvons estimer une erreur possible de l'ordre de 15 à 20% (les valeurs de  $S_0^2$  relatives à  $MnF_2$ ,  $ZnF_2$ , et  $NaCaZn_2F_7$  ont été écartées pour des raisons d'inhomogénéité d'épaisseur des échantillons).

(b) *Verres* (Figs. 7–10). Le Tableau II rassemble les résultats de l'affinement réalisé en fixant le facteur  $S_0^2$  à la moyenne observée pour les standards. Les décalages  $\Delta E_0$  sont similaires à ceux des échantillons cristallisés et les distances  $R_1$  restent très

TABLEAU II

PARAMÈTRES DES AFFINEMENTS AU SEUIL  $K$  DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION POUR LES VERRES (LES VALEURS SOULIGNÉES SONT FIXÉES)

Composition—Seuil		$R_1$ ( $\text{\AA}$ )	$\sigma_1$ ( $\text{\AA}$ )	$N_1$	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)
PbMnFeF <sub>7</sub>	Fe	1.924	0.047	5.93	<u>0.471</u>	+4
	Mn	2.099	0.058	5.72	<u>0.400</u>	+6
Pb <sub>2</sub> MnFeF <sub>9</sub>	Fe	1.930	0.063	5.51	<u>0.471</u>	+5
	Mn	2.108	0.058	5.35	<u>0.400</u>	+7
Pb <sub>2</sub> ZnFeF <sub>9</sub>	Fe	1.932	0.067	5.53	<u>0.471</u>	+6
	Zn	1.995	0.107	6.22	<u>0.484</u>	+7
Pb <sub>2</sub> MnGaF <sub>9</sub>	Ga	1.889	0.080	5.75	<u>0.625</u>	+8

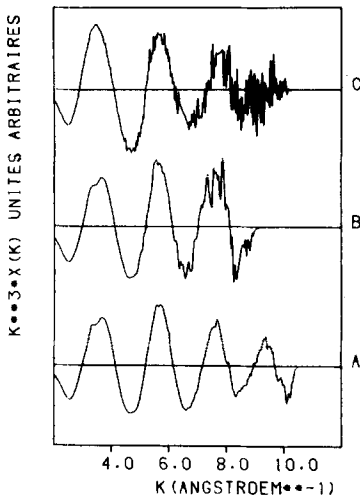


FIG. 7.  $k^3 X(k)$  aux seuils K de Mn dans "PbMnFeF<sub>7</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (B), et de Zn dans "Pb<sub>2</sub>ZnFeF<sub>9</sub>" (C).

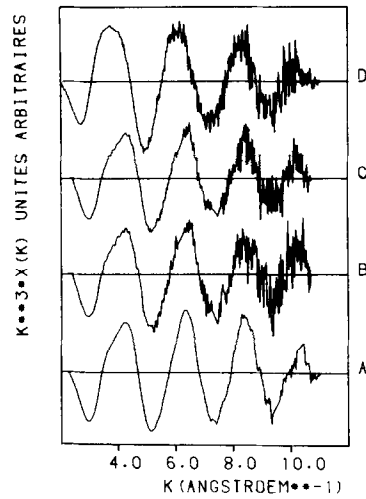


FIG. 8.  $k^3 X(k)$  aux seuils K de Fe dans "PbMnFeF<sub>7</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (B), "Pb<sub>2</sub>ZnFeF<sub>9</sub>" (C), et de Ga dans "Pb<sub>2</sub>MnGaF<sub>9</sub>" (D).

voisines des distances moyennes cation-fluor pour ces ions en coordinence 6; cette coordinence apparaît confirmée par les valeurs  $N_1$  dont la précision peut être estimée à  $\pm 1$  d'après les écarts observés pour  $S_0^2$  pour les composés de référence. Les écarts-type  $\sigma_1$  indiquent une dispersion des distances du même ordre de grandeur que ceux observés pour un même ion dans les échantillons cristallisés; le test d'asymétrie reste négatif.

La Fig. 10 révèle une seconde sphère de coordination entre 3 et 4  $\text{\AA}$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$ . L'observation de seconds voisins est un fait relativement rare pour des amorphes, cependant, une correction de déphasage telle que nous l'avons appliquée, même si elle est imparfaite, affine considérablement les pics de  $|F(R)|$  comme on peut le constater Fig. 1. La réalité de la seconde sphère de coordination apparaît confirmée par des épaulements faibles sur les oscillations principales quasi-périodiques de  $f(k)$  associées aux distances  $R_1$  (Figs. 7 et 8). Cette seconde sphère est présente dans le cas de  $\text{Zn}^{2+}$  mais moins évidente pour  $\text{Mn}^{2+}$  (Fig. 9); la différence de

comportement paraît compatible avec de plus larges possibilités de variation des angles cation-fluor-cation pour  $\text{Mn}^{2+}$  de rayon ionique plus élevé. La seconde sphère de coordination pourrait correspondre aux voisins  $M_I\text{-}M_I$  ( $M_I = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ ) à 3,6  $\text{\AA}$  mis en évidence dans "PbMnFeF<sub>7</sub>" et "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" par diffusion de neutrons

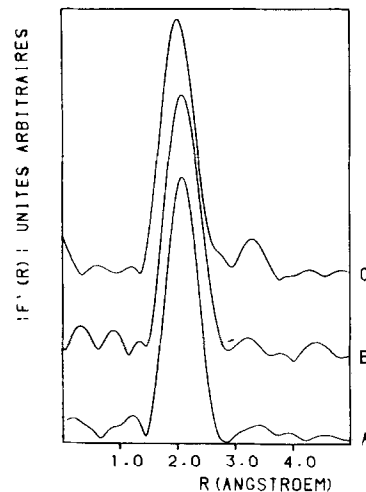


FIG. 9.  $|F'(R)|$  aux seuils K de Mn dans "PbMnFeF<sub>7</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (B), et de Zn dans "Pb<sub>2</sub>ZnFeF<sub>9</sub>" (C).



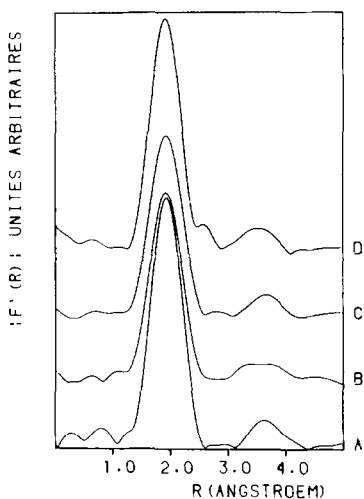


FIG. 10.  $|F'(R)|$  aux seuils K de Fe dans "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>ZnFeF<sub>9</sub>" (B), "PbMnFeF<sub>7</sub>" (C), et de Ga dans "Pb<sub>2</sub>MnGaF<sub>9</sub>" (D).

dans le domaine magnétique (11), cependant, des distances  $M_1-F$  et  $M_1-Pb$  peuvent également s'inscrire dans cet ordre de grandeur (de 3,6 à 4,2 Å pour Fe—Pb dans Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> situé à la limite du domaine vitreux).

La possibilité d'associer le second pic sur

$|F'(R)|$  à des diffusions multiples nous paraît exclue si l'on examine la structure fine des seuils d'absorption (Figs. 11 et 12) où ce phénomène peut dominer (32, 33). Les composés cristallisés montrent de très nettes structures dans les 50 eV postérieurs au seuil d'absorption à l'exception de Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> dont le pic principal présente un épaulement à 5 eV suivi d'une large ondulation à 20 eV. Les diffusions multiples ne peuvent être rendues sensibles que par un nombre élevé de possibilités de parcours de même longueur pour les photoélectrons: ce n'est pas le cas pour Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> où la distribution des distances entre le fer et tous les types de voisins est largement étalée, il est vraisemblable que l'ondulation à 20 eV du seuil correspond à la rétrodiffusion par les premiers voisins (cette hypothèse apparaît bien supportée par le fait que la position de cette ondulation à environ 2 Å<sup>-1</sup> s'insère dans la quasi-périodicité du signal EXAFS des verres dont les maximums sont proches de 4, 6, 8, et 10 Å<sup>-1</sup>). Pour tous les éléments de transition étudiés, la structure fine des seuils d'absorption pour les verres est similaire à celle de Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub>, l'épaulement à 5

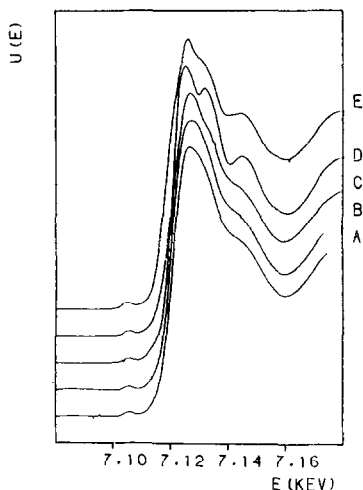


FIG. 11. Seuils d'absorption K de Fe dans "PbMnFeF<sub>7</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (B), Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> (C), CsZnFeF<sub>6</sub> (D), et LiMnFeF<sub>6-α</sub> (E).

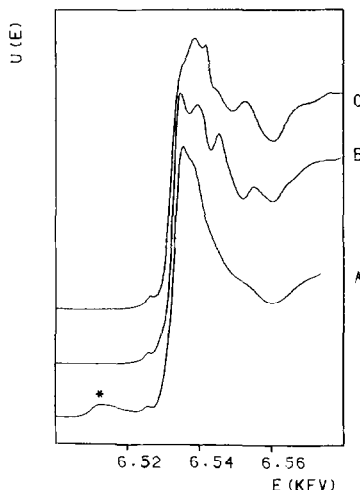


FIG. 12. Seuils d'absorption K de Mn dans "PbMnFeF<sub>7</sub>" (A), LiMnFeF<sub>6-α</sub> (B) et MnF<sub>2</sub> (C).  $L_{III}Pb$  par effet d'harmonique (\*).

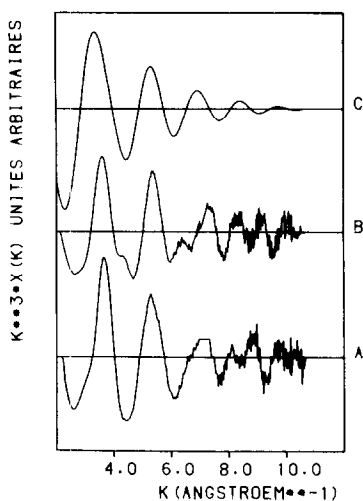


FIG. 13.  $k^3 X(k)$  au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbF_2$  (A),  $Pb_5Fe_3F_{19}$  (B) et simulation de  $k^3 X_1(k)$  pour  $Pb_5Fe_3F_{19}$  (C).

eV du pic principal étant toutefois inexistant dans le cas du gallium et du zinc, mais plus marqué pour  $Mn^{2+}$  que pour  $Fe^{3+}$ . De tels épaulements ont été interprétés récemment en termes de pics satellites associés à un phénomène de "shake-up" par Stern (34).

Une comparaison de la position des seuils entre nos références cristallisées et les verres confirme les degrés d'oxydation  $3^+$  et  $2^+$  respectivement pour Fe, Ga, et Mn, Zn dans ces derniers. Le décalage de  $-2,5$  eV observé Fig. 11 pour le fer dans  $LiMnFeF_6-\alpha$  reste compatible avec  $Fe^{3+}$  et pourrait correspondre à un degré de covalence des liaisons plus élevé (35). Par ailleurs, dans le cas du fer et du manganèse, les seuils sont précédés d'un pic faible caractéristique de transitions vers un niveau inoccupé de caractère  $3d$ .

#### IV2. Seuil $L_{III}$ de Pb

(a) Composés de référence (Figs. 13 et 14). Les résultats des affinements sont rassemblés Tableau III; les modulations EXAFS ont été traitées en négligeant la contribution d'un état final de type S.

Dans le cas de  $Pb_5Fe_3F_{19}$  (28) et  $PbF_2$  (36) variété basse température, les distances entre premiers voisins Pb-F sont extrêmement dispersées: respectivement comprises entre 2,37 et 3,17 Å et entre 2,41 et 3,03 Å. Les distances  $R_1$  mesurées par EXAFS correspondent pratiquement à la distance minimum Pb-F des données cristallographiques, les écarts-type  $\sigma_1$  et les facteurs  $S_0^2$  apparaissent respectivement importants et faibles, enfin, le test d'asymétrie indique un désaccord de 0,1 Å entre la position du maximum du module et de la partie imaginaire de  $F'(R)$ . Nous avons effectué une correction d'asymétrie selon le procédé décrit plus haut en fixant la distance à la moyenne  $\bar{R}$  des données structurales; le Tableau III montre une diminution sensible de  $\sigma$  et un accroissement de  $S_0^2$  dont les valeurs pour  $Pb_5Fe_3F_{19}$  et  $PbF_2$  deviennent pratiquement égales alors qu'elles présentaient un écart de 30% avant correction. Les valeurs de  $\sigma_D$  obtenues apparaissent cependant sensiblement plus élevées que des valeurs théoriques qui correspondraient à  $\bar{R} - R_{min}$ : environ 0,07 Å de plus. Afin de vérifier l'efficacité de cette correction, nous avons

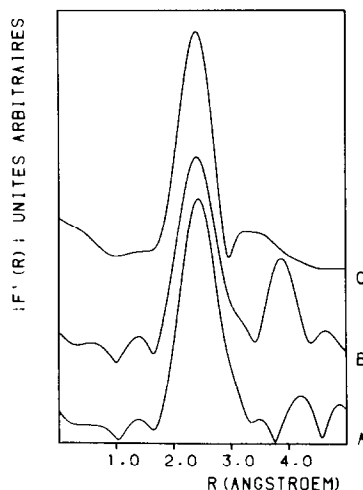


FIG. 14.  $|F'(R)|$  au seuil  $L_{III}$  de Pb dans  $PbF_2$  (A),  $Pb_5Fe_3F_{19}$  (B) et correspondant à la simulation de  $k^3 X_1(k)$  de  $Pb_5Fe_3F_{19}$  (C).

TABLEAU III

PARAMÈTRES DES AFFINEMENTS AU SEUIL  $L_{III}$  DU PLOMB POUR LES COMPOSÉS CRISTALLISÉS ET LES VERRS  
(LES VALEURS SOULIGNÉES SONT FIXÉES)

Composition	Affinement sans $\sigma_D$					Affinement avec $\sigma_D$					
	$R_1(\text{Å})$	$\sigma_1(\text{Å})$	$N_1$	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)	$R_1(\text{Å})$	$\sigma_1(\text{Å})$	$\sigma_D(\text{Å})$	$N_1$	$S_0^2$	$\Delta E_0$ (eV)
PbF <sub>2</sub> (cristallin)	2.41	0.145	<u>9.0</u>	0.23	-4	<u>2.66</u>	0.113	0.323	<u>9.0</u>	0.52	+1
Pb <sub>3</sub> Fe <sub>3</sub> F <sub>19</sub> (cristallin)	2.36	0.147	<u>9.6</u>	0.17	-8	<u>2.71</u>	0.113	0.416	<u>9.6</u>	0.51	-1
Pb <sub>5</sub> Fe <sub>3</sub> F <sub>19</sub> (simulation)	2.40	0.142	<u>9.6</u>	0.17	-7	<u>2.71</u>	0.107	0.363	<u>9.6</u>	0.42	+1
PbMnFeF <sub>7</sub> (verre)	2.31	0.136	7.9 <u>6.0</u>	<u>0.17</u> <u>0.23</u>	-9	2.63	0.104	<u>0.4</u>	8.1	<u>0.51</u>	-3
Pb <sub>2</sub> MnFeF <sub>9</sub> (verre)	2.32	0.139	8.2 <u>6.2</u>	<u>0.17</u> <u>0.23</u>	-8	2.65	0.107	<u>0.4</u>	8.3	<u>0.51</u>	-2
Pb <sub>2</sub> ZnFeF <sub>9</sub> (verre)	2.32	0.143	8.7 <u>6.6</u>	<u>0.17</u> <u>0.23</u>	-9	2.64	0.112	<u>0.4</u>	9.0	<u>0.51</u>	-3
Pb <sub>2</sub> MnGaF <sub>9</sub> (verre)	2.32	0.143	8.6 <u>6.5</u>	<u>0.17</u> <u>0.23</u>	-9	2.64	0.114	<u>0.4</u>	9.1	<u>0.51</u>	-3

simulé les modulations EXAFS correspondantes à l'histogramme des distances Pb - F dans Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> en retenant arbitrairement  $\sigma = 0,15 \text{ Å}$  et  $S_0^2 = 0,8$  (cf. Fig. 14). Un traitement du spectre simulé restitue des résultats très comparables à ceux du cas réel avec ou sans correction d'asymétrie; on peut noter également la similitude des déplacements  $\Delta E_0$  nécessaires à l'obtention de la meilleure solution au sens des moindres carrés. Il faut remarquer que si nous n'avons pas établi l'applicabilité du déphasage théorique associé au plomb, cet exemple simulé constitue une vérification indirecte (à de rares exceptions près, le plomb présente une grande dispersion des distances Pb - F dans les fluorures cristallisés). Par ailleurs, l'utilisation des déphasages théoriques pour des atomes lourds (en particulier le platine) paraît donner toute satisfaction d'après l'état actuel des données de la littérature EXAFS.

Nous n'avons pas traité le cas des seconds voisins dont le pic visible sur  $|F'(R)|$

peut moins facilement être attribué à un seul type d'atome que pour les autres références cristallisées. On peut noter l'existence apparente de seconds voisins dans le cas simulé qui découle de la contribution des fluorures les plus éloignés (3,17 Å); ce phénomène est moins sensible dans le cas réel où l'on ne décèle qu'un épaulement.

(b) *Verres (Figs. 15 et 16)*. Les résultats concernant l'environnement local du plomb dans les quatre verres étudiés apparaissent d'une part très voisins entre eux et d'autre part plus comparables à ceux de Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> qu'à ceux de PbF<sub>2</sub> (Tableau III, traitement sans  $\sigma_D$ ) pour la distance obtenue, le décalage  $\Delta E_0$  et en raison des valeurs de  $N_1$  se situant plus dans le domaine du possible (de 7,9 à 8,7 voisins avec  $S_0^2 = 0,17$  de Pb<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>F<sub>19</sub> contre 6,0 à 6,5 avec  $S_0^2 = 0,23$  de PbF<sub>2</sub>). Les écarts-type  $\sigma$  sont du même ordre de grandeur pour les verres et les composés cristallisés et le test d'asymétrie indique le même écart de 0,1 Å environ. Le pic principal de  $|F'(R)|$  présente l'épaulement

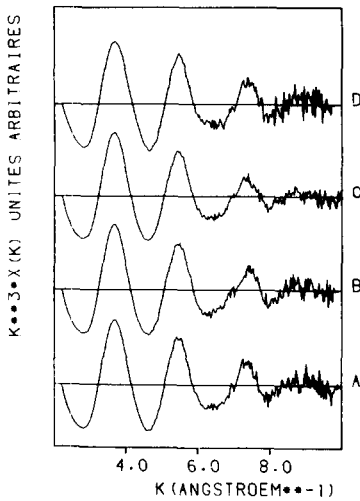


FIG. 15.  $k^3 X(k)$  au seuil  $L_{\text{III}}$  de Pb dans "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>ZnFeF<sub>9</sub>" (B), "Pb<sub>2</sub>MnGaF<sub>9</sub>" (C), et "PbMnFeF<sub>7</sub>" (D).

ment déjà signalé pour  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$  simulé ou expérimental à 3,2 Å environ. Nous avons appliqué une correction d'asymétrie en retenant une valeur de  $\sigma_D$  comparable à celle de  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ , soit 0,4 Å. Il est difficile d'indiquer une précision quelconque pour la distance moyenne de 2,64 Å obtenue, assez similaire aux distances observées dans  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$  ou  $\text{PbF}_2$ , cependant, il est certain que la distribution des distances Pb—F dans nos verres présente un étalement considérable avec une distance minimum de l'ordre de 2,32 Å apparaissant très courte. Une seconde sphère de coordination semble se situer vers 4 Å, moins marquée cependant que pour  $\text{Pb}_5\text{Fe}_3\text{F}_{19}$ ; son interprétation reste incertaine.

## V. Conclusion

Cette étude tend à démontrer l'efficacité de l'analyse EXAFS dans le cas de fluorures cristallisés ou amorphes, ainsi que ses limitations. Un rétrodiffuseur léger est une condition défavorable à une bonne précision des distances lorsqu'elles sont relativement courtes: nous ne pouvons pas pré-

tendre à une précision meilleure que 0,04 Å dans le cas des métaux de transition malgré l'excellent accord observé pour la majorité des échantillons de référence. La précision est encore moins bonne dans le cas du plomb où l'étalement des distances peut être considéré comme un exemple extrême. Nos résultats sont nettement en faveur d'une coordinence 6 pour les métaux de transition et d'une coordinence moyenne de 8 à 9 pour le plomb. La combinaison des résultats EXAFS et de la diffusion de neutrons dans le domaine magnétique permet de préciser l'angle moyen  $M_t\text{—F—}M_t$  ( $M_t = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) dans les verres de composition "PbMnFeF<sub>7</sub>" et "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" à partir des distances moyennes  $M_t\text{—F}$  (2,02 Å) et  $M_t\text{—}M_t$  (3,6 Å) soit 126°: résultat en bon accord avec les angles de superéchange observés pour des composés fluorés antiferromagnétiques à octaédres liés par sommets (11). Un modèle de chaînes interconnectées d'octaédres  $M_t\text{F}_6$  liés par des sommets, avec  $\text{Pb}^{2+}$  en position interstitielle devrait pouvoir décrire la structure de ces composés; il n'est pas exclu que l'arrangement à courte distance présente de grandes anal-

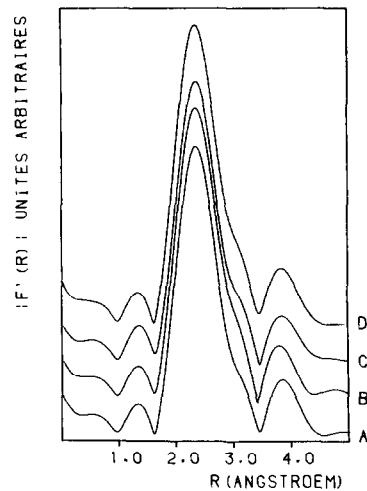


FIG. 16.  $|F'(R)|$  au seuil  $L_{\text{III}}$  de Pb dans "Pb<sub>2</sub>MnFeF<sub>9</sub>" (A), "Pb<sub>2</sub>ZnFeF<sub>9</sub>" (B), "Pb<sub>2</sub>MnGaF<sub>9</sub>" (C), et "PbMnFeF<sub>7</sub>" (D).

ogies avec la structure de  $Pb_5Fe_3F_{19}$  cristallisé situé à la limite du domaine d'existence des verres. Cette hypothèse reste à préciser et des informations sur les corrélations  $M_C$ —Pb et Pb—Pb sont indispensables. Un des intérêts de cette étude est d'avoir suggéré des possibilités réelles de substitution isomorphe entre certains éléments de transition de rayon ionique très voisins: une étude par diffusion de neutrons qui permettrait de séparer certaines contributions partielles de paires est envisagée.

### Remerciements

Les auteurs remercient le Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.) pour les facilités expérimentales accordées.

### References

1. J. P. MIRANDAY, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *Rev. Chim. Min.* **16**, 277 (1979).
2. J. P. MIRANDAY, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *J. Non-Cryst. Solids* **43**, 393 (1981).
3. R. REISFELD, G. KATZ, N. SPECTOR, C. K. JORGENSEN, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **41**, 253 (1982).
4. J. P. RENARD, J. P. MIRANDAY, ET F. VARRET, *Solid State Commun.* **35**, 41 (1980).
5. E. VELU, J. P. RENARD, ET J. P. MIRANDAY, *J. Phys. Lett.* **42**, L237 (1981).
6. C. DUPAS, K. LE DANG, J. P. RENARD, P. VEILLET, J. P. MIRANDAY, ET C. JACOBONI, *J. Phys.* **42**, 1345 (1981).
7. J. P. RENARD, C. DUPAS, E. VELU, C. JACOBONI, G. FONTENEAU, ET J. LUCAS, *Physica B* **108**, 1291 (1981).
8. M. POULAIN, J. LUCAS, ET P. BRUN, *Mater. Res. Bull.* **10**, 243 (1975).
9. M. POULAIN, M. CHANTHANASINH, ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **12**, 151 (1977).
10. R. COUPE, Thèse de 3ème cycle, Rennes (1982).
11. A. LE BAIL, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **48**, 168 (1983).
12. D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, G. CALAS, A. FONTAINE, P. LAGARDE, P. LEVITZ, G. LOUPIAS, ET A. SADO, *Rev. Phys.* **15**, 1079 (1980).
13. "International Tables for X-Ray Crystallography" (K. Lonsdale, Ed.), Vol. 3, p. 161, Kynoch Press, Birmingham, England (1973).
14. E. A. STERN, B. A. BUNKER, ET S. M. HEALD, *Phys. Rev. B* **21**, 5521 (1980).
15. B. K. TEO ET P. A. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
16. P. A. LEE ET G. BENI, *Phys. Rev. B* **15**, 2862 (1977).
17. D. MACOVEI, P. PAUSESCU, R. GRIGOROVICI, ET R. MANAILA, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 39 (1982).
18. S. J. GURMAN ET J. B. PENDRY, *Solid State Commun.* **20**, 287 (1976).
19. P. EISENBERGER ET G. S. BROWN, *Solid State Commun.* **29**, 481 (1979).
20. E. D. CROZIER ET J. SEARY, *Canad. J. Phys.* **58**, 1388 (1980).
21. R. HAENSEL, P. RABE, G. TOLKIEHN, ET A. WERNER, "Proceedings, NATO, Advance Study Institute Liquid and Amorphous Metals," (E. Lusher, Ed.), p. 467, Reidel, Dordrecht (1981).
22. M. DE CRESCENZI, A. BALZAROTTI, F. COMIN, L. INCOCCIA, S. MOBILIO, ET N. MOTTA, *Solid State Commun.* **37**, 921 (1981).
23. J. L. FINNEY, *Proc. Roy. Soc. A* **319**, 479 (1970).
24. G. COURBION, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **45**, 127 (1982).
25. G. COURBION, communication privée.
26. J. W. STOUT ET S. A. REED, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 5279 (1954).
27. R. HAEGELE, dissertation, Marburg (1974).
28. C. JACOBONI, A. LE BAIL, R. DE PAPE, ET J. P. RENARD, "Proceedings, 2nd European Conference on Solid State Chemistry," Eindhoven, Netherlands (1982).
29. C. JACOBONI, thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1975).
30. J. J. REHR, E. A. STERN, R. L. MARTIN, ET E. R. DAVISON, *Phys. Rev. B* **17**, 560 (1978).
31. E. A. STERN, S. M. HEALD, ET B. BUNKER, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1372 (1979).
32. C. A. ASHLEY ET S. DONIACH, *Phys. Rev. B* **11**, 1279 (1975).
33. P. A. LEE ET J. B. PENDRY, *Phys. Rev. B* **11**, 2795 (1975).
34. E. A. STERN, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1353 (1982).
35. H. CHEN, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 641 (1979).
36. I. I. YAMZIN, L. Z. NOZIK, ET N. V. BELOV, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **138**, 110 (1961).