

Etude EXAFS de la structure pyrochlore type RbNiCrF_6

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

Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques, U.A. 449, Faculté des Sciences, Université du Maine, 72017 Le Mans Cédex, France

Received April 23, 1985; in revised form June 10, 1985

EXAFS studies of modified pyrochlore RbNiCrF_6 -like structure have been performed to obtain independent informations about the local environment of M^{II} and M^{III} ions. M -F distances (for example, $\text{Zn-F} = 2.01 \text{ \AA}$ and $\text{Ga-F} = 1.89 \text{ \AA}$ in CsZnGaF_6) were found to be consistent with mean distances observed in well-known fluoride compounds and their significant difference establishes that the $Fd3m$ space group does not apply at the local scale. With a near-constant M - M distance, locally different M -F distances lead to variable M -F- M angles and can explain the large thermal parameter values found in X-ray determinations. © 1986 Academic Press, Inc.

I. Introduction

La structure pyrochlore déficitaire type RbNiCrF_6 (1, 2) est adoptée par un grand nombre de composés fluorés AM(ii)M(iii)F_6 quand $A = \text{Rb, Cs, Tl}$ et $M(\text{ii}), M(\text{iii})$ sont des éléments de transition $3d$ ou Mg, Ga . Les cations $M(\text{ii}), M(\text{iii})$ sont distribués statistiquement sur le site $16c$ du groupe spatial $Fd3m$, l'ion fluorure occupe le site $48f$ de symétrie mm alors que l'ion alcalin se trouve dans une grande lacune de coordination $12 + 6$ (site $8b$). Les études réalisées par diffraction (X ou neutrons) ne peuvent donc conduire qu'à une valeur moyenne de la distance M -F même pour des couples $M(\text{ii}), M(\text{iii})$ dont les rayons ioniques peuvent différer de $0,2 \text{ \AA}$; ce fait se traduit généralement par une agitation thermique anormalement élevée. Plus récemment, Babel et Binder (3) ont cherché à établir une relation empirique permettant d'obtenir les rayons ioniques de $M(\text{ii})$ et $M(\text{iii})$ afin de rendre compte avec une

bonne précision des paramètres de maille dans une série de composés CsM(ii)M(iii)F_6 .

En fait, les distances M -F peuvent être déterminées expérimentalement; l'EXAFS permet d'accéder à l'environnement local moyen de l'élément absorbé et constitue une méthode d'investigation structurale sélective puisqu'elle fournit indépendamment les distances $M(\text{ii})$ -F et $M(\text{iii})$ -F. De plus, cette méthode est théoriquement capable de répondre à deux questions importantes:

—les distances $M(\text{ii})$ - $M(\text{ii})$, $M(\text{ii})$ - $M(\text{iii})$, $M(\text{iii})$ - $M(\text{iii})$ sont elles équivalentes comme l'impose le groupe spatial $Fd3m$?

—existe-t-il localement une distribution statistique $M(\text{ii}), M(\text{iii})$ autour d'un ion donné $M(\text{ii})$ ou bien un environnement systématique ($2 M(\text{ii}) + 4 M(\text{iii})$), le désordre statistique ne s'imposant qu'à longue distance)?

Les réponses à ces questions (surtout la seconde) intéressent directement les physiciens du magnétisme pour la compréhens-

sion du comportement "verre de spin" de pyrochlores fluorés comme CsNiFeF₆ (4, 5).

Nous reportons ici les résultats de l'analyse des structures étendues des spectres d'absorption des rayons X de quelques pyrochlores AM(ii)M(iii)F₆ (A = Rb, Cs) au seuil K des éléments M(ii) et M(iii) (M(ii) = Zn, Ni, Mn et M(iii) = V, Cr, Fe, Ga).

II. Conditions expérimentales

Les spectres d'absorption ont été enregistrés en utilisant le rayonnement synchrotron de l'anneau DCI au LURE (Orsay). Tous les échantillons ont été réalisés, autant que possible, dans les mêmes conditions, par dépôt de poudre tamisée à 63 μm sur des bandes de ruban adhésif.

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

—Détermination des modulations EXAFS $\chi(k)$ selon une procédure standard (7) et pondération par k^3 (Fig. 1).

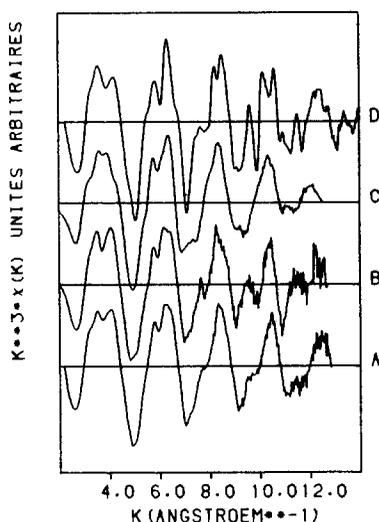


FIG. 1. $k^3\chi(k)$ au seuil K de Ga dans RbMgGaF₆ (A), CsMgGaF₆ (B), Na₂MgGaF₇ (C), et GaF₃ (D).

—Evaluation du module $|F(R)|$ de la transformée de Fourier de $f(k) = k^3\chi(k)$, puis détermination des fonctions partielles $f_j(k)$ associées aux sphères de coordination d'ordre j par transformée inverse de $F(R)$ filtrée.

—Affinement de la distance moyenne R_j , de l'écart type de la distribution σ_j , d'un facteur d'échelle S_0^2 et du seuil E_0 selon l'expression de Stern *et al.* (8):

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

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

III. Résultats et discussion

Avant d'appliquer les déphasages et amplitudes théoriques aux pyrochlores, il est nécessaire de vérifier leur validité sur des composés dits—de référence—où les distances sont bien connues. De plus, il était souhaitable de se faire une idée générale de ce que l'on peut espérer observer par EXAFS en ce qui concerne l'ordre local au-delà des premiers voisins fluors dans des charpentes d'octaèdres liés par leurs sommets. Nous présentons donc en premier lieu, les résultats relatifs aux structures de référence: wébérite, ReO₃ déformée, et pérovskite. Le Tableau I donne les entourages théoriques du cation absorbant dans chaque cas structural.

1. Composés de référence

La structure pyrochlore (10) et la structure wébérite (11) ont déjà été décrites à partir d'arrangements de couches $(MF_4)^{n-}$ de type bronze hexagonal. Les wébérites orthorhombiques Na₂M(ii)M(iii)F₇ sont constituées de telles couches liées par des octaèdres M(iii)F₆ de telle sorte que chaque M(iii) a 4 voisins M(ii) et chaque M(ii) est

TABLEAU I
ENTOURAGES THÉORIQUES DES CATIONS ABSORBEURS (EN ÅNGSTROEMS)

Structure Formule Cation Composé type	Wébérite $\text{Na}_2M(\text{ii})M(\text{iii})\text{F}_7$ $M(\text{iii})$ $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$	ReO_3 $M(\text{iii})\text{F}_3$ $M(\text{iii})$ FeF_3	Pérovskite $AM(\text{ii})\text{F}_3$ $M(\text{ii})$ KNiF_3	Pyrochlore $AM(\text{ii})M(\text{iii})\text{F}_6$ $M(\text{ii}), M(\text{iii})$ RbNiCrF_6
	6F 1,8-1,9 8Na 4Mg 2F	6F 1,923 6Fe 3,733	6F 2,095 8K 3,629	6F 1,93 6M 3,63 6F 3,69 6Rb 4,26 12F 4,5 6F 5,49 12F 6,0
	22F 3,9-4,8 6Al 5,0-5,1 26F 5,2-6,1	12F 3,8-4,0 12F 4,4-4,5 12Fe 5,2-5,4	6Mn 4,19 24F 4,685 12Mn 5,926	

entouré par 4 $M(\text{iii})$ et 2 $M(\text{ii})$ (Fig. 2). Nous avons examiné la série $\text{Na}_2\text{Mg}M(\text{iii})\text{F}_7$ avec $M(\text{iii}) = \text{V}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Cr}$ au seuil d'absorption K de $M(\text{iii})$. La Fig. 3 représente $|F'(R)|$ (module corrigé du déphasage pour les paires $M-F$) pour ces quatre composés, elle met en évidence trois pics principaux vers 1,9-3,6 et 5,1 Å qu'on peut structuralement attribuer respectivement à 6 F, (4 Mg + 8 Na) et 6 $M(\text{iii})$. On doit préciser qu'entre 3,6 et 5,1 Å se distribuent 24 F qui restent peu visibles.

Le formalisme de la simple rétrodiffusion du photoélectron émis par l'atome absorbant est inadéquat dès que l'on s'intéresse à des seconds voisins ou au-delà; en effet, des phénomènes de diffusion multiple peuvent intervenir, d'autant plus marqués lorsque les atomes appartenant à des sphères d'ordre supérieur à un sont directe-

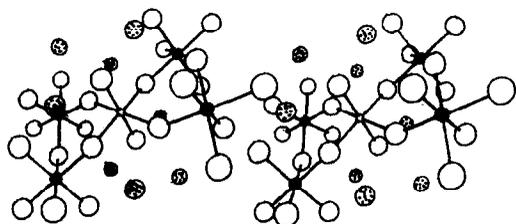


FIG. 2. Vue stéréoscopique de l'entourage de l'ion Al^{3+} dans la wébérite $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ (Mg^{2+} : cercles noirs; Na^+ : cercles pointillés).

ment masqués par rapport à l'atome absorbant par d'autres atomes ("shadowing" (12-15)). Ce phénomène n'est pas évident pour la structure wébérite où les angles $M(\text{iii})-F-(\text{Mg}, \text{Na})$ sont de l'ordre de 140 degrés. Il était intéressant d'établir l'importance des diffusions multiples en comparant la structure ReO_3 déformée (MF_3 , $M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}$) où les angles $M-F-M$ sont de l'ordre de 140 à 150 degrés (Fig. 4) et la structure pérovskite AMF_3 ($A = \text{K}$,

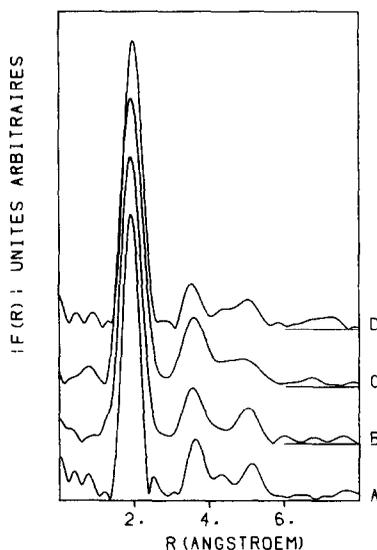


FIG. 3. $|F'(R)|$ au seuil K de Ga (A), Cr (B), Fe (C), et V (D) pour les wébérites $\text{Na}_2\text{Mg}M(\text{iii})\text{F}_7$.

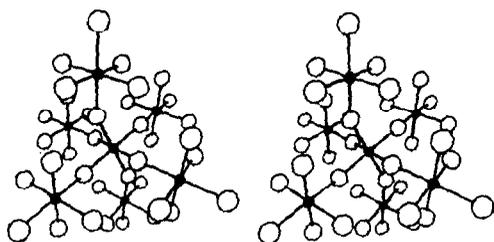


FIG. 4. Vue stéréoscopique de l'entourage de l'ion Fe^{3+} dans FeF_3 .

Rb ; $M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}$) où l'angle est de 180 degrés (Fig. 5). Les modules $|F'(R)|$ pour ces deux types de structures sont représentés Figs. 6 et 7.

—Dans la structure pérovskite, outre les 6 premiers voisins fluors, peuvent être décelés $8A$ à $3,6 \text{ \AA}$, $6M$ à 4 \AA ("shadowing" par F), $12M$ à 6 \AA , et $8M$ à 7 \AA environ ("shadowing" par A); cette fois encore les fluors restent peu visibles mis à part les premiers voisins: par exemple, 24 fluors devraient se trouver à la même distance vers $4,6 \text{ \AA}$, on ne remarque qu'un épaulement sur $|F'(R)|$.

—Dans le cas des composés MF_3 , les pics situés au-delà des premiers voisins $M-F$ ($1,9 \text{ \AA}$) s'interprètent bien comme uniquement dûs aux paires $M-M$. Deux raisons majeures peuvent expliquer l'absence des paires $M-F$: l'amortissement rapide du facteur de rétrodiffusion du fluor pour des énergies croissantes du photoélectron et surtout l'agitation thermique du fluor toujours largement supérieure à celle des mé-

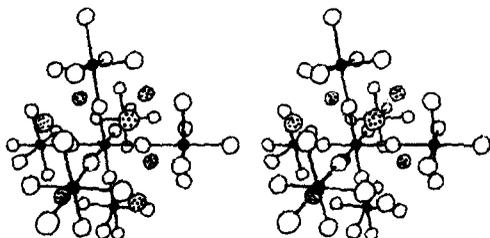


FIG. 5. Vue stéréoscopique de l'entourage de l'ion Mn^{2+} dans la pérovskite KMnF_3 (Mn^{2+} : cercles noirs; K^+ : cercles pointillés).

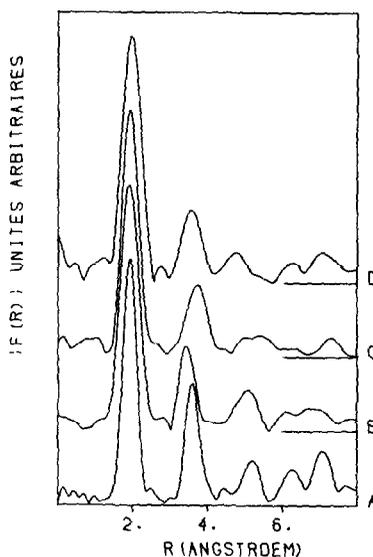


FIG. 6. $|F'(R)|$ au seuil K de Ga (A), Cr (B), Fe (C), et V (D) pour les fluorures $M(\text{iii})\text{F}_3$.

taux de transition et possédant souvent un caractère anisotrope; l'axe principal de l'ellipsoïde étant perpendiculaire à la liaison $M-F$. La distribution des distances des seconds voisins $M-F$ est alors très étalée et

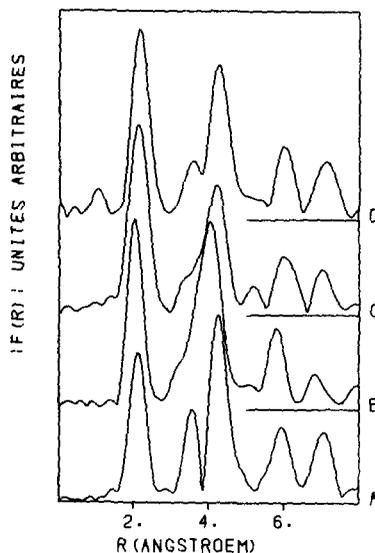


FIG. 7. $|F'(R)|$ au seuil K de $M(\text{ii})$ dans les pérovskites RbCoF_3 (A), KNiF_3 (B), KMnF_3 (C), et RbMnF_3 (D).

TABLEAU IIa
WÉBÉRITES FLUORÉES-M = M(iii)

Composé	M-F	M-Mg, Na	M-M
Na ₂ MgGaF ₇	1,88	3,65	5,10
	^a	3,628	5,130
Na ₂ MgCrF ₇	0,06	0,08	0,11
	1,19	3,67	5,15
Na ₂ MgFeF ₇	^a	3,626	5,128
	0,01	0,07	0,08
Na ₂ MgVF ₇	1,93	3,69	
	^a	3,666	
Na ₂ MgVF ₇	0,05	0,09	
	1,96	3,70	
Na ₂ MgVF ₇	^a	3,662	
	0,05	0,09	

Note. Distances en Ångstroems verticalement *R* (EXAFS), *R* (R.X), et σ (EXAFS).

^a Valeur non déterminée.

la contribution de ces paires aux modulations EXAFS devient négligeable.

Si on compare les pérovskites AMF_3 aux composés MF_3 , on peut constater que les 6 voisins à 4 Å masqués par des fluors dans les pérovskites (angle $M-F-M = 180^\circ$) sont beaucoup plus visibles que dans le cas de la structure MF_3 où les 6 voisins *M* à 3,6 Å

TABLEAU IIb
PÉROVSKITES FLUORÉES AMF_3

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

Note. Distances en Ångstroems verticalement: *R* (EXAFS), *R* (R.X), et écart-type de la distribution σ (EXAFS) en Å.

TABLEAU IIc
COMPOSÉS MF_3

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

Note. Distances en Ångstroems verticalement: *R* (EXAFS), *R* (R.X), et écart-type de la distribution σ (EXAFS) en Å.

sont connectés par des fluors avec des angles de l'ordre de 143° (le même intervalle $k_{\min}-k_{\max}$ a été utilisé pour la transformée de Fourier et les agitations thermiques de *M* sont voisines dans les deux types de structures): le phénomène de diffusion multiple apparaît donc comme très important dans les pérovskites. Pourtant, des essais de prise en compte de cet effet selon le formalisme de Boland (14) dans lequel nous introduisons comme seuls paramètres à affiner ΔE_0 et les termes d'amortissement σ_F et σ_M associés à une distribution considérée comme Gaussienne conduisent invariablement à un fit de médiocre qualité et σ_F très élevé. Le meilleur fit a été obtenu systématiquement en négligeant les diffusions multiples pour $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$ en affinant ΔE_0 , *R*, et σ dans le cas des paires *M-M*: ce résultat n'est pas inattendu compte-tenu de l'agitation thermique importante du fluor qui peut amortir rapidement les effets des diffusions multiples.

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

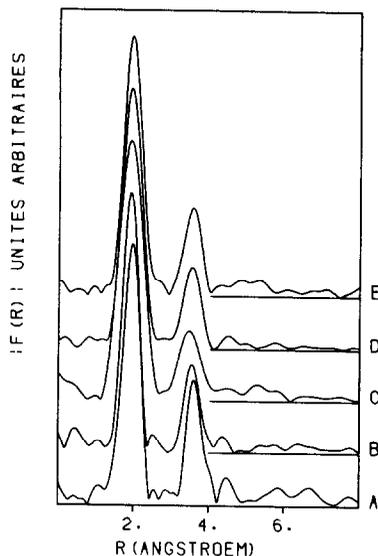


FIG. 8. $|F'(R)|$ au seuil K de $M(\text{iii})$ dans les pyrochlores CsMgGaF_6 (A), RbMgGaF_6 (B), RbMgCrF_6 (C), CsMgFeF_6 (D), et RbMgFeF_6 (E).

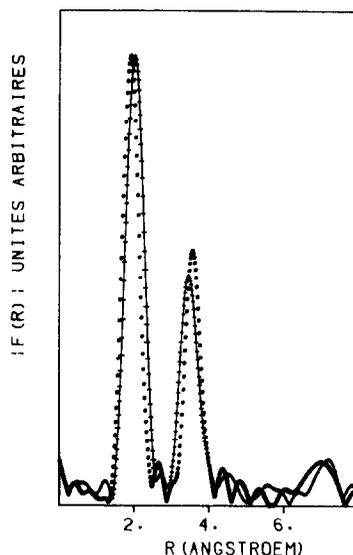


FIG. 10. $|F'(R)|$ au seuil K de Zn (+) et Ga (O) dans CsZnGaF_6 .

calculé et la somme des carrés de $k^3\chi(k)$ observé; tous les résultats correspondent à $R < 10\%$.

La conclusion est que dans le cas de la

structure pyrochlore, les distances $M-F$ doivent pouvoir être obtenues avec une bonne précision; par contre, nous ne pouvons guère espérer que des résultats d'ordre qualitatif pour les seconds voisins.

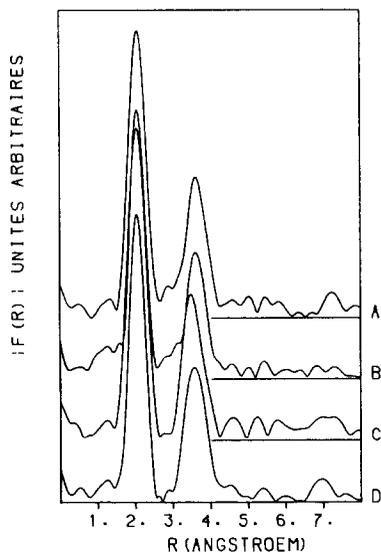


FIG. 9. $|F'(R)|$ au seuil K de Zn dans les pyrochlores RbZnCrF_6 (A) CsZnCrF_6 (B), RbZnVF_6 (C), et CsZnVF_6 (D).

2° Pyrochlores A $M(\text{ii})$ $M(\text{iii})$ F_6

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

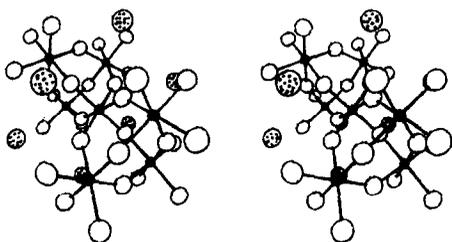


FIG. 11. Vue stéréoscopique de l'entourage d'un cation Ni^{2+} ou Cr^{3+} dans le pyrochlore RbNiCrF_6 (Ni, Cr: cercles noirs; Rb^+ : cercles pointillés).

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

Le Tableau III rassemble les distances $M\text{-F}$ obtenues par EXAFS comparées aux

distances moyennes des données structurales connues; les distances $M(\text{ii})\text{-F}$ et $M(\text{iii})\text{-F}$ sont significativement différentes, elles restent généralement en accord avec la somme des rayons ioniques ($r_{M^{\text{ii,iii}}} + r_{\text{F}^-}$). Le fait que le pic des voisins $M\text{-M}$ soit aussi marqué que dans les références MF_3 permet de conclure à priori au très faible étalement des distances $M\text{-M}$ compte tenu de l'extrême sensibilité de l'EXAFS au désordre. Les distances $M^{\text{ii}}\text{-M}^{\text{ii}}$, $M^{\text{iii}}\text{-M}^{\text{iii}}$, et $M^{\text{ii}}\text{-M}^{\text{iii}}$ resteraient très voisines, ce qui est en accord avec les résultats de la diffraction conduisant à une agitation thermique assez normale pour M. Un faible étalement des distances $M\text{-M}$ est également vérifié pour le pyrochlore ordonné $\text{NH}_4\text{Fe}^{\text{ii}}\text{Fe}^{\text{iii}}\text{F}_6$ (16) de symétrie orthorhombique où les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ne sont que faiblement déplacés par rapport aux positions idéales tandis que la position des fluorures est fortement affectée par l'ordre cationique.

Ces résultats impliquent une très importante variation locale pour l'angle $M\text{-F-M}$

TABLEAU III
PYROCHLORES FLUORÉS $AM(\text{ii})M(\text{iii})\text{F}_6$ (A = Cs, Rb)

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

Note. Distances $M(\text{ii})\text{-F}$, $M(\text{iii})\text{-F}$ en Ångstroems obtenues par EXAFS entre parenthèses les distances ($M(\text{ii})$, $M(\text{iii})$) -F obtenues par diffraction X.

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

Une conséquence prévisible de la différence des angles $M\text{-F-}M$ entre les cations $M(\text{ii})$ et $M(\text{iii})$ est que le phénomène de diffusion multiple est plus marqué pour les couples $M(\text{iii})\text{-}M(\text{iii})$. La faible précision obtenue pour les distances $M\text{-}M$ dans les références liée semble-t-il à la difficulté de prise en compte des diffusions multiples ne permettra donc pas de discriminer les ions $M(\text{ii})$ des ions $M(\text{iii})$. Le cas des couples $\text{Mg-}M(\text{iii})$ qui semblait le plus favorable du fait de la grande différence de numéro atomique se révèle en fait inadapté puisque l'amplitude de rétrodiffusion de Mg est très voisine de celle du fluor: sa contribution la plus importante est donc limitée aux faibles valeurs de k , là où l'effet des diffusions multiples serait le plus important. De plus, une distribution strictement statistique des ions M correspond à un environnement moyen $3 M(\text{ii}) + 3 M(\text{iii})$ autour de $M(\text{ii})$ ou $M(\text{iii})$, une solution difficile à différencier d'un environnement systématique $4 M(\text{ii}) + 2 M(\text{iii})$ autour de $M(\text{iii})$ (et vice-versa) lorsque la précision est faible. Des essais d'affinement selon le formalisme de la sim-

ple rétrodiffusion pour $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$ où les paramètres sont les nombres de voisins $N1$, $(6\text{-}N1)$, les distances $R1$, $R2$ et l'écart-type de la distribution de distances (où les indices 1 et 2 se réfèrent aux paires $M(\text{iii})\text{-}M(\text{iii})$ et $M(\text{iii})\text{-}M(\text{ii})$ pour un atome central $M(\text{iii})$ ne permettent pas d'obtenir un résultat satisfaisant en reliabilité pour l'ensemble des cas étudiés; dans ces conditions, les quelques résultats corrects obtenus peuvent apparaître comme fortuits. Seule, l'interprétation du pic à environ $3,6 \text{ \AA}$ pour les couples $\text{Mg-}M(\text{iii})$ comme étant dûs uniquement aux paires $M(\text{iii})\text{-}M(\text{iii})$ permet d'obtenir des reliabilités $R < 10\%$ dans l'ensemble des cas. Finalement, le cas des couples $M(\text{ii})\text{-}M(\text{iii})$ où les ions M sont isoélectroniques (Zn/Ga , Mn/Fe) permet d'admettre, en première approximation, l'identité des amplitudes et déphasages de rétrodiffusion de $M(\text{ii})$ et $M(\text{iii})$: nous obtenons aussi un affinement satisfaisant pour $k > 7 \text{ \AA}^{-1}$; pour CsZnGaF_6 les distances $M\text{-}M$ obtenues ($\text{Ga-}M = 3,61 \text{ \AA}$; $\text{Zn-}M = 3,58 \text{ \AA}$ contre $M\text{-}M = 3,643 \text{ \AA}$ par diffraction X) sont alors moins différentes que ne le laissent apparaître les modules $|F'(R)|$ de la Fig. 10 l'effet des diffusions multiples pour les couples GaGa et ZnZn , en théorie plus important pour GaGa , peut-être principalement responsable de la différence observée Fig. 10.

IV. Conclusion

L'étude EXAFS réalisée sur les pyrochlores fluorés type RbNiCrF_6 montre sans équivoque la différence des distances $M(\text{ii})\text{-F}$ et $M(\text{iii})\text{-F}$. Ce résultat, ajouté à des distances $M\text{-}M$ identiques, implique des variations locales de l'angle $M\text{-F-}M$ et par conséquent l'ion fluorure n'occupe qu'en moyenne le site $48f$ du groupe spatial $Fd\bar{3}m$. Cette structure peut donc être considérée comme résultant d'assemblages éventuellement ordonnés d'octaèdres $M(\text{ii})\text{F}_6$ et $M(\text{iii})\text{F}_6$, ces "clusters" ne

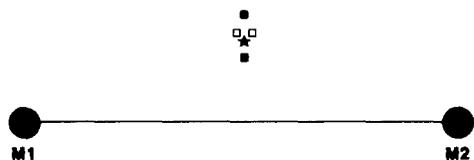


FIG. 12. Positions occupées par l'ion F^- entre deux cations $M1$ et $M2$ selon leur nature (■, $M1 = M2$; □, $M1 \neq M2$; ★, position $48f$).

possédant pas de propriétés de périodicité à longue distance. Cette étude apporte la première preuve expérimentale de la symétrie locale réelle qui amène à décrire cette structure plutôt comme une macrostructure de symétrie moyenne $Fd\bar{3}m$. Cette vue interprète bien l'agitation thermique importante des ions fluorures observée lors des déterminations structurales et éclaire le comportement magnétique qui prend en compte le désordre apparemment statistique des ions magnétogènes mais aussi la distribution des angles d'interactions de superéchange.

References

1. D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **8d**, 387 (1972).
2. C. JACOBONI, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris VI (1975).
3. D. BABEL ET F. BINDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **505**, 153 (1983).
4. M. ALBA, J. HAMMAN, C. JACOBONI, ET C. PAPPA, *Phys. Lett.* **89 A**, 8, 423-426 (1982).
5. C. PAPPA, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris Sud (1984).
6. A. LE BAIL, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **52**, 32 (1984).
7. D. RAOUX, J. PETIAU, P. BONDOT, G. CALAS, A. FONTAINE, P. LAGARDE, P. LEVITZ, G. LOUPIAS, ET A. SADOC, *Rev. Phys.* **15**, 1079 (1980).
8. E. A. STERN, B. A. BUNKER, ET S. M. HEALD, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **21**, 5521 (1980).
9. B. K. TEO ET P. A. LEE, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 2815 (1979).
10. B. DARRIET, M. RAT, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1305 (1971).
11. W. VERSCHAREN ET D. BABEL, *J. Solid State Chem.* **24**, 405 (1978).
12. C. A. ASHLEY ET S. DONIACH, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **11**, 1279 (1975).
13. P. A. LEE ET J. B. PENDRY, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **11**, 2795 (1975).
14. J. J. BOLAND, S. E. CRANE, ET J. D. BALDESCHWIELER, *J. Chem. Phys.* **77**, 142 (1982).
15. N. ALBERDING ET E. D. CROZIER, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **27**, 3374 (1983).
16. G. FERREY, M. LEBLANC, ET R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **40**, 1 (1981).