

50376
1987
85

50376
1987
85

n° d'ordre : 110

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spectrochimie

par



Nourredine BETTAHAR

OXYDES MIXTES DE PLATINE ET
DE BISMUTH ET/OU DE PLOMB :
SYNTHESE, ETUDE STRUCTURALE ET
CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Soutenue le 03 Juin 1987 devant la commission d'examen

MM.	P.	PERROT	Président
	J.P.	BESSE	Rapporteur
	F.	ABRAHAM	Rapporteur
	J.P.	BONNELLE	Examineur
	J.C.	BOIVIN	Examineur
	D.	THOMAS	Examineur

A la mémoire de mes grand-parents

A toute ma famille

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

Je remercie Monsieur Daniel THOMAS, professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner. Je le prie de croire en mes sentiments respectueux.

J'exprime ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur PERROT, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de présider le jury.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur BESSE de l'Université de Clermont-Ferrand d'avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Francis ABRAHAM, Maître de Conférences de l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, pour avoir dirigé ce travail. Je le remercie pour la disponibilité permanente et la bienveillante patience qu'il m'a accordées. Qu'il soit assuré de ma sympathie respectueuse.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur BONNELLE, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de faire partie du jury.

Je suis heureux de remercier Monsieur BOIVIN, professeur à l'E.N.S.C.L., d'avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier Monsieur CONFLANT, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., pour m'avoir initié à la recherche et son aide constante à la réalisation du début de ce travail.

Je remercie Madame SONDAG pour sa participation et ses précieux conseils.

Je ne saurais oublier tous mes camarades de laboratoire pour l'ambiance amicale qui n'a fait que m'enrichir.

Enfin, je remercie sincèrement Madame BURYLO et Madame VANDENBERGHE de leur gentillesse et de leur efficacité dans la réalisation de ce mémoire.

Je termine ces remerciements avec une pensée et un hommage pour Monsieur Jacques TREHOUX qui nous a quitté brutalement. Sa compétence et son humeur nous manquent énormément.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	4
CHAPITRE II. COMPOSES A EMPILEMENTS MONODIMENSIONNELS	
(Bi,Pb) ₂ MO ₄ (M=Cu,Pd,Pt)	29
II.1. LES COMPOSES A VALENCE ENTIERE	30
II.1.1. Synthèses et structures	30
II.1.2. Mesures de conductivité	37
II.1.3. Coefficient Seebeck	40
II.2. LES COMPOSES A VALENCE MIXTE	43
II.2.1. Introduction	43
II.2.2. Synthèses et domaines d'existence	45
II.2.3. Mesures de conductivité	55
II.2.4. Coefficient Seebeck	65
II.3. DISCUSSION	67
II.4. CONCLUSION	76
CHAPITRE III. Pb ₂ PtO ₄ : UN NOUVEL OXYDE A ENCHAINEMENT	
MONODIMENSIONNEL D'OCTAEDRES PtO ₆	77
III.1 SYNTHÈSE, STABILITE THERMIQUE ET	
DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	78
III.1.1. Synthèse	78
III.1.2. Dosage de l'oxygène	78
III.1.3. Obtention de monocristaux	80
III.1.4. Détermination de la maille cristalline et	
du groupe d'espace	81

III.1.5. Stabilité thermique	84
III.1.6. Masse volumique	87
III.2. STRUCTURE CRISTALLINE	88
III.2.1. Mesure des intensités	88
III.2.2. Correction des intensités	89
III.2.3. Détermination de la structure	90
III.2.4. Description de la structure	95
III.2.5. Discussion de la structure	100
III.2.6. Propriétés électriques	102
CHAPITRE IV. UN OXYDE CONDUCTEUR METALLIQUE A DEGRE D'OXYDATION	
MIXTE DE PLATINE : $PbPt_{2O} \approx 3,7$	105
IV.1. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION	106
IV.1.1. Synthèse	106
IV.1.2. Analyse thermique	109
IV.1.3. Caractéristiques cristallines	115
IV.1.4. Substitution du plomb par le bismuth	121
IV.2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	124
IV.3. SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS	127
IV.3.1. Spectroscopie des électrons 4f du bismuth	127
IV.3.2. Spectroscopie des électrons 4f du plomb	128
IV.3.3. Spectroscopie des électrons 1s de l'oxygène ..	130
IV.3.4. Le rapport Pb/Pt	131
IV.3.5. Spectroscopie des électrons 4f du platine	132
CHAPITRE V. CONCLUSION	136
BIBLIOGRAPHIE	140

INTRODUCTION

Les oxydes des métaux de transition ont suscité, depuis longtemps, l'intérêt des physiciens et des chimistes. L'existence, dans la plupart des cas, de sous-couches incomplètes leur confère, en effet, des propriétés physiques (électriques et magnétiques) remarquables qui explique la sollicitude dont ils ont fait l'objet. Les relations entre la structure électronique et les phénomènes qui distinguent ces éléments du reste de la classification périodique ont parfois pu être établies.

Certains de ces métaux de transition possèdent, de plus, la particularité d'être présents, à l'intérieur d'un même oxyde, sous plusieurs états de valence. C'est le cas, notamment, du vanadium, du tungstène ou encore des métaux de la "mine du platine". Des phénomènes inédits, comme le saut d'électrons ("hopping") peuvent alors se manifester.

Le cas du platine est particulièrement intéressant. Les composés peuvent être classés en deux groupes suivant que le platine est présent:

- soit au degré d'oxydation IV en coordination octaédrique, une conductivité métallique est alors peu probable (configuration d^6 , bas spin),

- soit au degré d'oxydation II ou à un état partiellement oxydé ; l'environnement est souvent plan-carré et des conductivités élevées peuvent être obtenues notamment par le biais d'une délocalisation électronique le long de chaînes Pt-Pt résultant de l'empilement monodimensionnel des entités PtX_4 .

C'est ce dernier cas que l'on trouve dans les complexes partiellement oxydés tels que les tétracyanoplatinates (exemple : $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,30} \cdot 3H_2O$ (1)) ou les bis-(oxalato) platinates (exemple : $Co_{0,83}[Pt(C_2O_4)_2] \cdot 6H_2O$ (2)). Dans ces exemples, les chaînes PtX_4 ne sont pas reliées entre elles directement.

Les oxydes binaires de platine ont fait récemment l'objet d'une revue fort complète due à K.B. SCHWARTZ et C.T. PREWITT (3) : il n'existe pas de cas aussi simple d'enchaînements monodimensionnels PtO_4 isolés hormis l'oxyde $Bi_{1.6}Pb_{0.4}PtO_4$ synthétisé au laboratoire (4). Nous avons donc entrepris une détermination du domaine de stabilité de cet oxyde et une étude de l'influence du rapport Bi/Pb, donc du degré d'oxydation partiel du platine, sur les propriétés de conductivité. Des mesures électriques ont également été réalisées sur les phases isotypes Bi_2CuO_4 et Bi_2PdO_4 dont les structures avaient été déterminées précédemment (5,6,7). Enfin, l'influence de la substitution du cuivre dans les composés du platine et du palladium a été examinée. Ces résultats font l'objet du second chapitre, alors que dans le premier, nous décrivons brièvement les techniques expérimentales et méthodes de calcul utilisées.

Il semble que, dans le système Bi-Pt-O, les seuls oxydes binaires soient la phase pyrochlore $Bi_2Pt_2O_7$ et le composé $BiPtO_{3,5}$ (8) cubique primitif. En fait, par analogie avec $Bi_3Ru_3O_{11}$ (9), ce dernier peut-être formulé $Bi_3Pt_3O_{11}$. Dans le système Pb-Pt-O seul $Pb_2Pt_2O_{7-x}$ (10,11) de structure pyrochlore était connu à ce jour. Nos investigations nous ont permis de préparer Pb_2PtO_4 . Le chapitre III décrit la méthode d'obtention de ce composé et la détermination de sa structure.

L'attaque en milieu acide de cet oxyde conduit à un nouveau matériau $PbPt_2O_{3,7}$ qui peut également être obtenu par synthèse à l'état solide. Il se révèle conducteur métallique. Les résultats du dosage de l'oxygène indiquent que le platine pourrait être présent à deux degrés d'oxydation. Une étude comparative par spectroscopie de photoélectrons (ESCA) des trois composés $(Bi,Pb)_2PtO_4$, Pb_2PtO_4 et $PbPt_2O_{3,7}$ va dans ce sens : dans le dernier composé, l'élément de transition présente vraisemblablement deux environnements différents : plan-carré et octaédrique. L'ensemble de ces études est rassemblé dans le dernier chapitre.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES DE CALCUL

I. 1. Produits de départ :

Les produits utilisés dans ce travail sont :

- L'oxyde de Bismuth (Bi_2O_3) "SPECPUR" JOHNSON MATTHEY de couleur jaune ; celui-ci pouvant contenir des traces de carbonate, il est chauffé quelques heures à 400°C avant toute utilisation.

- L'oxyde de plomb (PbO) "SPECPUR" JOHNSON MATTHEY de couleur jaune chauffé préalablement à 600°C pour éliminer toute trace de la variété rouge.

- L'oxyde de palladium (PdO) (Alfa Inorganics) de couleur noire

- Le platine métal (Pt) (HERAEUS, 100 mesh) de couleur grise.

L'oxydation du platine est effectuée in situ afin d'éviter la synthèse préalable d'oxyde de platine, synthèse délicate et conduisant à des produits mal caractérisés.

- L'oxyde de cuivre (CuO) "SPECPUR" JOHNSON MATTHEY de couleur noire.

I. 2. Synthèse des phases :

La synthèse des oxydes mixtes est réalisée par les méthodes classiques de l'état solide : pesée des constituants, mélange et broyage intime au mortier d'agate afin d'homogénéiser le mélange, chauffage à l'air à des températures comprises entre 680°C et 730°C en creusets d'alumine dans un four type ADAMEL.

Dans tous les cas, des broyages intermédiaires sont nécessaires pour assurer une réaction complète.

I. 3. Identification des phases :

L'identification des phases est réalisée par diffraction X sur poudre à l'aide d'une chambre à focalisation de Guinier-De-Wolff

montée sur un générateur SIEMENS KRISTALLOFLEX. Le faisceau de rayons X est issu d'un tube à anticathode de cuivre. La radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) est isolée par un monochromateur à cristal courbe de quartz.

Les clichés sont étalonnés à l'aide de chlorure de potassium de haute pureté. Celui-ci est mélangé au matériau étudié puis l'ensemble est étalé sur une plaquette et irradié pendant trois heures par les rayons X.

Enfin, un programme mis au point au laboratoire sur ordinateur TRS 80, permet, moyennant la connaissance de la symétrie de la maille, d'en affiner les paramètres.

L'exploitation des données recueillies sur chambre de diffraction X à température variable, type Guinier-Lenne, se fait de la même façon en utilisant les raies de l'or comme étalon. Elle nous permet de mettre en évidence toute transformation chimique ou structurale au sein du produit.

I. 4. Analyses Thermiques

Les analyses thermiques différentielles (A. T. D.) et thermogravimétriques (A. T. G.) ont été réalisées à l'aide des modules Dupont Instruments 910 et 951 couplés avec un thermoanalyseur 1090B. L'A.T.D. et l'A.T.G. sont réalisées séparément dans les conditions suivantes : atmosphère d'hélium ou d'hydrogène, vitesse de chauffe de $1^\circ\text{C}/\text{mn}$, intervalle de température de 20 à 800°C .

I. 5. Mesure des propriétés électriques

En l'absence de monocristaux de taille suffisante, les mesures électriques (conductivité et effet Seebeck) ont été réalisées sur des barreaux de poudre frittée de forme parallélépipédique.

Il est bien évident que, dans ces conditions, la valeur absolue de la conductivité n'est pas atteinte. Cependant, l'évolution en fonction de la température pour une composition donnée, d'une part, et en fonction de la composition à l'intérieur d'une même série, d'autre part, permet d'obtenir un certain nombre d'informations (et notamment de préciser le type de conductivité). Il faut cependant, avant toute comparaison, s'assurer que les compacités des échantillons ne sont pas trop différentes.

I. 5. 1. Préparation des échantillons

Des barreaux parallélépipédiques de section $13 \times 2 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur variant de 1 à 2 mm sont obtenus par pastillage (2 T.cm^{-2}) de l'oxyde pulvérulent puis frittage par chauffage à des températures inférieures à la température de décomposition.

I. 5. 2. Calcul de la compacité

La compacité est donnée par le rapport de la masse volumique apparente sur la masse volumique théorique ou expérimentale.

La masse volumique apparente du barreau fritté est égale au rapport de la masse du barreau sur son volume obtenu par la mesure de ses dimensions.

La masse volumique théorique est donnée par la formule classique:

$$d(\text{g/cm}^3) = (M \times Z) / (N \times V)$$

avec M = masse molaire du produit

Z = nombre de groupements formulaires par maille

N = nombre d'Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

V = volume de la maille

La méthode utilisée pour déterminer la masse volumique expérimentale est décrite au paragraphe I. 6.

I. 5. 3. Mesure de la conductivité électronique

Le principe de la méthode utilisée est classique : mesure de la chute de la tension dans un échantillon de géométrie connue par passage d'un courant continu faible et constant.

Lorsque les échantillons sont assez bons conducteurs ($\sigma > 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) comme c'est le cas dans la plupart des composés que nous avons étudiés, il est nécessaire de s'affranchir des perturbations apportées par la résistance des contacts et des amenées de courant. La méthode des quatre pointes est donc utilisée. L'étude théorique de cette méthode a été faite par Laplume (12). Les mesures sont effectuées sur un échantillon homogène de forme parallélépipédique.

A la surface s'appuient quatre pointes en platine alignées et équidistantes (figure 1).

Le courant passe par les deux pointes extrêmes A et D, la tension est mesurée entre les deux pointes centrales B et C.

Dans la mesure où les lignes de force du courant ne sont pas linéaires mais hyperboliques, cette méthode ne permet pas l'utilisation de la loi simple d'Ohm : $V=RI$ mais une relation du type $\sigma=CxI/V$ avec :

σ : conductivité et C: constante de Laplume doit être appliquée.

La constante de Laplume C est définie par la formule :

$$C = \frac{1}{\pi} \left(\frac{1}{z_0} \log \operatorname{ch} \left(\frac{\pi a}{y_0} \right) + \frac{1}{4a} + \frac{1}{z_0} \left[\left(\left(\frac{a}{z_0} \right)^2 + n^2 \right)^{-\frac{1}{2}} - \left(\left(\frac{2a}{z_0} \right)^2 + n^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \right] \right)$$

Dans cette expression, a représente la demi-distance interpointe, y_0 la demi-largeur de l'échantillon et z_0 son épaisseur, ces grandeurs étant exprimées en cm.

Le circuit électrique est décrit par la figure 2. Le courant continu d'intensité I est délivré par une alimentation E stabilisée en tension (Philips type PE 4830/00). La valeur de l'intensité du courant est déterminée grâce à un milliampèremètre (Keithley 179 A TRMS Multi-meter). La différence de potentiel entre les pointes centrales est déterminée par une méthode d'opposition à l'aide d'un potentiomètre P associé à un galvanomètre G.

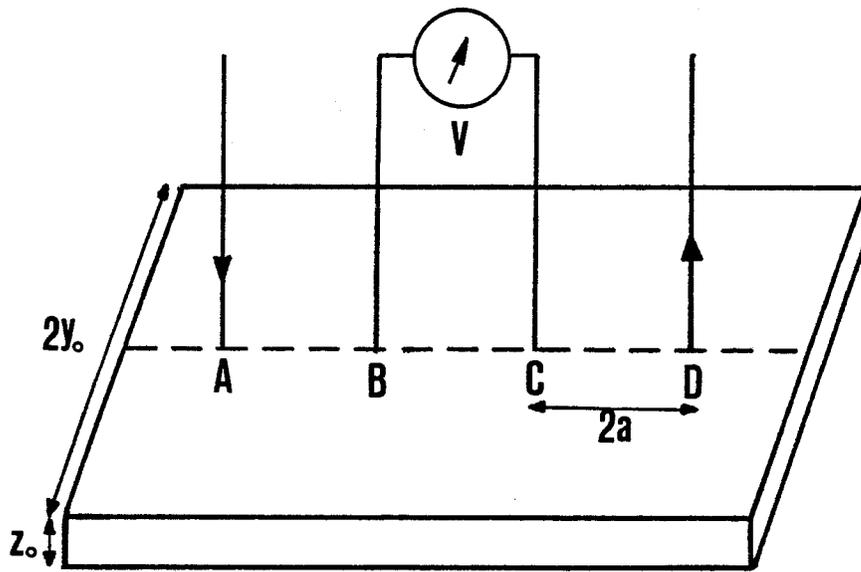


Figure 1. Principe de mesure de conductivité

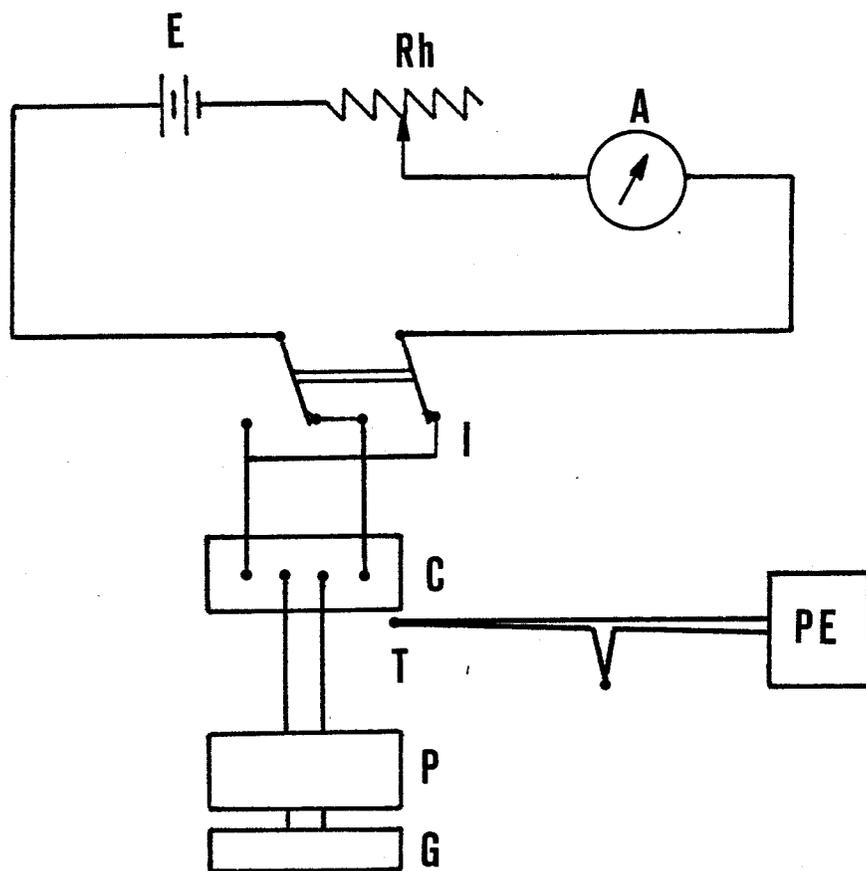


Figure 2. Schéma synoptique du montage de mesure de conductivité

Ainsi l'ensemble ampèremètre-voltmètre permet-il de déterminer la conductivité dans une gamme maximale allant de 10^{-6} à 10^4 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Le rhéostat (Rh) permet de faire varier l'intensité du courant. Enfin, un inverseur de courant (I) permet d'éliminer les perturbations dues aux effets thermoélectriques. Les mesures sont réalisées en faisant varier la température de -120°C à environ 500°C . Les variations de σ en fonction de la température T permettent de déterminer le type de conductivité :

- conductivité du type métallique : la valeur de σ diminue légèrement quand la température augmente.

- semi-conductivité : la valeur de σ augmente lorsque la température augmente. Rappelons que la pente de la droite $\log\sigma$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer l'énergie d'activation ; en effet la valeur de la conductivité s'exprime par la formule :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

avec :

ΔE = énergie d'activation exprimée en eV

k = constante de Boltzmann qui vaut $1,3805 \cdot 10^{-16}$ erg/K.

I. 5. 4. Mesures d'effet Seebeck

Les mesures de conductivité électronique sont complétées par des mesures du pouvoir thermoélectrique (effet Seebeck). En effet, le signe du coefficient α de Seebeck permet de déterminer le signe des porteurs majoritaires et par conséquent dans le cas d'une semi-conduction classique, de connaître le type p ou n de celle-ci.

Le principe de l'effet Seebeck est simple (fig. 3): lorsque les extrémités d'un échantillon sont à deux températures différentes, il

apparaît une "f.e.m. thermique" ΔV telle que :

$$\Delta V = \alpha \Delta T$$

où α est le coefficient Seebeck.

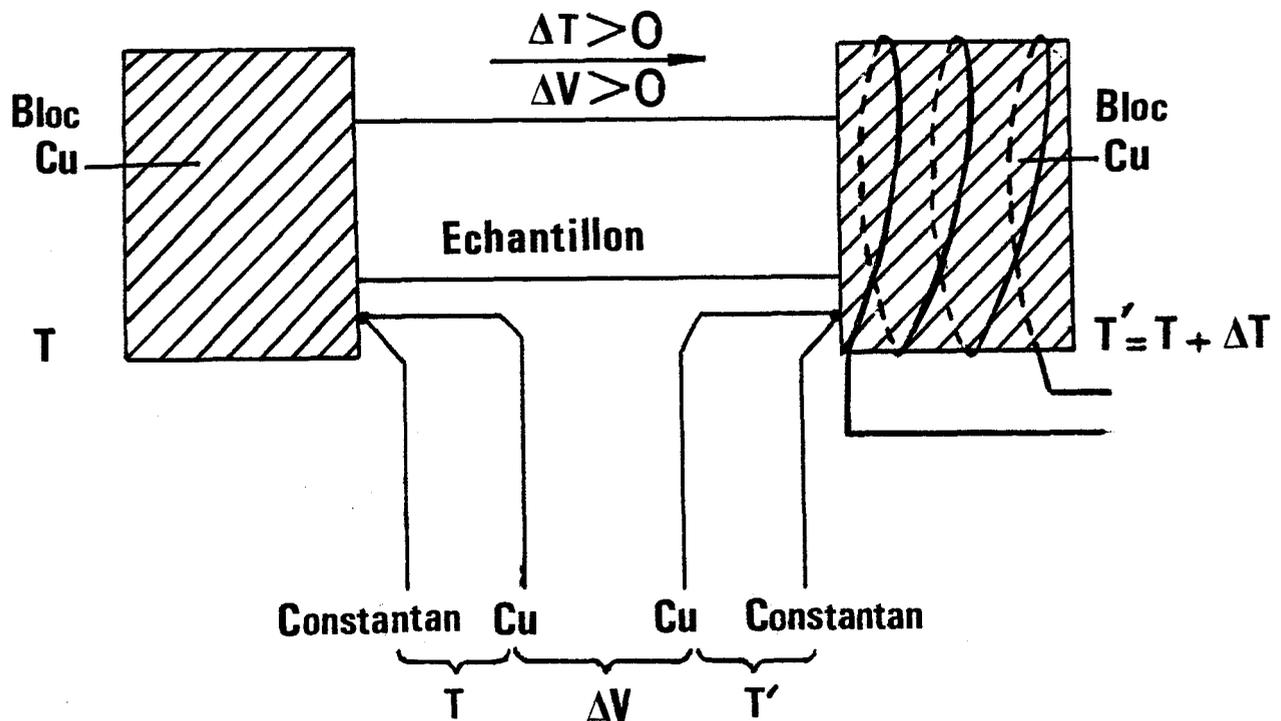


Figure 3. Principe de l'effet Seebeck

Du point de vue pratique, il suffit de maintenir l'échantillon entre deux blocs de cuivre à des températures T et T' (mesurées par des thermocouples cuivre-constantan) et de mesurer la f.e.m. entre les deux fils de cuivre. Le dispositif expérimental est représenté par la figure 4. Il permet de travailler à des températures allant de -120°C à l'ambiante. La cellule est en pyrex et en polyéthylène. Les blocs de cuivre sont de qualité électrolytique. L'alimentation du bloc de cui-

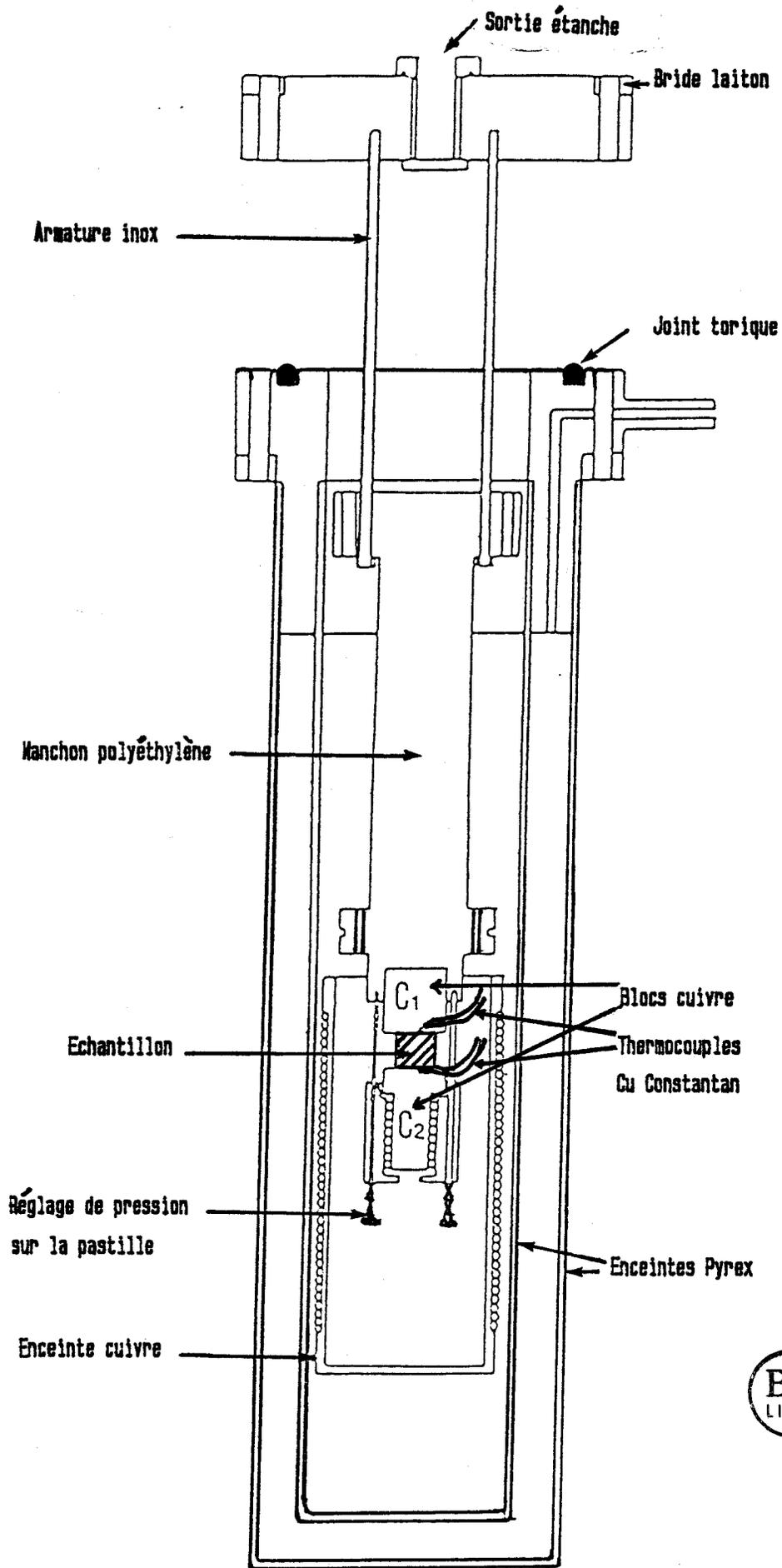


Figure 4. Cellule de mesure d'effet Seebeck

vre C_2 , sous des tensions de 0 à 5V permet d'obtenir des différences de températures entre les deux blocs allant de 0 à 15°C. La cellule a été testée en étudiant la transition métal-isolant de VO_2 décrite par Villeneuve et Coll. (13).

I. 6. Détermination de la masse volumique

La masse volumique est déterminée par la méthode de Barker (14) plus précise que la méthode picnométrique.

La figure 5 représente le montage utilisé, celui-ci est constitué de deux parties : la partie A remplie aux 2/3 de tétrachlorure de carbone et la partie B dans laquelle on met l'échantillon.

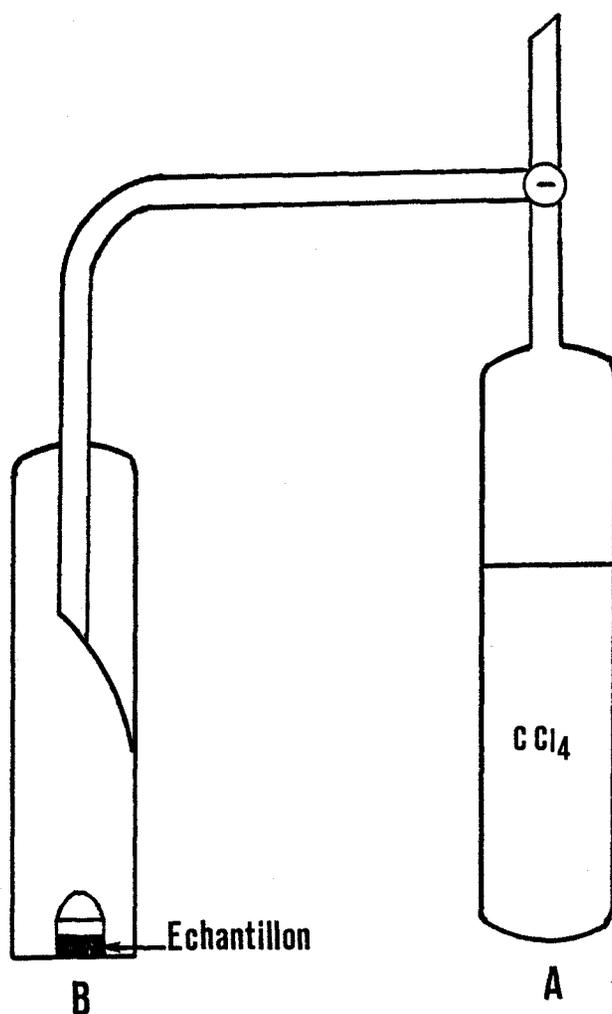


Figure 5. Montage pour mesure de densité

Celui-ci est pesé (environ 400mg à 500mg) dans un petit creuset en verre, préalablement étalonné, puis placé dans l'enceinte B. Celle-ci est ensuite dégazée pendant trois à quatre heures, après solidification du tétrachlorure de carbone, contenu dans l'enceinte A, par immersion dans l'azote liquide. A la fin du dégazage, le tétrachlorure de carbone est distillé, sous vide statique, dans l'enceinte B.

Lorsque le produit est complètement immergé, le creuset est suspendu au moyen d'un fil en tungstène au plateau d'une balance. La poussée d'Archimède est alors mesurée, le creuset étant immergé dans CCl_4 . La température, en cours de pesée, est mesurée à l'aide d'une thermistance reliée à un lecteur de température.

La connaissance du poids de l'échantillon, de la poussée d'Archimède et de la densité de CCl_4 , permet de déterminer la masse volumique du composé. Celle-ci est évaluée avec un écart type de 0,02.

Détermination du nombre de molécules par maille

Le nombre d'unités formulaires par maille Z est donné par la relation :

$$Z = (V \times \rho / M) \times 0.602$$

V = volume de la maille en Å^3

M = masse molaire

ρ = masse volumique expérimentale.

I. 7. Etude structurale par diffraction X

I. 7. 1. Détermination du groupe spatial

Les méthodes classiques du cristal tournant et de Weissenberg permettent la détermination du système cristallin et des paramètres de la maille. 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 ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Elles sont mises en oeuvre sur une chambre de type STOE.

I. 7. 2. Méthode du cristal tournant :

Le cristal est préalablement collé à l'extrémité d'une tige de silice placée sur une tête goniométrique. En imposant de faibles oscillations à l'échantillon, on arrive à orienter celui-ci, c'est à dire de faire coïncider un axe cristallographique avec l'axe de rotation. Une oscillation de plus grande amplitude ($+100^\circ$) permet la détermination du paramètre de la maille selon la direction de rotation par la relation :

$$C = n\lambda (R^2 + Y_n^2)^{1/2} / Y_n$$

Y_n = distance séparant la trace de la strate équatoriale de celle d'ordre n .

R = rayon de la chambre.

λ = longueur d'onde utilisée.

I. 7. 3. Méthode de Weissenberg : (méthode d'équi-inclinaison)

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 aux paramètres de la maille directe qui, par la suite, seront affinés.

L'examen des intensités des réflexions conduit à la connaissance des symétries et donc du groupe de Laue. L'indexation de ces réflexions révèle les extinctions qui correspondent au réseau de Bravais et aux éléments de symétrie avec translation. Ces extinctions déterminent les groupes spatiaux possibles.

I. 7. 4. Mesures des intensités à l'aide du diffractomètre automatique

Elles ont été réalisées sur le diffractomètre quatre cercles Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'Université de Lille I.

La radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène, la longueur d'onde $K\alpha$ est isolée par un monochromateur en graphite.

$$\lambda_{MoK\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}.$$

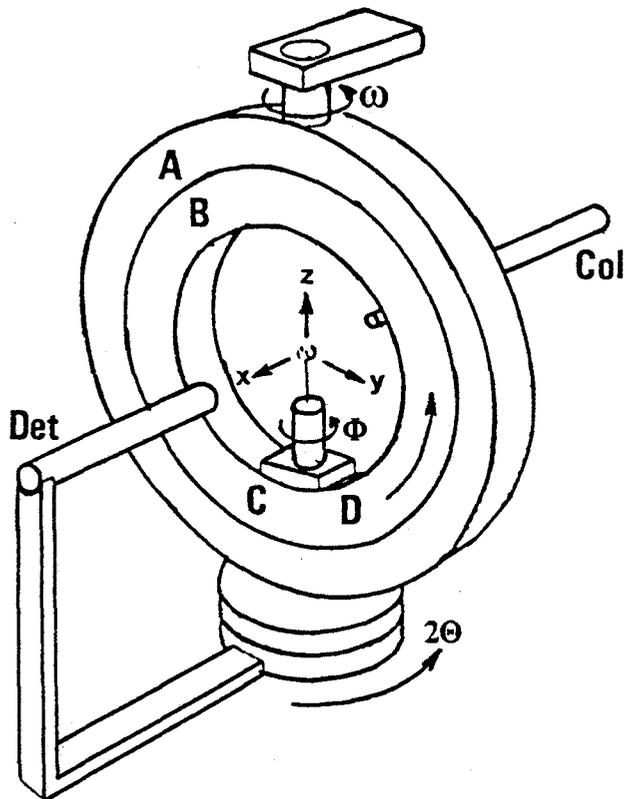


Figure 6.



Schéma de principe du goniomètre à quatre cercles

Le monocristal est animé de rotations autour de trois axes (fig. 6) notés χ , ω , φ de façon à amener successivement chaque famille de plans réticulaires en position de réflexion. Le détecteur est animé d'un mouvement de rotation autour de l'axe vertical (commun avec ω) d'amplitude 2θ . La géométrie utilisée est telle que $\theta = \omega$.

Détermination 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'o-

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 χ , θ et φ 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:

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

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

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

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 faible intensité et en les remplaçant par les équiva-

lentes (notamment par les réflexions de Friedel) des réflexions plus fortes. Les angles χ , θ , φ des 25 réflexions sont alors remesurés avec des fentes compteur fines et les paramètres de maille 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 χ , θ , φ correspondant aux conditions de réflexion de chaque famille de plans réticulaires, la collecte des intensités peut donc être entreprise.

Paramètres de la collecte des intensités

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

Les angles χ et φ étant maintenus fixes, l'intensité est intégrée par balayage en $\theta/2\theta$. Les paramètres définis par l'opérateur sont:

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

-la vitesse de balayage en ω (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 θ donnée par l'angle mort de l'appareil (2°): θ_{\min} .

-la valeur maximale de θ : θ_{\max} .

-les valeurs maximales des indices de Miller h, k et l correspondants à θ_{\max} .

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

- .triclinique: 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

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

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

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

Durant l'enregistrement, 3 réflexions de référence 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 ω_0 l'angle au maximum d'intensité d'une réflexion de référence et I_0 l'intensité intégrée au début de l'intervalle de temps, et soient ω_1 et I_1 les valeurs correspondantes à la fin de l'intervalle; si

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

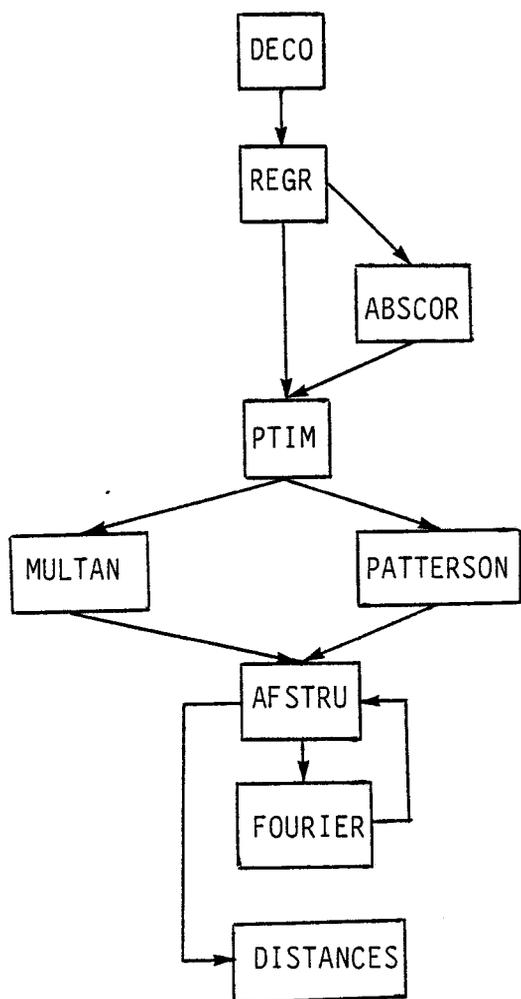
l'ordinateur commande automatiquement la procédure de "recentrage" du monocristal: les 25 réflexions sont explorées, et les matrices UB et M recalculées. Dans tous les cas, nous avons choisi

$$\Delta\omega = 0.05^\circ \quad \text{et} \quad f=8.$$

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 disquette magnétique.

I. 7. 5. Traitement des intensités et détermination de la structure

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



Hormis le dernier, l'ensemble de ces programmes est écrit en langage FORTRAN et été utilisé sur l'ordinateur MINI 6 de l'UER de Chimie. Le dernier programme est écrit en langage HPL(proche du BASIC) et utilisé sur calculateur Hewlett Packard 9825.

Le rôle de chacun de ces programmes est décrit comme suit :

-DECO:

.réalise le décodage de la disquette

.effectue les déductions de fond continu:

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

.applique les corrections de Lorentz et de polarisation

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

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

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

θ_{mon} est l'angle de réflexion du monochromateur (graphite)
pour la radiation $M_0K\alpha$ ($\theta_{mon} = 6,05^\circ$)

.calcule l'écart-type sur chaque intensité:

Pour le mode d'enregistrement choisi:

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

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

-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 le cas de la structure étudiée, nous avons choisi $N = 3$)

.regroupe les réflexions équivalentes compte tenu du groupe de Laüe

-ABSCOR: programme optionnel.

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

C'est une adaptation réalisée au laboratoire du programme écrit par W. ALCOCK (15), pour le diffractomètre quatre cercles, selon la méthode analytique de J. DE MEULENAER et H. TOMPA (16). La connaissance de la géométrie du cristal est alors nécessaire ; pour cela il faut déterminer les indices des faces du cristal (éventuellement leurs

équations). Pour des cristaux de forme géométrique simple ceci peut être effectué grâce aux clichés de cristal tournant et de Weissenberg ou grâce au repérage du monocristal au diffractomètre automatique pour des plans simples en position de réflexion.

Le coefficient d'absorption linéaire μ se calcule à l'aide de la relation :

$$\mu_{\text{cm}^{-1}} = \rho \sum_A (\mu/\rho)_A P_A$$

où ρ est la masse volumique du composé, exprimée en g.cm^{-3} ; la sommation est effectuée sur les différentes natures chimiques d'atomes constituant le composé : $(\mu/\rho)_A$ est le coefficient d'absorption massique, pour la longueur d'onde $\text{MoK}\alpha$, exprimé en $\text{g}^{-1}.\text{cm}^2$ et P_A le taux massique de l'élément A.

-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. Ces derniers sont déterminés par interpolation de Lagrange à partir des valeurs tabulées (17).

-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 $\rho(x,y,z)$ nécessite la connaissance de la valeur de la phase, qui intervient dans l'expression de la transformée de Fourier:

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

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. Dans notre cas, la présence d'atomes de numéro atomique élevé (Pb,Pt) nous a incité à employer 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:

$$P(x,y,z) = 1/V^2 \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl}^2 \cos[2\pi(hX+kY+lZ)].$$

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. Dans notre cas, les maximums les plus intenses, représenteront donc les vecteurs interatomiques Métal-Métal ; il sera alors possible d'en déduire les coordonnées des atomes de métalliques (Pb et Pt).

-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 du programme d'affinement par moindres carrés SFLS-5 de PREWITT (18). La fonction minimisée est $\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2$ où ω 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:

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

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

Remarques:

1. Le facteur de mise à l'échelle K est affiné par moindres carrés à chaque cycle.

2. 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 $\Delta f'$, généralement négative, et une composante imaginaire $\Delta f''$. Le facteur de diffusion de l'atome j s'écrit alors:

$$f_j = f_{0j} + \Delta f'_j + i \Delta f''_j$$

Les valeurs utilisées sont celles répertoriées dans les Tables Internationales de Cristallographie (17).

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

$$\exp \left[-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]$$

Le coefficient d'agitation thermique isotrope B_j exprimé en 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 β_{ij} qui interviennent dans l'expression:

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

4. 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 et au centre de symétrie. 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).

5. 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:

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$R_2 = \left[\frac{\sum \omega (|F_0| - |F_c|)^2}{\sum \omega F_0^2} \right]^{1/2}$$

ω 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:

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

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

$$\Delta\rho = \rho - \rho_c = 1/V \sum_h \sum_k \sum_l (|F_0| - |F_c|) e^{i\alpha_0} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

où F_0 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 $(|F_0| - |F_c|)$ la phase α_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.

I. 8. SPECTROSCOPIE de photoélectrons

Les spectres ont été réalisés au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université de Lille I (U.A. CNRS 402).

L'appareil utilisé est un AEI de type ES 200B qui est équipé d'une anode en aluminium ($AlK\alpha = 1486,6$ eV) et d'une puissance de 300 Watts. L'énergie de liaison des électrons 1s du carbone de contamination (285eV) sert de référence interne pour la détermination de l'énergie de liaison des niveaux $4f_{7/2}$ du bismuth, du plomb et du platine et du niveau 1s de l'oxygène.

Les échantillons, sous forme de poudre finement broyée, sont pressés sur un porte échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu de produit.

Le principe utilisé est l'émission d'électrons par le matériau soumis à une radiation électromagnétique. Celle-ci peut être constituée de rayons X (S.P.X) permettant d'atteindre les électrons des niveaux de coeur des éléments ou de rayons U.V. permettant d'atteindre les électrons des couches de valence.

On éjecte ainsi des électrons dont l'énergie cinétique est représentative de la composition qualitative du matériau. Celle-ci est donnée par la relation :

$$E_{cX} = h\nu - E_{lX} \quad (1)$$

avec :

E_{cX} : énergie cinétique de l'électron provenant de l'élément X

$h\nu$: énergie du photon X ou UV incident

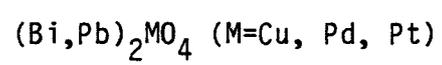
E_{lX} : énergie de liaison de l'électron d'un niveau électronique pour l'élément X du matériau.

Les niveaux électroniques de coeur d'un élément sont sensibles à l'environnement chimique, au degré d'oxydation et au site cristallographique de celui-ci. Il en découle des mesures d'énergies de liaison déplacées de quelques électrons volts (déplacement chimique) en fonction de ces paramètres.

La comparaison des énergies de liaison de l'électron d'un niveau de l'élément avec celles du même niveau du même élément contenu dans des matériaux de référence donne de précieuses indications sur le degré d'oxydation et la coordination de l'élément.

CHAPITRE II

Composés à empilements monodimensionnels



II. 1. Les composés à valence entière : Bi_2MO_4 (M= Cu, Pd, Pt)

II. 1. 1. Synthèses et structures

II. 1. 1. 1. Bi_2CuO_4

L'oxyde mixte Bi_2CuO_4 a été isolé pour la première fois par J.C. BOIVIN lors de l'étude du système Bi_2O_3 -CuO (Fig. 7) (20). Il est obtenu par réaction entre les oxydes Bi_2O_3 et CuO mélangés en proportions stoechiométriques et chauffés à 750°C à l'air.

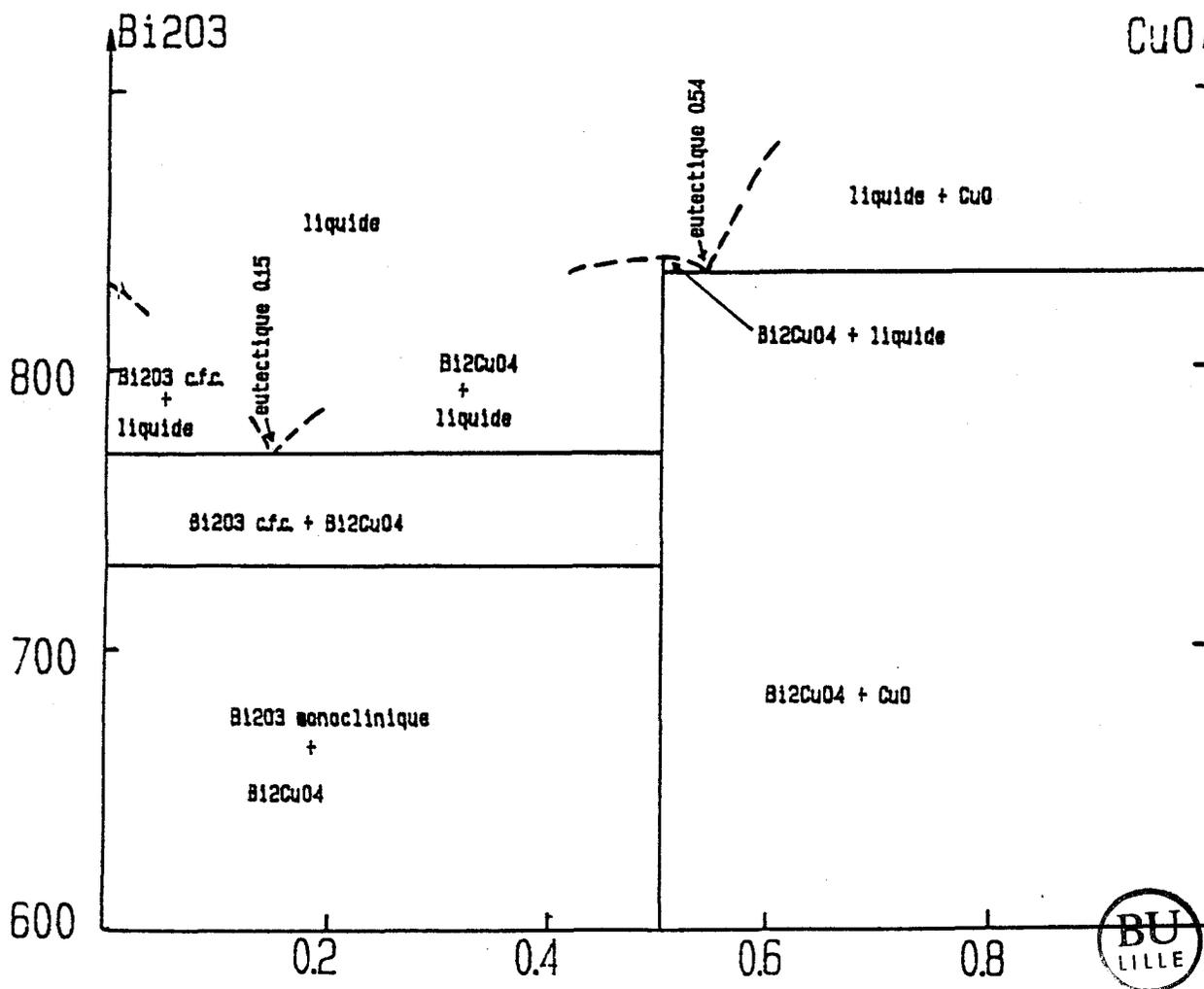


Figure 7 : Diagramme Bi_2O_3 -CuO (d'après réf. 20).

Afin d'aider à la compréhension des phénomènes de conduction, nous rappellerons les traits essentiels de sa structure, déterminée antérieurement à ce travail (5).

La maille est quadratique (groupe d'espace P4/ncc) et contient quatre groupements formulaires. La projection de sa structure est donnée sur la figure 8.

Elle peut être décrite sous l'aspect d'un double enchaînement parallèle à l'axe \vec{c} de la maille (figure 9). Le premier est constitué par les chaînes $(\text{BiO}_2)_n$. Le second résulte de l'empilement de groupements CuO_4 plans carrés se succédant le long de l'axe \vec{c} et subissant une rotation alternée de 35° autour de cet axe (figure 8). Cette rotation permet de minimiser l'encombrement dû aux atomes d'oxygène.

La distance métal-métal le long de l'axe \vec{c} , qui est un paramètre important de la conductivité, est donc égale à la moitié du paramètre c de la maille.

II. 1. 1. 2. Bi_2PdO_4

Bi_2PdO_4 est obtenu par chauffage à 720°C du mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{PdO}$ (6). Bi_2PdO_4 est isostructural de Bi_2CuO_4 (5).

Les groupements plans carrés s'empilent aussi suivant l'axe \vec{c} et subissent une rotation alternée qui est tout à fait comparable ($34,2^\circ$).

Le tableau I rassemble les caractéristiques principales de ces deux composés.

Tableau I.

Caractéristiques cristallographiques de Bi_2CuO_4 et Bi_2PdO_4

Composé	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$d_{\text{M-M}}(\text{Å})$
Bi_2CuO_4	8,510(1)	5,814(1)	2,91
Bi_2PdO_4	8,622(4)	5,912(1)	2,96

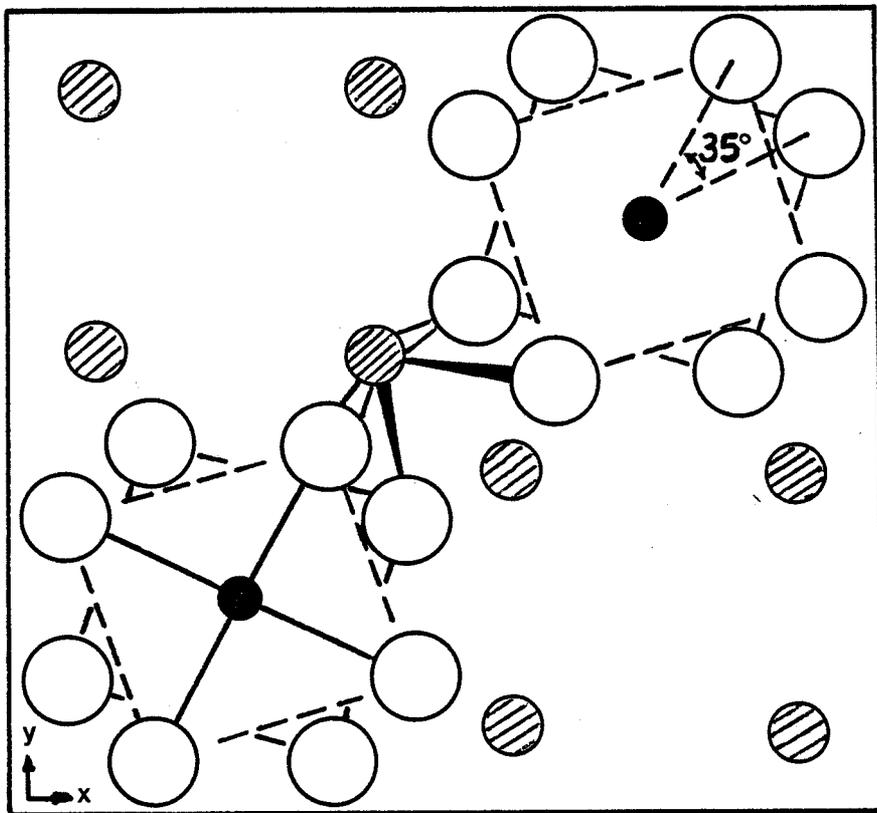


Figure 8

Projection de la structure de Bi_2CuO_4 le long de l'axe \vec{c}

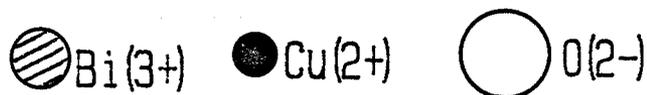
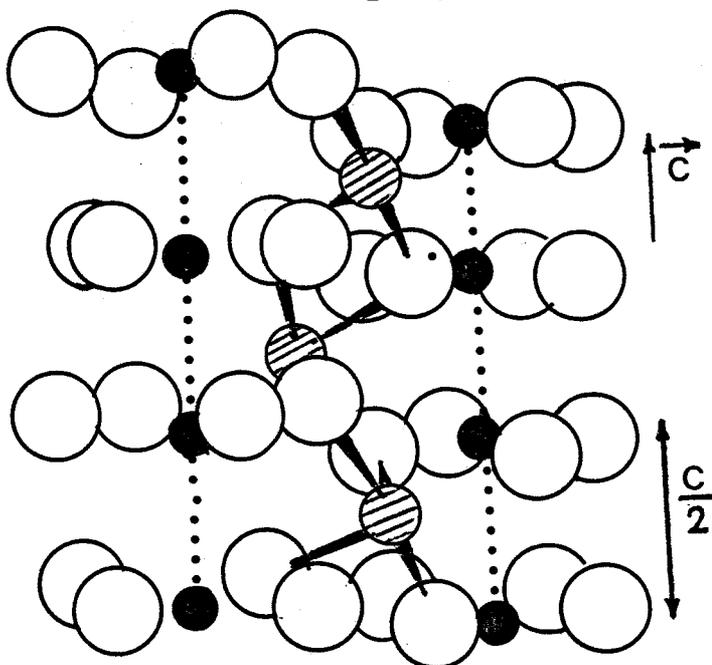


Figure 9.

Les chaînes $(\text{BiO}_2)_n$ et $(\text{CuO}_4)_n$ parallèles à l'axe \vec{c}



Contrairement à Bi_2CuO_4 qui subit une fusion congruente à 840°C , Bi_2PdO_4 se décompose vers 795°C .

L'isotypie entre les deux composés nous a incité à entreprendre l'étude du système $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{PdO}_4$.

II. 1. 1. 3. La solution solide $\text{Bi}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Neuf compositions intermédiaires ont été étudiées. Les synthèses sont réalisées dans les mêmes conditions que celles des phases extrêmes à partir de mélanges $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO-PdO}$.

L'exploitation des clichés de diffraction X montre l'existence d'une solution solide continue dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II. La figure 10 montre l'évolution des paramètres a et c en fonction de x : la substitution du palladium par le cuivre entraîne une décroissance simultanée de a et c. La variation de a est pratiquement linéaire alors que l'évolution du paramètre c a lieu en deux étapes, toutes deux linéaires; pour $0 \leq x \leq 0,43$, le paramètre décroît relativement rapidement; pour $0,43 \leq x \leq 1$, la décroissance est beaucoup plus lente.

Il faut remarquer que les clichés de diffraction X ne révèlent aucune raie supplémentaire susceptible de traduire l'apparition d'un ordre entre les métaux de transition, même à l'issue d'un recuit de la phase $\text{Bi}_2\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_4$ à 720°C pendant une semaine.

Tableau II

Caractéristiques des phases $\text{Bi}_2\text{Pd}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_4$

x	a(Å)	c(Å)	Volume(Å ³)
0,00	8,624(1)	5,912(1)	439,70
0,10	8,616(1)	5,894(2)	437,54
0,20	8,606(2)	5,878(2)	435,34
0,25	8,603(3)	5,870(3)	434,45
0,33	8,593(1)	5,856(1)	432,40
0,50	8,575(1)	5,838(1)	429,27
0,57	8,564(2)	5,833(3)	427,80
0,67	8,550(1)	5,827(2)	425,97
0,75	8,537(1)	5,823(1)	424,38
0,90	8,513(2)	5,818(3)	421,64
1,00	8,509(1)	5,813(2)	420,88



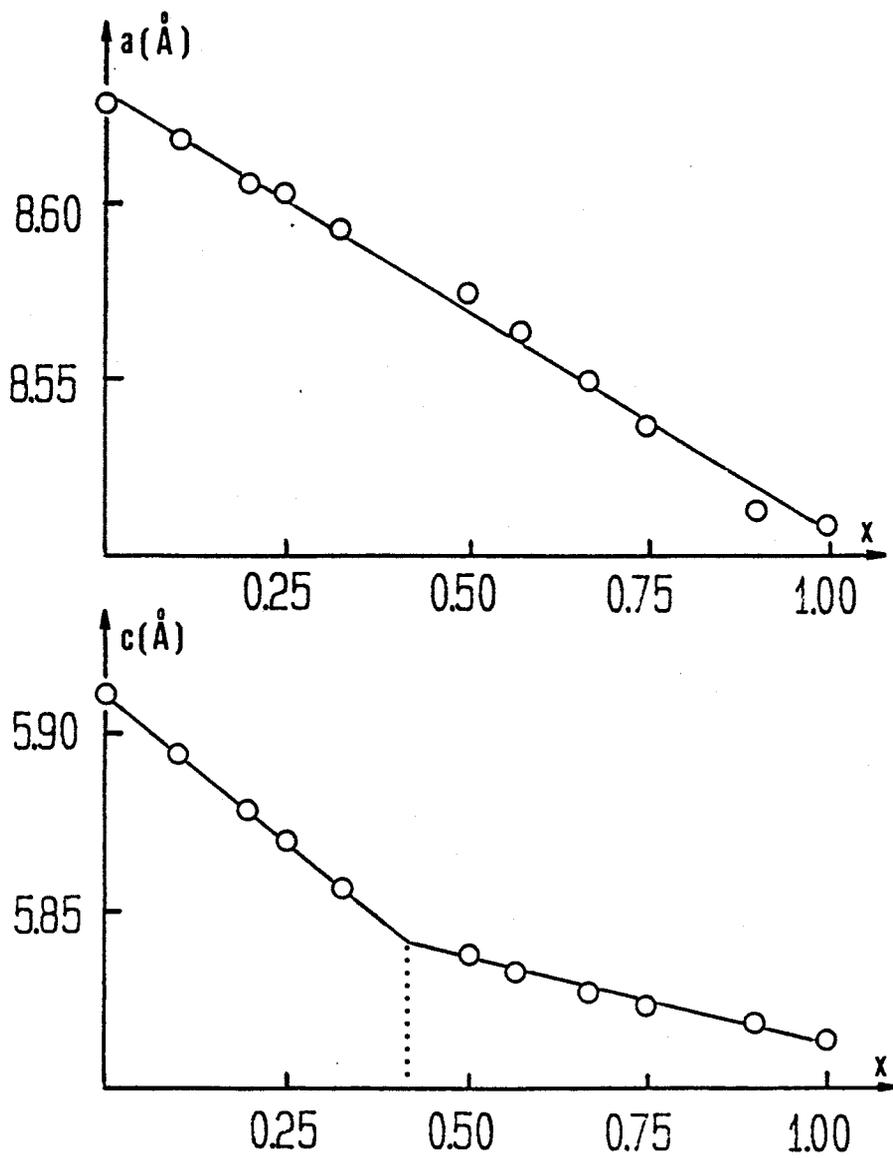
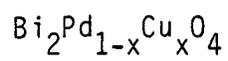


Figure 10. Evolution des paramètres de maille de la solution solide



Enfin, signalons que des essais de synthèse de composés isotypes avec d'autres métaux acceptant facilement la coordination plan-carré donc de structure électronique d^8s^2 (Ir^{I} , Ni^{II} , Pt^{II}) ont été réalisés:

- dans le cas du nickel et du platine, dans les conditions décrites précédemment, aucune réaction n'est observée. Cependant, avec le platine, une manipulation réalisée en tube scellé sous pression d'oxygène obtenue par décomposition de chlorate de sodium, conduit à la formation de la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ (8);

- dans le cas de l'iridium, la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (21) formée est accompagnée de l'excès de Bi_2O_3 ;

- Si Bi_2NiO_4 et la solution solide $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ne peuvent être formés, il est cependant possible de substituer une partie du palladium par du nickel. La solution solide $\text{Bi}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ est cependant très limitée puisque x ne peut dépasser environ 0,1 (figure 11).

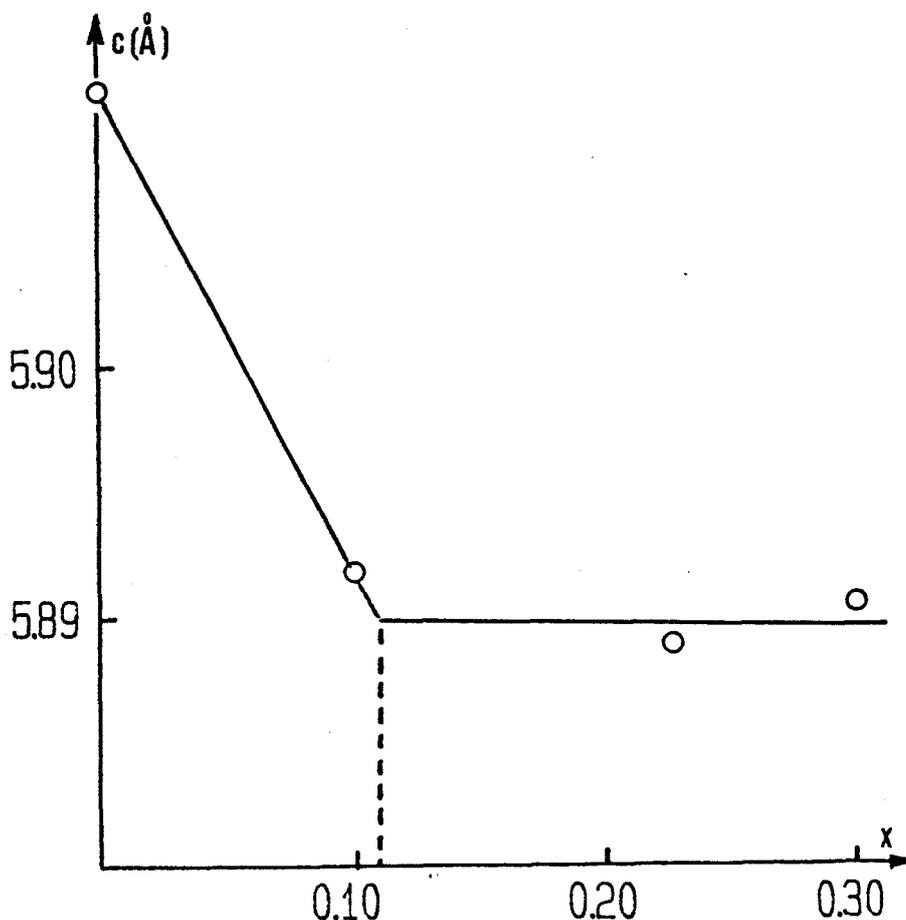


Figure 11. Evolution du paramètre c en fonction de la composition x dans les phases $\text{Bi}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$

Dans de nombreux composés, le bismuth peut être substitué par du lanthane ou une autre terre rare. Des essais de substitution par le lanthane et le gadolinium dans Bi_2CuO_4 ont été réalisés; ils conduisent systématiquement à la superposition des spectres de Bi_2CuO_4 et de La_2CuO_4 ou Gd_2CuO_4 qui adoptent une structure de type K_2NiF_4 (22).

II. 1. 2. Mesures de conductivité

II. 1. 2. 1. Bi_2CuO_4

Quelle que soit la température, la méthode utilisée (deux ou quatre pointes) ne permet pas de mesurer une conductivité pour Bi_2CuO_4 ; nous pouvons donc le considérer comme un isolant. Nous verrons à l'issue de ce chapitre que ce résultat est tout à fait justifié.

II. 1. 2. 2. Bi_2PdO_4

Pour Bi_2PdO_4 , l'évolution de la conductivité en fonction de la température est plus complexe (figure 12). Quatre domaines peuvent être observés :

- Domaine I : aux basses températures, jusque environ 10°C , les variations de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ ne sont pas linéaires et ne suivent donc pas une loi d'Arrhénius;

- Domaine II : de 10 à 165°C , la conductivité suit une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de $0,06(1)$ eV;

- Domaine III de 165 à 350°C , le comportement est identique mais l'énergie d'activation est plus élevée : $0,151(1)$ eV;

- Domaine IV : bien que le nombre d'informations expérimentales dans ce domaine soit limité, l'énergie d'activation paraît décroître de nouveau ce qui pourrait laisser présager une évolution vers un comportement de type métallique.

Néanmoins, dans l'ensemble du domaine, Bi_2PdO_4 présente donc un comportement semi-conducteur.

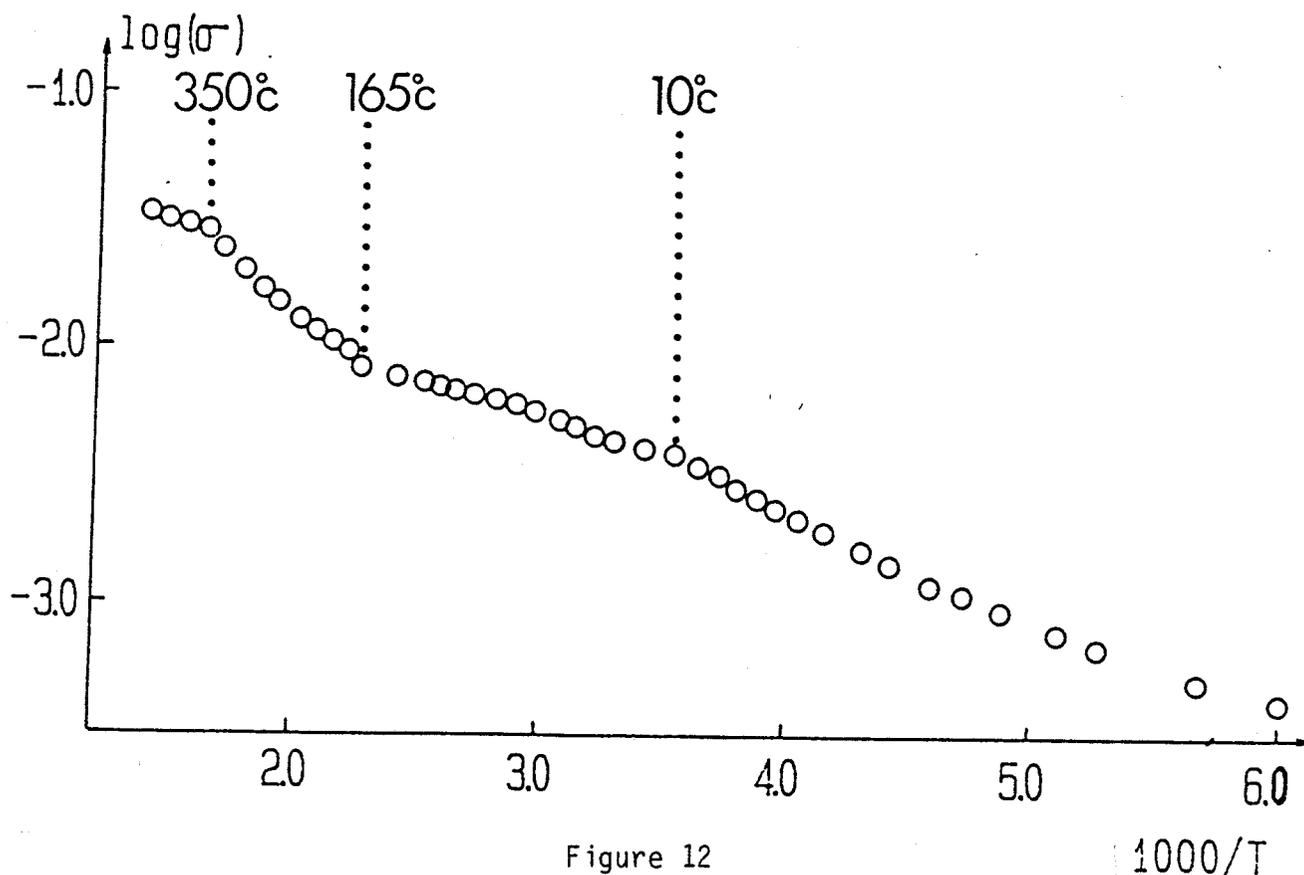


Figure 12

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour Bi_2PdO_4



II. 1. 2. 3. La solution solide $\text{Bi}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

La conductivité n'est mesurable que dans le domaine riche en palladium. Trois compositions ont été étudiées ($x=0$; $x=0,10$ et $x=0,25$). La figure 13 montre l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température; la conductivité décroît rapidement lorsque x croît, aussi bien aux basses qu'aux hautes températures (Tableau III). Cette diminution ne peut être attribuée à une différence de compacité des échantillons puisque celle-ci est pratiquement constante. La courbe tracée pour $x=0,10$ et $x=0,25$ montre l'existence de deux domaines avec une variation linéaire de part et d'autre de la transition se situant respectivement à 200 et 150°C .

L'énergie d'activation varie peu aux basses températures; par contre, un accroissement d'autant plus important que x est plus grand est observé aux températures élevées.

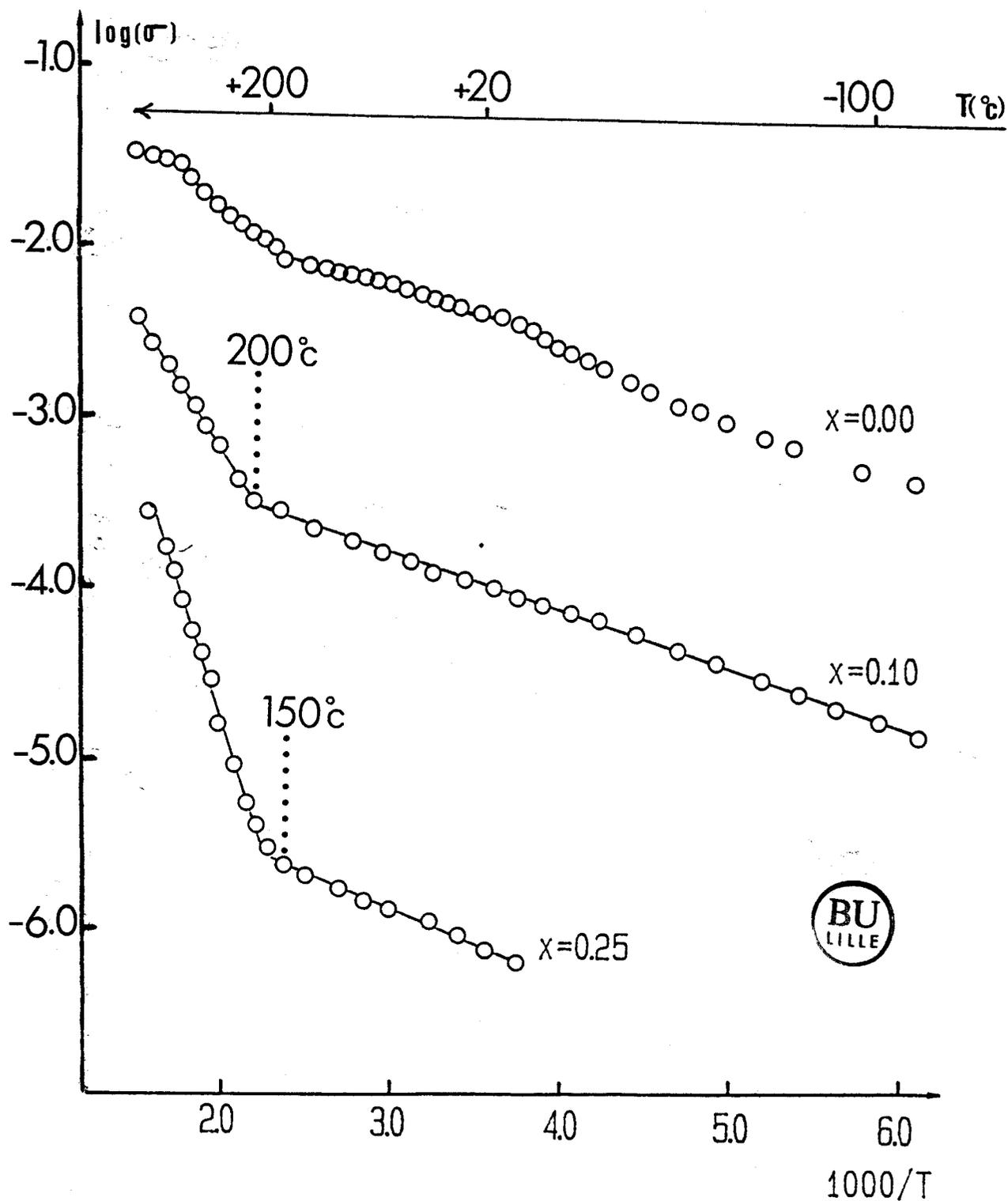


Figure 13

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $\text{Bi}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

Tableau III

Propriétés électriques des phases $\text{Bi}_2\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$

x	Compacité (%)	σ (Ωcm^{-1}) ambiante	Ea (eV)	
			basses T	hautes T
0,00	79,2	4×10^{-3}	0,060(1)	0,151(5)
0,10	79,7	10^{-4}	0,056(2)	0,32(1)
0,25	81,2	10^{-6}	0,081(3)	0,55(5)

Afin d'examiner l'influence d'une éventuelle non-stoechiométrie sur la conductivité des échantillons, des mesures ont été réalisées sous différentes conditions de pression d'oxygène :

1- l'échantillon est fritté pendant 24 heures à 720°C sous courant d'oxygène et les mesures réalisées à l'air (figure 14.a);

2- l'échantillon est fritté à l'air et les mesures sont réalisées sous courant d'oxygène (figure 14.b);

3- le frittage et les mesures sont effectuées sous courant d'oxygène (figure 14.c).

Pour Bi_2PdO_4 , les résultats sont identiques, par contre, pour $\text{Bi}_2\text{Pd}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ et $\text{Bi}_2\text{Pd}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}_4$, les conductivités mesurées sous pression d'oxygène sont très légèrement supérieures. Toutefois, les différences observées sont trop faibles pour être significatives.

II. 1. 3. Coefficient Seebeck

Les mesures d'effet Seebeck ont été réalisées sur Bi_2PdO_4 et $\text{Bi}_2\text{Pd}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$; pour des substitutions plus importantes de palladium par le cuivre, l'effet Seebeck devient trop faible et les mesures ne sont plus reproductibles. Le coefficient Seebeck est

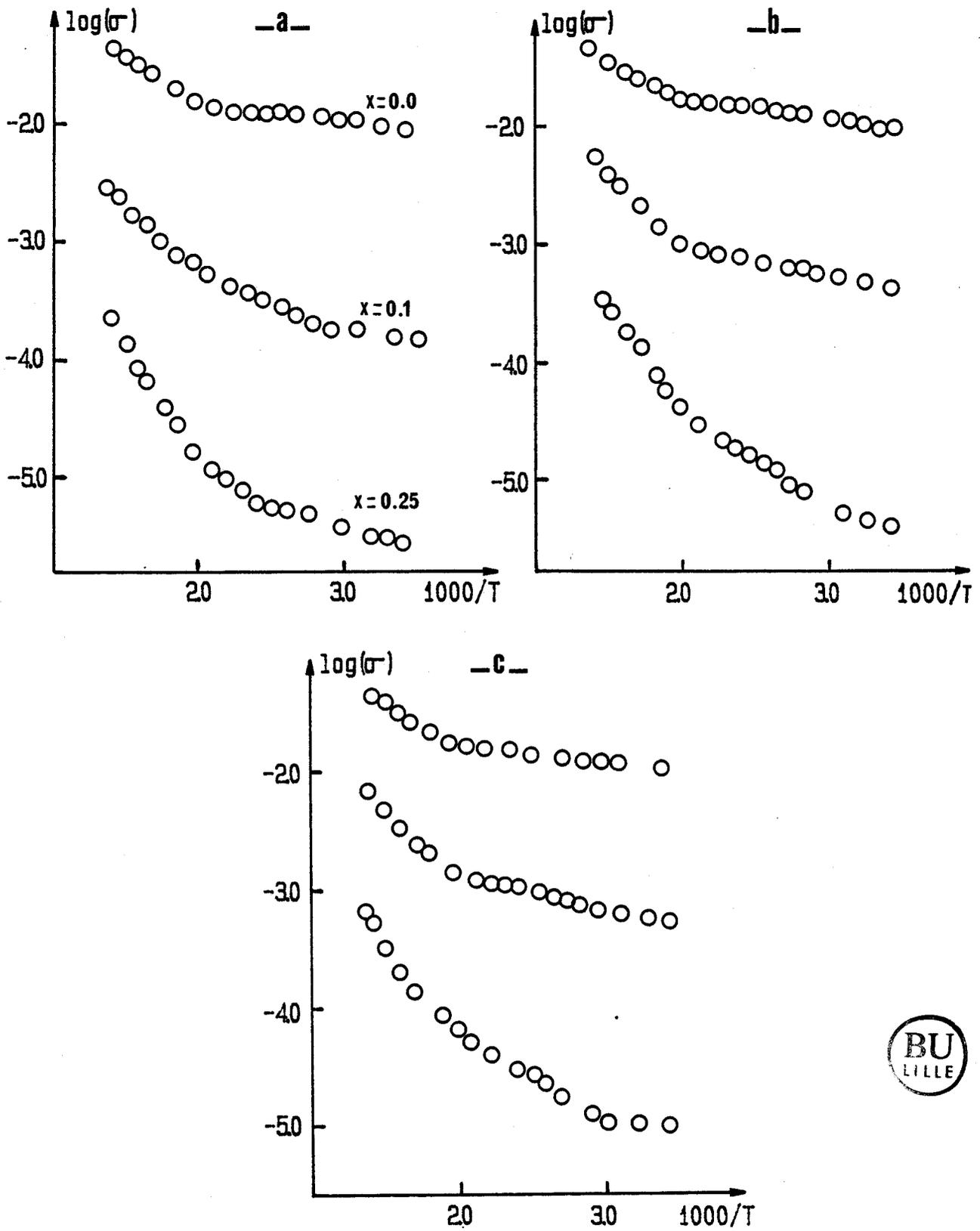


Figure 14. Mesures de conductivité sur $Bi_2Pd_{1-x}Cu_xO_4$

($x=0,0 ; 0,1 ; 0,25$) dans différentes conditions :

a- frittage sous O_2 - mesures à l'air

b- frittage à l'air - mesures sous O_2

c- frittage sous O_2 - mesures sous O_2

négatif ce qui semble indiquer que les porteurs sont de signe négatif et qu'il s'agit donc d'électrons. La substitution du palladium par le cuivre entraîne une diminution importante du coefficient Seebeck α . La figure 15 montre l'évolution de α en fonction de $10^3/T$. Pour Bi_2PdO_4 , la variation est presque linéaire et suit une loi de type $\alpha = -\Delta E/T + A$ préconisée par FRITZSCHE (25). L'énergie d'activation déduite de cette courbe (0,06(1) eV) est du même ordre de grandeur que celle déterminée à l'aide de la courbe $\log \sigma = f(10^3/T)$.

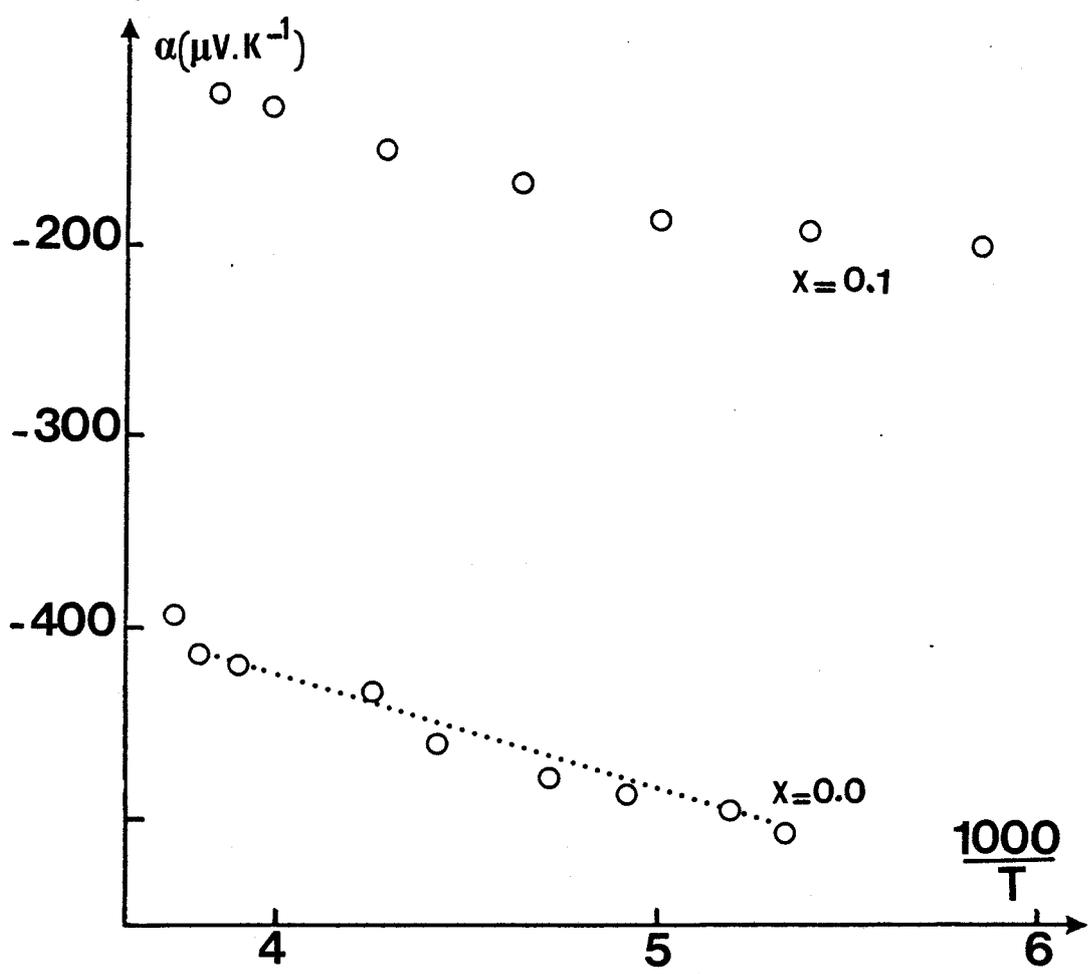


Figure 15.
Variation du coefficient Seebeck α en fonction de $10^3/T$
pour $\text{Bi}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_4$.

II. 2. Les composés à valence mixte

II. 2. 1. Introduction

Dans les composés monodimensionnels à empilement plan-carré, la conductivité peut être nettement améliorée en "oxydant" partiellement le métal de transition. Prenons l'exemple le plus courant, celui du platine.

Pour expliquer la formation de complexes plans, la théorie de la liaison de valence place les huit électrons d du platine au degré d'oxydation 2+ dans 4 orbitales atomiques (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_z^2) alors que la 5ième orbitale d ($d_{x^2-y^2}$) se combine avec l'orbitale s et 2 orbitales p (p_x et p_y) pour former quatre orbitales hybrides dsp^2 (figure 16).

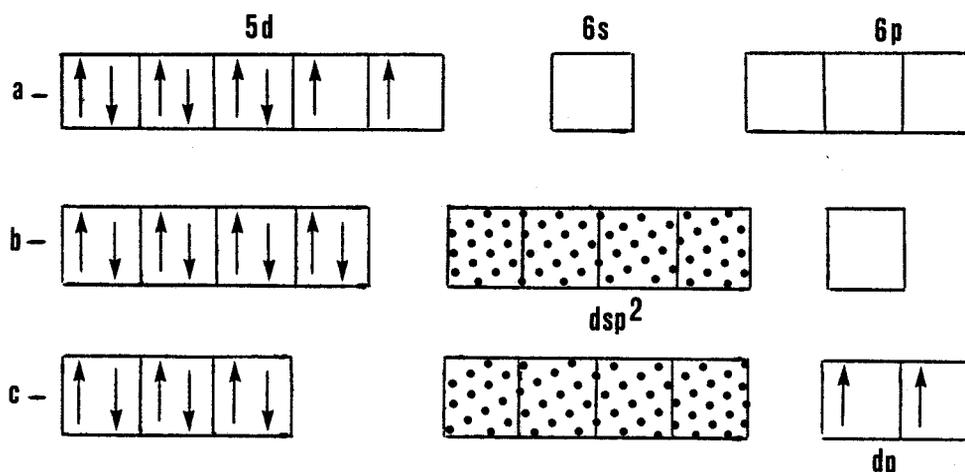


Figure 16.

Distribution des électrons dans l'ion Pt^{2+}

a- dans l'état non perturbé

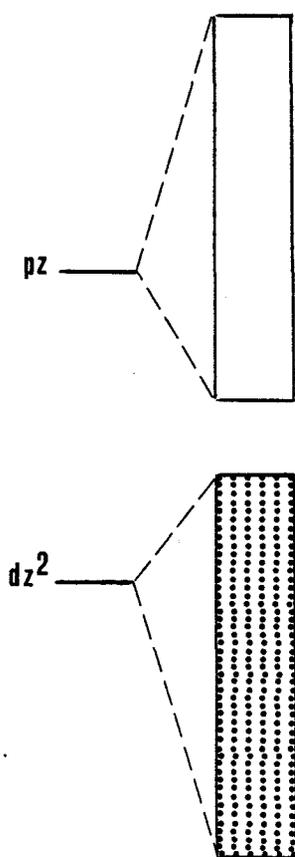
b- dans l'état de valence dsp^2

c- avec hybridation dp

Les quatre orbitales dsp^2 , dont les maximums sont dirigés vers les sommets d'un carré centré sur l'atome métallique, vont accepter les doublets électroniques de quatre ligands pour former les liaisons σ métal-ligand. Les orbitales d_z^2 et p_z peuvent ensuite être

hybridées dp, le recouvrement de ces orbitales hybrides, qui contiennent chacune un électron, conduit à la formation de liaisons Pt-Pt.

Si on utilise la théorie des orbitales moléculaires, les orbitales d_{z^2} , à condition qu'elles aient une extension radiale suffisante, se combinent pour former une bande d_{z^2} ; il en est de même pour les orbitales p_z ; les interactions de configurations stabilisent la bande d_{z^2} au détriment de la bande p_z .



Pour un élément en d^8 (Pt au degré +2 par exemple), la bande d_{z^2} est pleine (fig. 17), les propriétés de conductivité sont alors limitées (semi-conductivité).

La conductivité peut être améliorée et devenir de type métallique si la bande d_{z^2} est partiellement "vidée", autrement dit, si le platine est partiellement oxydé à un degré compris entre +2 et +4.

Dans le cas des tétracyanoplatinates, complexes métalliques monodimensionnels les plus étudiés, l'obtention d'un degré non entier est réalisée dans les deux types de composés suivants:

Figure 17. Formation des bandes d_{z^2} et p_z

1. Sels déficitaires en cation tels que $M_{1,75}[Pt(CN)_4].xH_2O$, $M = Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; le seul composé de ce type totalement caractérisé est $K_{1,75}[Pt(CN)_4].1,5H_2O(23)$.

2. Sels déficitaires en anion tel que $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0,3} \cdot 3H_2O$ ou sel de Krogmann noté souvent KCP(Br) qui est le complexe monodimensionnel le plus étudié (24, par exemple).

Dans le cas des oxydes Bi_2MO_4 , une oxydation partielle du métal M pourrait résulter de la substitution du bismuth par un cation divalent, le plus approprié semble être le plomb qui possède également un doublet $6s^2$. Lors de l'étude du système Bi_2O_3 -PbO en nacelles de platine, BOIVIN a isolé des monocristaux résultant d'une attaque du creuset(19). Leur dosage associé à une étude structurale sur monocristal ont indiqué qu'il s'agissait de $Bi_{1,6}Pb_{0,4}PtO_4$ qui adopte une structure analogue à celles de Bi_2CuO_4 et Bi_2PdO_4 (4). Nous avons donc décidé de préciser le domaine d'existence de cette phase au niveau du rapport Bi/Pb et de tenter l'oxydation du palladium dans Bi_2PdO_4 en substituant partiellement le bismuth par le plomb.

II. 2. 2. Synthèses et domaines d'existence

II. 2. 2. 1. La série $Bi_{2-x}Pb_xPtO_4$

L'étude des mélanges $((2-x)/2 Bi_2O_3 + x PbO + Pt)$ montre que, pour $0,33 \leq x \leq 0,52$, le produit est monophasé. Son spectre de diffraction X s'indexe dans le système quadratique. De part et d'autre de ce domaine, le matériau est polyphasé. Le paramètre a varie peu (Tableau IV) ; par contre, l'évolution du paramètre c en fonction de x permet de préciser les limites du domaine (figure 18). Lorsque x augmente de 0,33 à 0,52, le paramètre c, donc la distance Pt-Pt (égale à $c/2$), diminue linéairement.

L'introduction de plomb, qui se traduit par une oxydation partielle du platine, entraîne un renforcement de la liaison métal-métal. La présence du platine à un état partiellement oxydé semble indispensable à la synthèse du matériau puisque Bi_2PtO_4 ne peut être préparé contrairement à Bi_2CuO_4 et Bi_2PdO_4 .

Tableau IV

Evolution des paramètres de maille dans $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$

x	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0,353	8,760(1)	5,661(1)	434,41
0,395	8,760(2)	5,655(2)	433,95
0,410	8,759(1)	5,652(2)	433,62
0,424	8,762(2)	5,649(2)	433,68
0,439	8,764(2)	5,646(1)	433,66
0,469	8,767(1)	5,640(2)	433,49
0,500	8,768(1)	5,635(1)	433,21

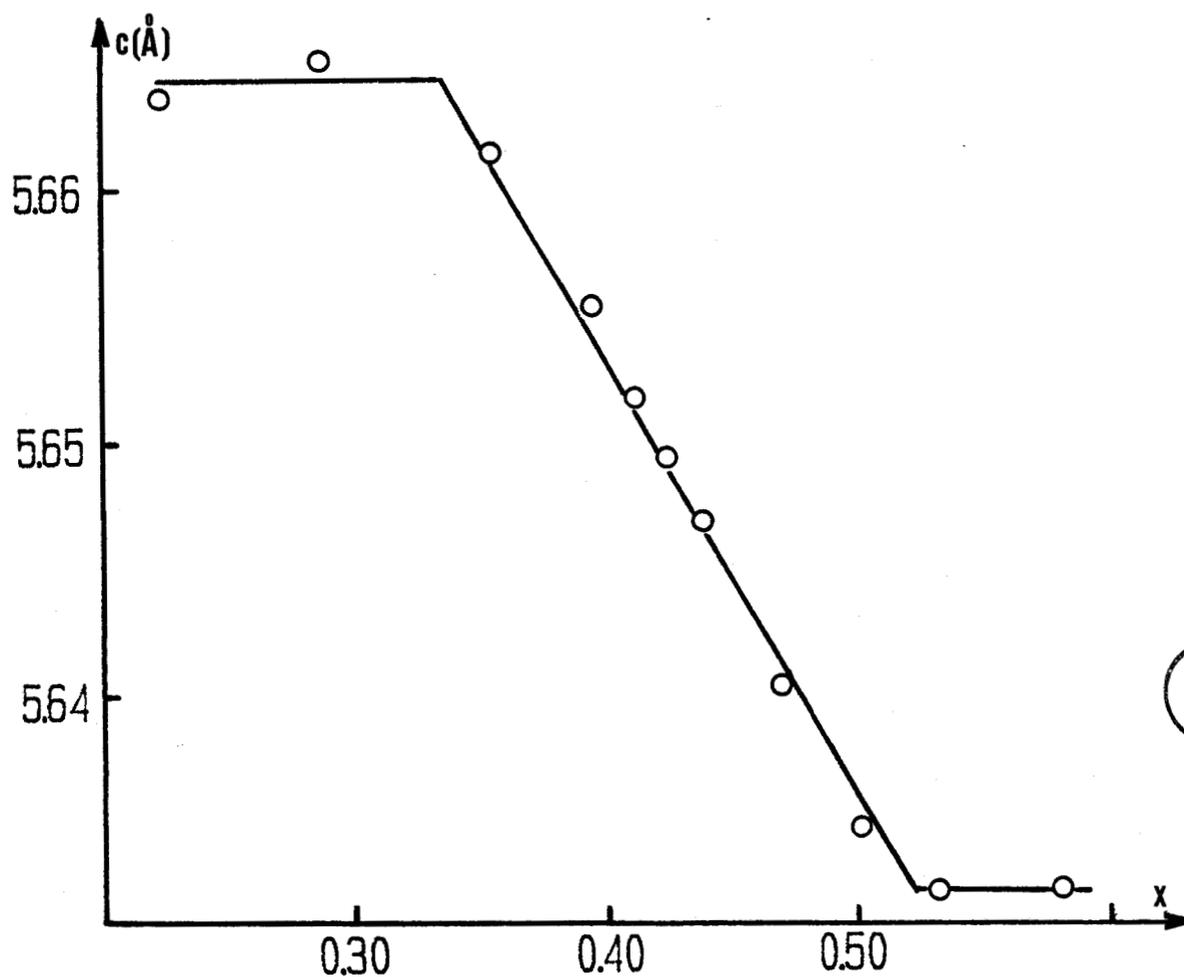
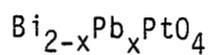
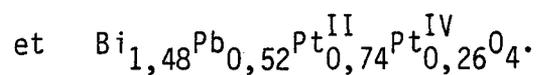
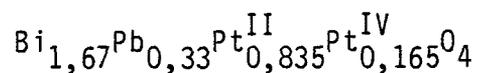


Figure 18.

Variation du paramètre c en fonction de x dans la série



Si on suppose que la stabilisation est due à la présence de platine tétravalent et qu'il n'existe pas de lacunes anioniques dans le sous-réseau oxygéné, les formules extrêmes peuvent s'écrire :

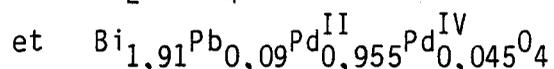
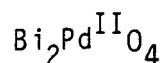


Le degré d'oxydation moyen du platine (DOM) varie de 2,33 à 2,52; ces valeurs sont sensiblement plus élevées que celles observées dans les complexes tétracyano du platine où les valeurs sont voisines de 2,3.

II. 2. 2. 2. La série $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$

Les résultats précédents nous ont incités à essayer d'obtenir des phases contenant du palladium partiellement oxydé. nous avons donc envisagé la substitution du bismuth par le plomb dans Bi_2PdO_4 . Une phase quadratique isostructurale de Bi_2PdO_4 est obtenue pour $0 \leq x \leq 0,09$. Comme pour les phases contenant du platine, a évolue peu (tableau V); par contre, c diminue linéairement avec x (figure 19), cette évolution permet de déterminer la limite de substitution.

Les formules extrêmes, si on suppose la présence de palladium tétravalent, peuvent s'écrire :



le DOM varie de 2 à 2,09.

Tableau V

Caractéristiques cristallographiques des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$

x	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0,000	8,624(1)	5,912(1)	439,7
0,025	8,625(1)	5,897(2)	438,7
0,050	8,636(2)	5,884(2)	439,1
0,075	8,634(1)	5,875(1)	438,2



Dans les deux cas, l'oxydation du métal de transition se traduit par une diminution de la distance métal-métal.

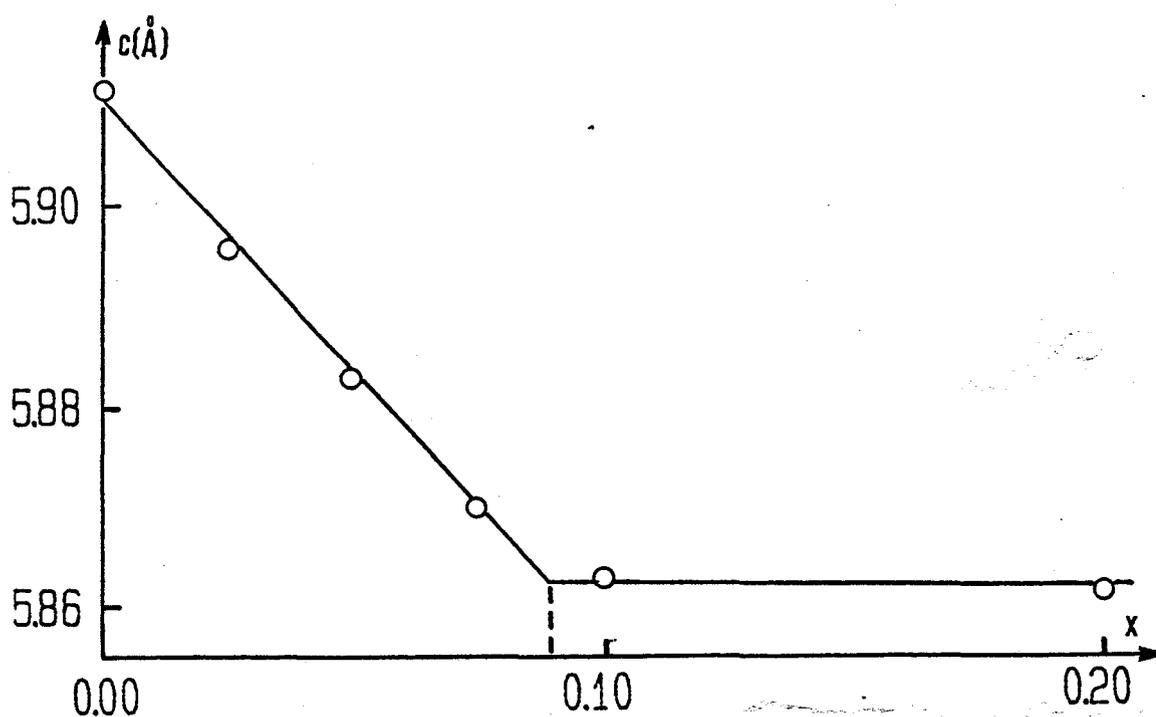
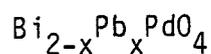


Figure 19.

Evolution du paramètre c de la maille quadratique pour les phases

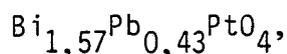


Cette variation pourrait être attribuée à la diminution du rayon ionique du métal lors de l'oxydation, mais il paraît plus vraisemblable de considérer qu'il s'agit d'un renforcement de la liaison métal-métal, ce qui est conforme au schéma de bandes puisque, lors de l'oxydation, notamment dans le cas du palladium, on retire quatre électrons du haut de la bande d_{z^2} qui ont un caractère antiliant.

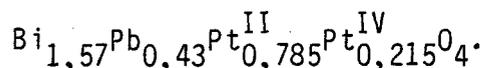
II.2.2.3. Les séries $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x(\text{M},\text{Cu})\text{O}_4$, (M=Pd,Pt)

Nous avons signalé qu'il était possible de substituer totalement le palladium par le cuivre dans Bi_2PdO_4 ; de façon analogue, nous avons étudié la substitution du métal de transition (Pd ou Pt) par le cuivre dans les oxydes à valence mixte synthétisés précédemment.

Dans le cas du platine, nous avons choisi d'étudier une composition située au milieu du domaine d'existence soit :

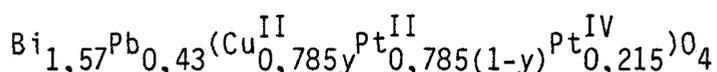


ou encore, si l'on suppose l'absence de lacune anionique,



Il est possible de substituer environ 80% du platine; cela semble indiquer que seule la partie du platine correspondant au degré d'oxydation 2 peut être substituée par le cuivre. Ceci est une confirmation indirecte de la présence de Platine à un degré d'oxydation différent de 2.

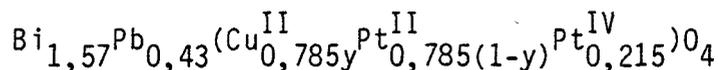
Le tableau VI rassemble les caractéristiques de la maille pour les différentes phases obtenues qui peuvent donc se formuler :



y variant de 0 à 1, les paramètres de maille varient linéairement avec x (figure 20). Il faut remarquer que a décroît, alors que c croît.

Tableau VI

Caractéristiques des phases



y	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)
0,00	8,764(1)	5,646(2)	433,65
0,25	8,708(3)	5,697(3)	431,99
0,50	8,676(2)	5,723(2)	430,71
0,75	8,619(3)	5,772(2)	428,78
0,90	8,585(1)	5,796(1)	427,18
1,00	8,561(1)	5,811(1)	425,89



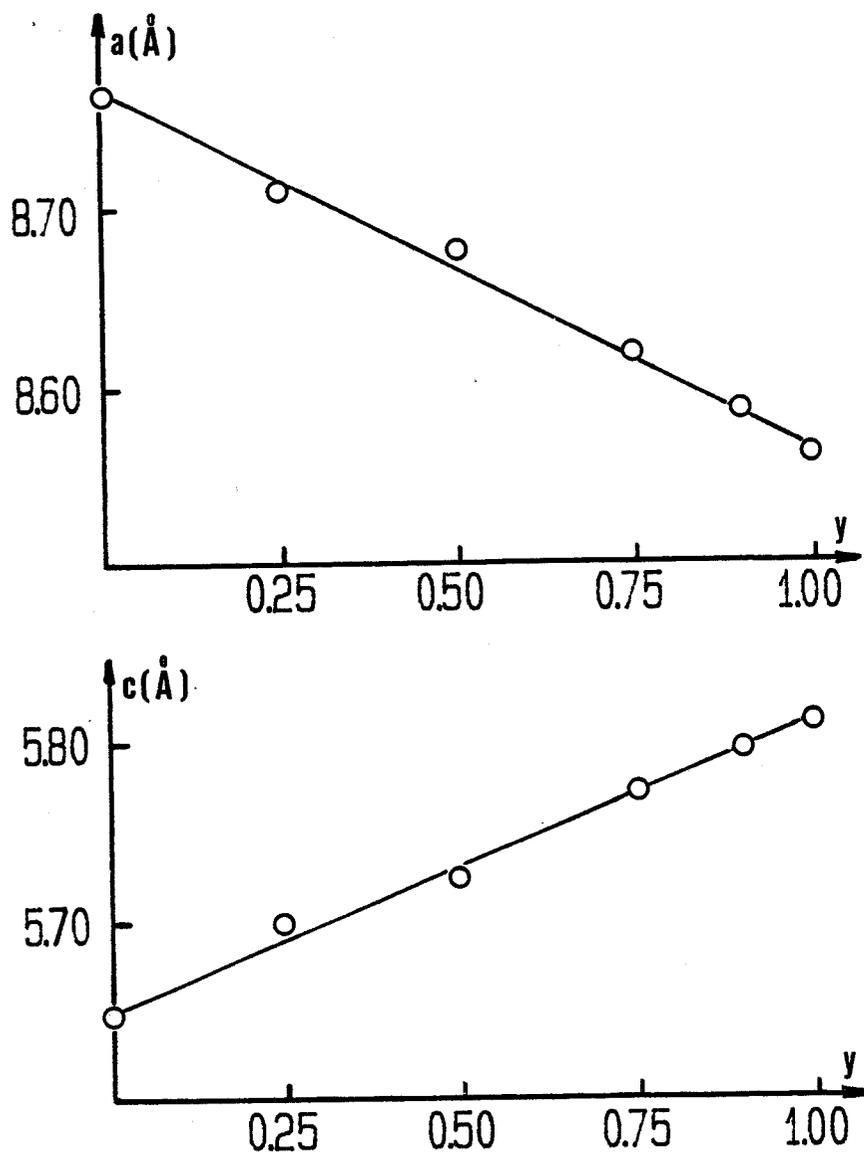
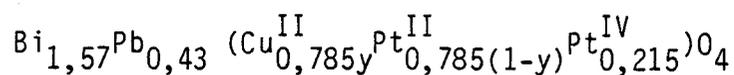


Figure 20.

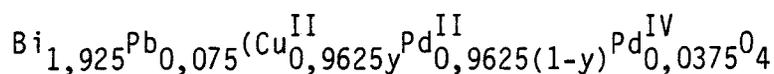
Variations des paramètres de maille pour la série



Dans le cas du palladium, la substitution par le cuivre a été tentée à partir de la phase de composition $\text{Bi}_{1,925}\text{Pb}_{0,075}\text{PdO}_4$, c'est-à-dire une des plus riches en oxyde de plomb. Outre le fait que le diagramme de poudre montre l'existence d'une seule phase, l'évolution des paramètres (Tableau VII, figure 21) est significative de l'existence d'une solution solide.

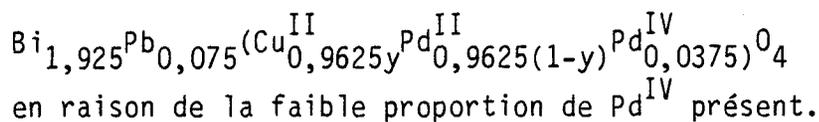
Tableau VII

Caractéristiques des phases



y	a(Å)	c(Å)	v(Å ³)
0,00	8,634(1)	5,875(1)	438,2
0,25	8,610(2)	5,851(2)	433,7
0,50	8,580(2)	5,835(2)	429,5
0,75	8,543(2)	5,826(2)	425,2
1,00	8,506(2)	5,822(2)	421,2

Il est difficile d'affirmer dans ce cas que la substitution est limitée au seul Pd(II) de la formule



On remarque que les paramètres obtenus pour y=1 sont certes proches de ceux de Bi₂CuO₄ (a=8,510 et c=5,814 Å) mais la différence, au vu des déviations standard, paraît significative.

Il semble donc que la présence de 4% de Pd(IV) dans la chaîne des atomes de cuivre suffit à stabiliser cette chaîne (rappelons qu'il n'a pas été possible de substituer Bi par Pb dans Bi₂CuO₄).

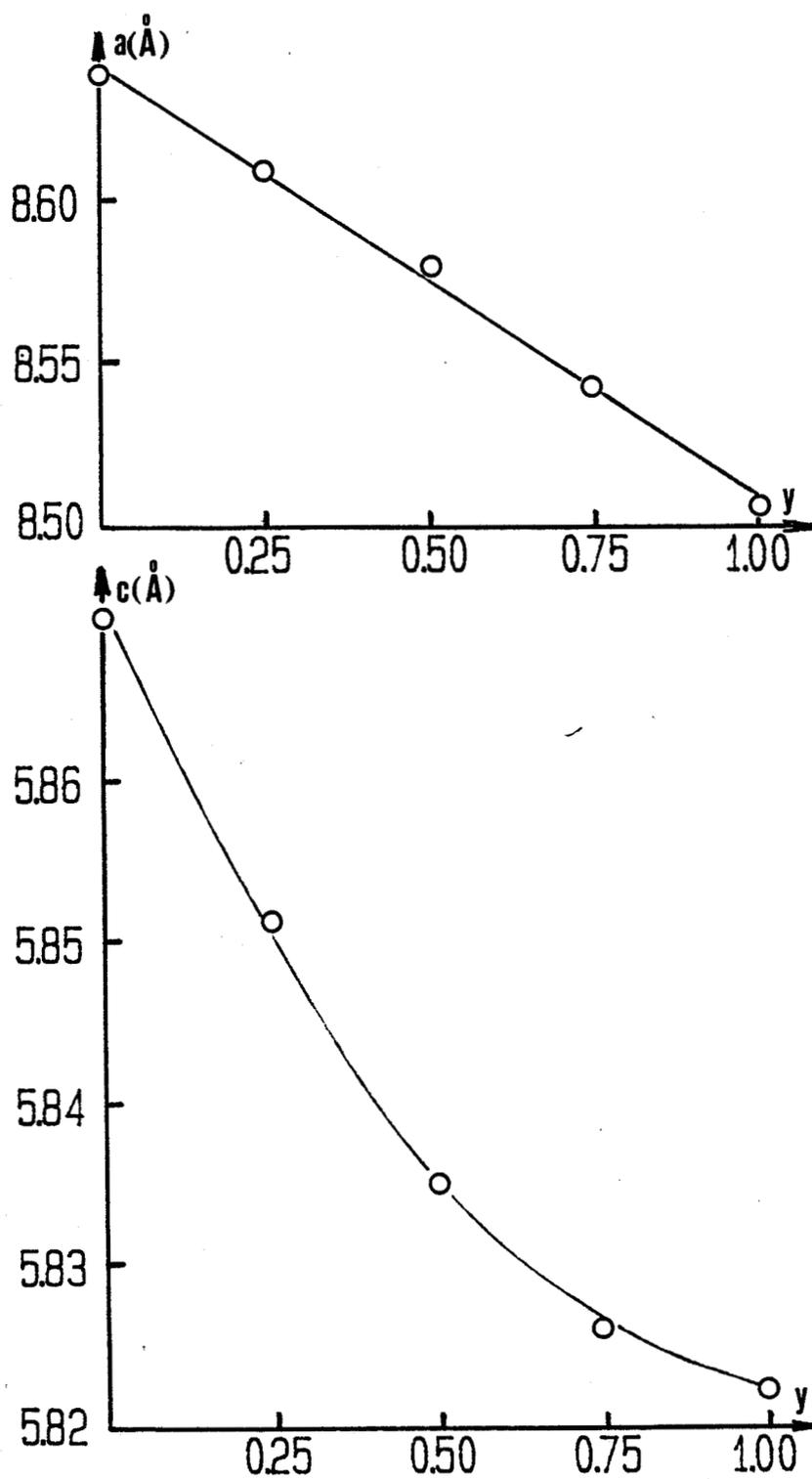


Figure 21.

Variations des paramètres de maille pour la série
 $\text{Bi}_{1,925}\text{Pb}_{0,075}(\text{Cu}^{\text{II}}_{0,9625y}\text{Pd}^{\text{II}}_{0,9625(1-y)}\text{Pd}^{\text{IV}}_{0,0375})_4$

Une remarque s'impose au niveau de l'évolution des paramètres lors de la substitution par le cuivre dans les différentes séries. Dans les trois cas, le paramètre a décroît, ce qui pourrait traduire la diminution du rayon ionique du métal de transition ($\text{Pd}^{2+}=0,64\text{\AA}$; $\text{Pt}^{2+}=0,50\text{\AA}$; $\text{Cu}^{2+}=0,57\text{\AA}$ en coordination 4 plan-carré d'après R.D. SHANNON (26)). Par contre, l'évolution du paramètre c est moins homogène : dans le cas du palladium (que ce soit dans Bi_2PdO_4 ou dans $(\text{Bi,Pb})_2\text{PdO}_4$) il décroît ce qui pourrait encore traduire la diminution du rayon ionique; à l'opposé, pour le platine, le paramètre c augmente.

L'introduction de cuivre dans les phases contenant du palladium ou du platine a donc des effets opposés sur la distance métal-métal de l'empilement des groupements MO_4 . On peut proposer dès maintenant une interprétation de ce phénomène qui sera confortée à l'issue des mesures de la conductivité électrique.

Dans le cas du platine, l'extension radiale suffisante des orbitales d et la courte distance métal-métal permettent d'envisager une interaction directe entre centres métalliques le long de la chaîne, et la formation d'un schéma de bandes d'énergie. Ce processus est perturbé par la substitution de Pt(II) par Cu(II) dont les orbitales d ont une extension radiale beaucoup plus faible, entraînant une diminution des interactions le long de la chaîne.

Ce phénomène ne se produit pas lorsqu'on substitue Pd(II) par Cu(II), sans doute parce que l'extension radiale des orbitales d du palladium ne permet pas, même en l'absence de Cu, d'envisager la formation de bandes d'énergie. Dans ce cas, la décroissance de c traduirait simplement la diminution du rayon ionique moyen au cours de la substitution.

II. 2. 3. Mesures de conductivité

II. 2. 3. 1. La série $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$

Trois compositions ont été étudiées (Tableau VIII).

Tableau VIII

Mesures de conductivité des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$

x	ρ_{th} (g/cm ³)	$\rho_{\text{app.}}$ (g/cm ³)	Compacité (%)	$\sigma(20^\circ\text{C})$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Ea (eV) basses T	Ea (eV) hautes T
0,35	10,35	8,60	83	6,9	0,021(1)	0,118(4)
0,43	10,36	8,69	83,9	8,9	0,015(1)	0,166(5)
0,50	10,37	8,50	82	10,5	0,016(1)	0,168(5)

La conductivité évolue de la même façon pour les trois compositions : les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ révèlent deux parties pratiquement linéaires (figure 22).



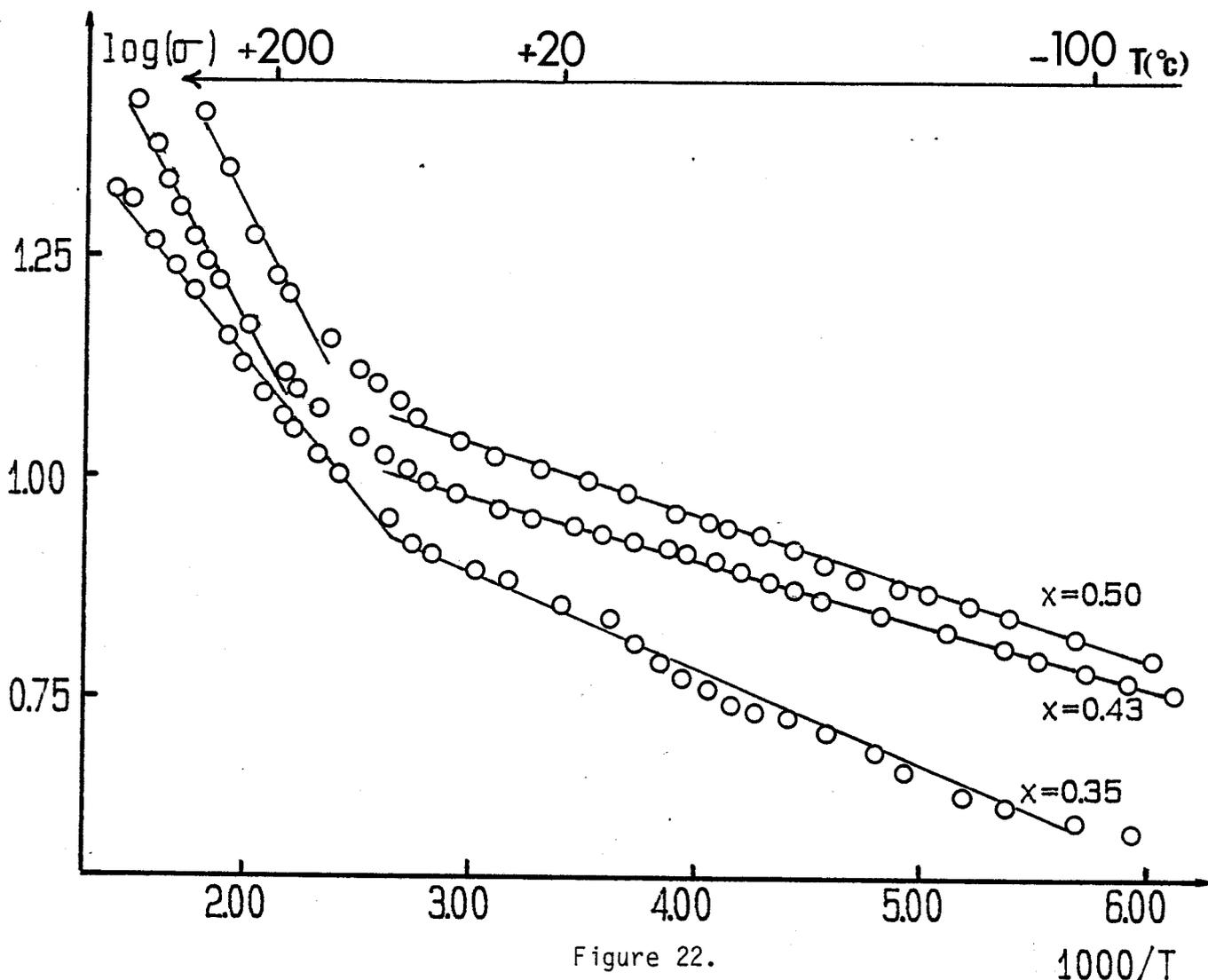


Figure 22.

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour $(\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x)\text{PtO}_4$



Aux basses températures, les énergies d'activation sont très faibles alors que le phénomène est beaucoup plus activé thermiquement aux températures élevées.

Les valeurs des conductivités sont très proches pour les trois compositions; tout au plus peut-on remarquer un accroissement de la conductivité avec x donc avec le DOM (ou encore lorsque la distance métal-métal décroît).

La conductivité observée ($\sigma \# 10 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est comparable à celle mesurée pour d'autres oxydes de platine contenant des chaînes métalliques. Elle vaut, par exemple, $400 \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour CoPt_3O_6

et $170 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour MnPt_3O_6 (27). Il faut cependant noter que ces valeurs ont été relevées sur des échantillons monocristallins dans la direction des chaînes et il ne fait aucun doute que, si nos mesures avaient été effectuées dans ces conditions, les oxydes mixtes de bismuth, plomb et platine auraient manifesté une conductivité bien supérieure, en bon accord avec la diminution importante de la distance métal-métal qui vaut $3,16 \text{ \AA}$ dans CoPt_3O_6 et MnPt_3O_6 alors qu'elle est comprise entre $2,816$ et $2,832 \text{ \AA}$ dans $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$. Dans ces composés, l'énergie d'activation, comparable à celle que nous obtenons, augmente également à haute température; SCHWARTZ et PARISE (27) attribuent ce fait au passage d'une semi-conductivité extrinsèque (due à des impuretés) à une semi-conductivité intrinsèque.

II. 2. 3. 2. La série $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$

L'oxydation partielle du palladium n'entraîne pas de modification profonde de l'allure générale des courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ (figure 23).

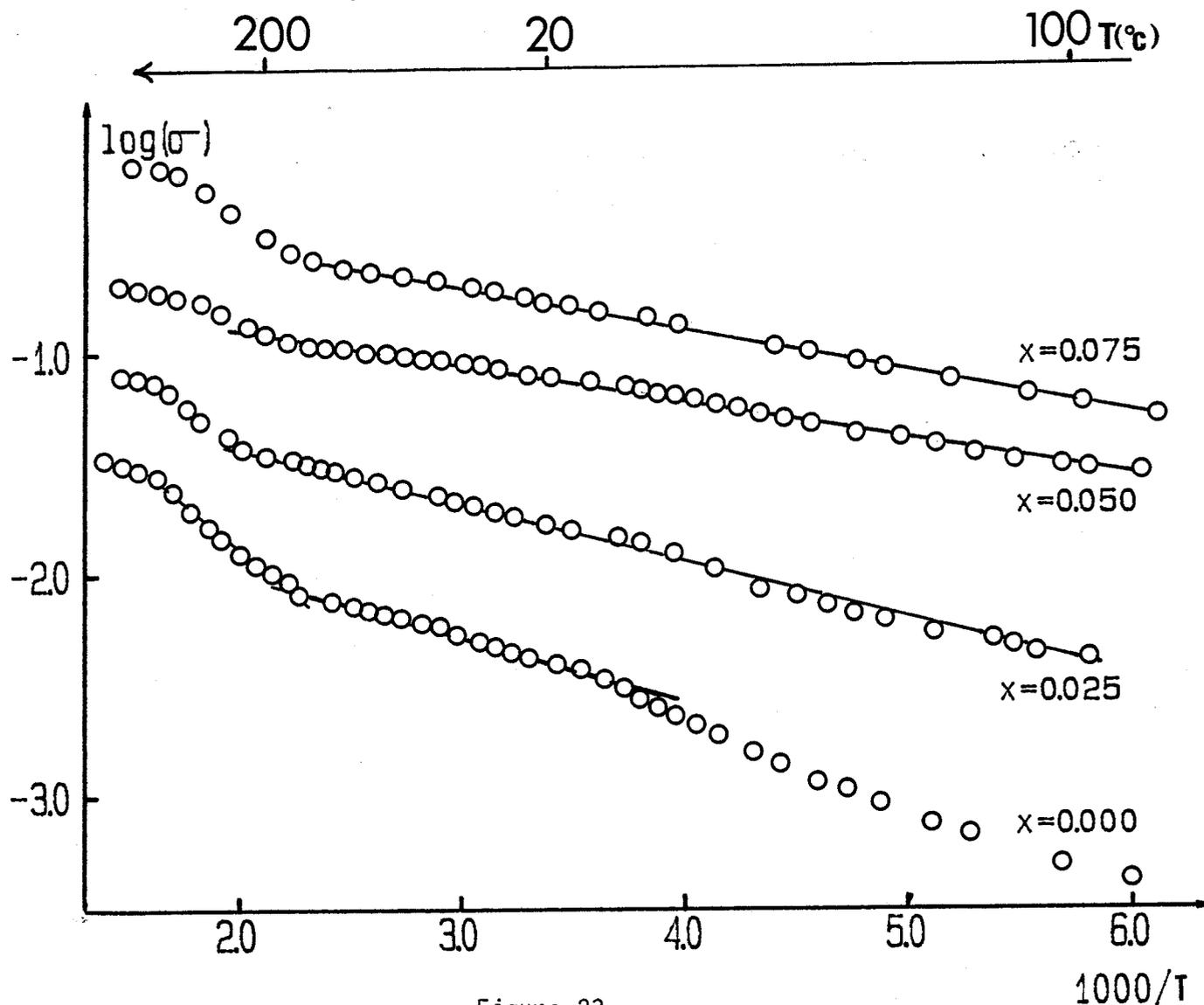
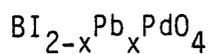


Figure 23.

Variation de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ dans la série



Cependant, elle entraîne une augmentation sensible de la conductivité. Cette augmentation ne peut être attribuée à une amélioration de la compacité des échantillons, celle-ci évoluant peu avec la composition (Tableau IX).

Tableau IX

Mesures de conductivité des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$

x	ρ_{th} (g/cm ³)	$\rho_{\text{app.}}$ (g/cm ³)	Compacité (%)	σ_{ambiante} ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	Ea(ev)
0	8,89	7,04	79,2	$0,4 \cdot 10^{-2}$	0,06
0,025	8,91	7,20	81	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,05
0,050	8,90	7,15	80	$8 \cdot 10^{-2}$	0,031
0,075	8,92	7,60	85	0,2	0,038

Il est surprenant de constater que le logarithme de la conductivité à température ambiante augmente linéairement lorsque la distance métal-métal décroît, autrement dit lorsque le DOM croît (figure 24).

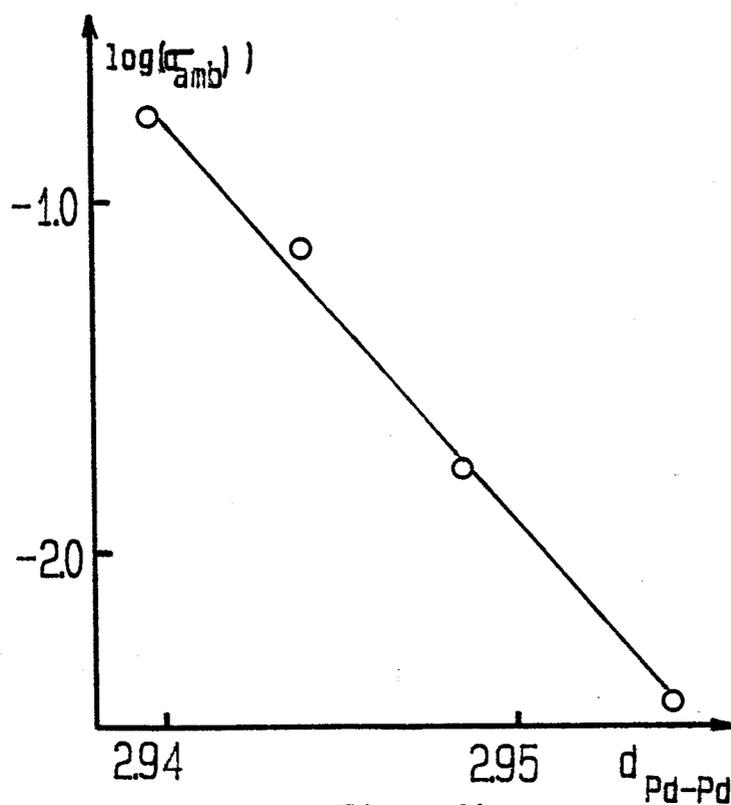
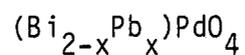


Figure 24.

Evolution de $\log \sigma$ à l'ambiante en fonction de $d_{\text{Pd-Pd}}$ dans les phases



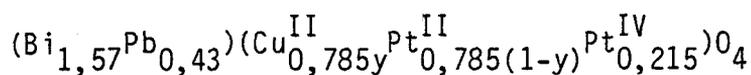
Les conductivités n'atteignent toutefois pas des valeurs aussi élevées que dans le cas des oxydes de platine; cependant, l'extrapolation de la courbe précédente dans le domaine de DOM des oxydes de platine conduirait à une valeur supérieure.

II.2.3.3. Les séries $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x(\text{M}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{O}_4$ (M=Pd,Pt)

Dans les deux cas (M=Pt et M=Pd), la substitution du métal de transition M par le cuivre s'accompagne d'une diminution importante de la conductivité (Tableaux X et XI).

Tableau X

Conductivités et Energies d'activation des phases

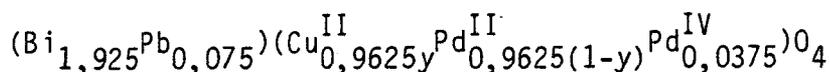


y	ρ_{th} (g/cm ³)	$\rho_{\text{app.}}$ (g/cm ³)	Compacité (%)	$\sigma(20^\circ\text{C})$ ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Ea (eV) basses T	Ea (eV) hautes T
0,00	10,36	8,69	83,9	8,9	0,015(1)	0,166(5)
0,25	10,00	8,53	85,3	$8 \cdot 10^{-2}$	0,053(1)	0,294(8)
0,50	9,63	7,96	82,7	$8 \cdot 10^{-4}$	0,109(2)	0,298(6)
0,75	9,15	7,82	85,4	10^{-4}	0,159(3)	0,403(8)
1,00	8,81	7,20	81,7	$9,5 \cdot 10^{-4}$	0,246(8)	0,504(25)



Tableau XI

Conductivité des phases



y	ρ_{th} (g/cm ³)	$\rho_{app.}$ (g/cm ³)	Compacité (%)	$\sigma_{ambiante}$ ($\Omega \cdot cm$) ⁻¹
0,00	8,92	7,60	85,2	0,2
0,25	8,85	7,15	80,8	$2,9 \cdot 10^{-3}$
0,50	8,78	7,20	82,0	$5 \cdot 10^{-6}$
0,75	8,71	7,10	81,5	$0,5 \cdot 10^{-6}$

Dans le cas du platine, les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ évoluent régulièrement (figure 25) ; pour chaque taux de substitution, la courbe est formée de deux parties approximativement linéaires. Les énergies d'activation, aussi bien à haute qu'à basse température, augmentent avec y.

Dans le cas du palladium, la conductivité ne suit plus une loi de type Arrhénius; cependant, σ augmente toujours avec la température (figure 26).

Bien que, dans les deux cas, la conductivité diminue avec y, il faut insister sur le fait que, pour le platine, elle croît lorsque la distance métal-métal diminue alors que, pour le palladium, c'est le phénomène inverse qui est observé (figure 27).



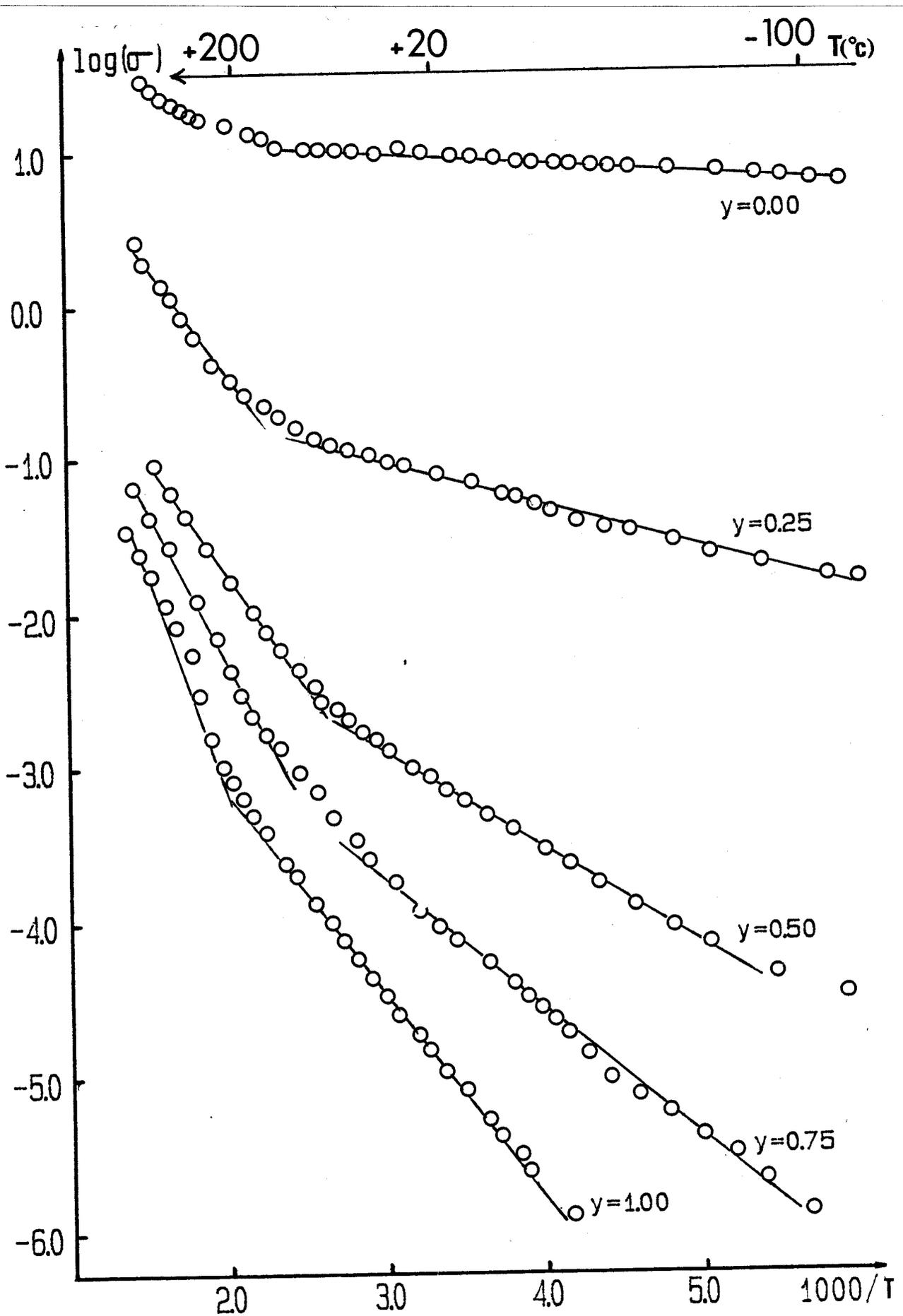
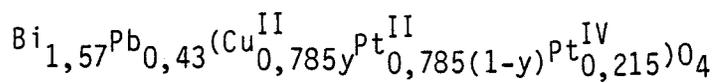


Figure 25.

Variation de $\text{Log } \sigma$ en fonction de $10^3/T$ dans la série



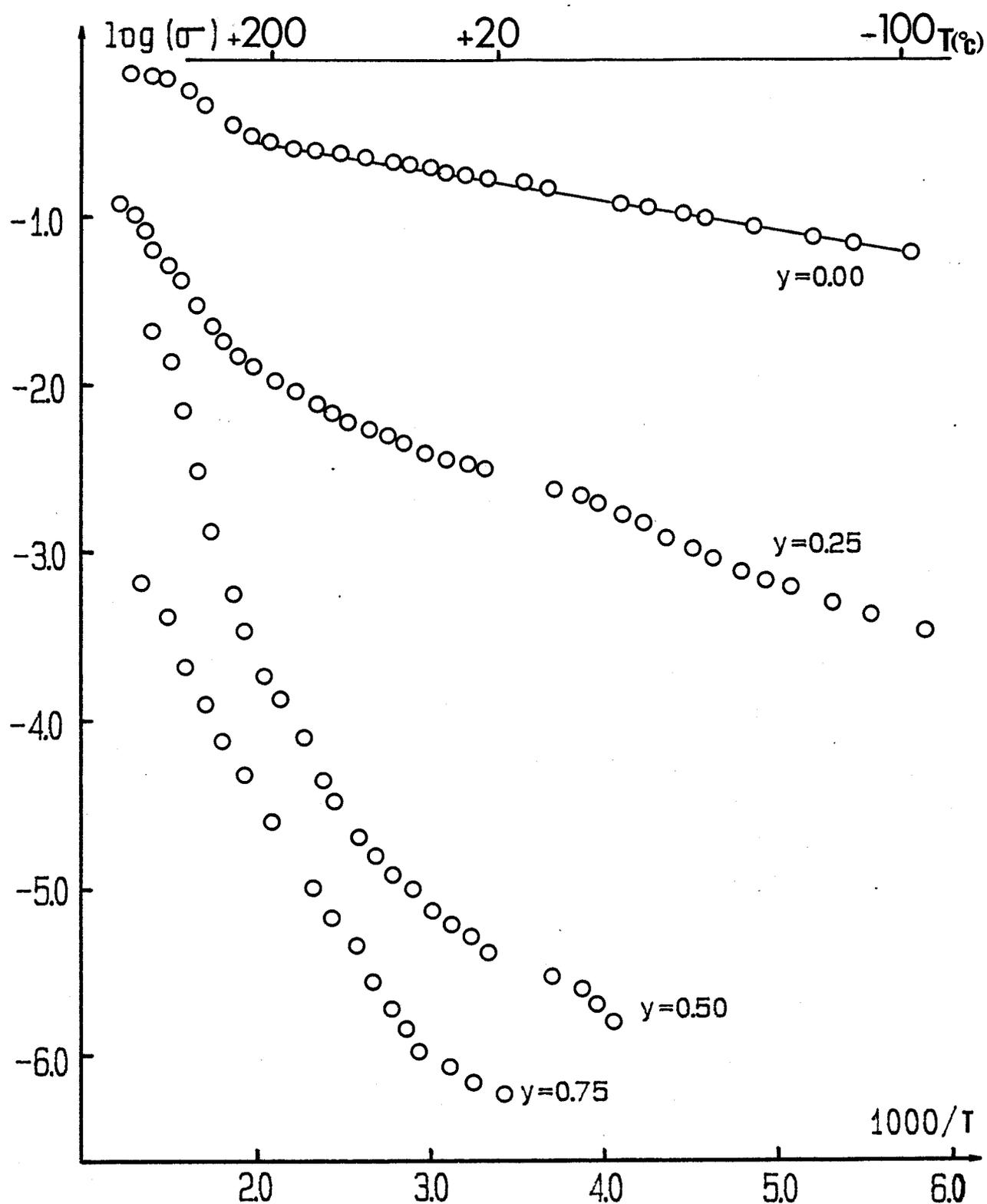
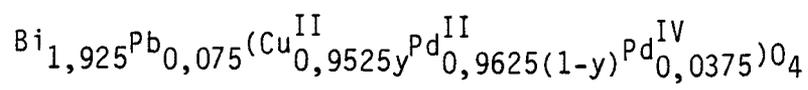


Figure 26.



Variations de $\text{Log } \sigma$ en fonction de $10^3/T$ dans la série



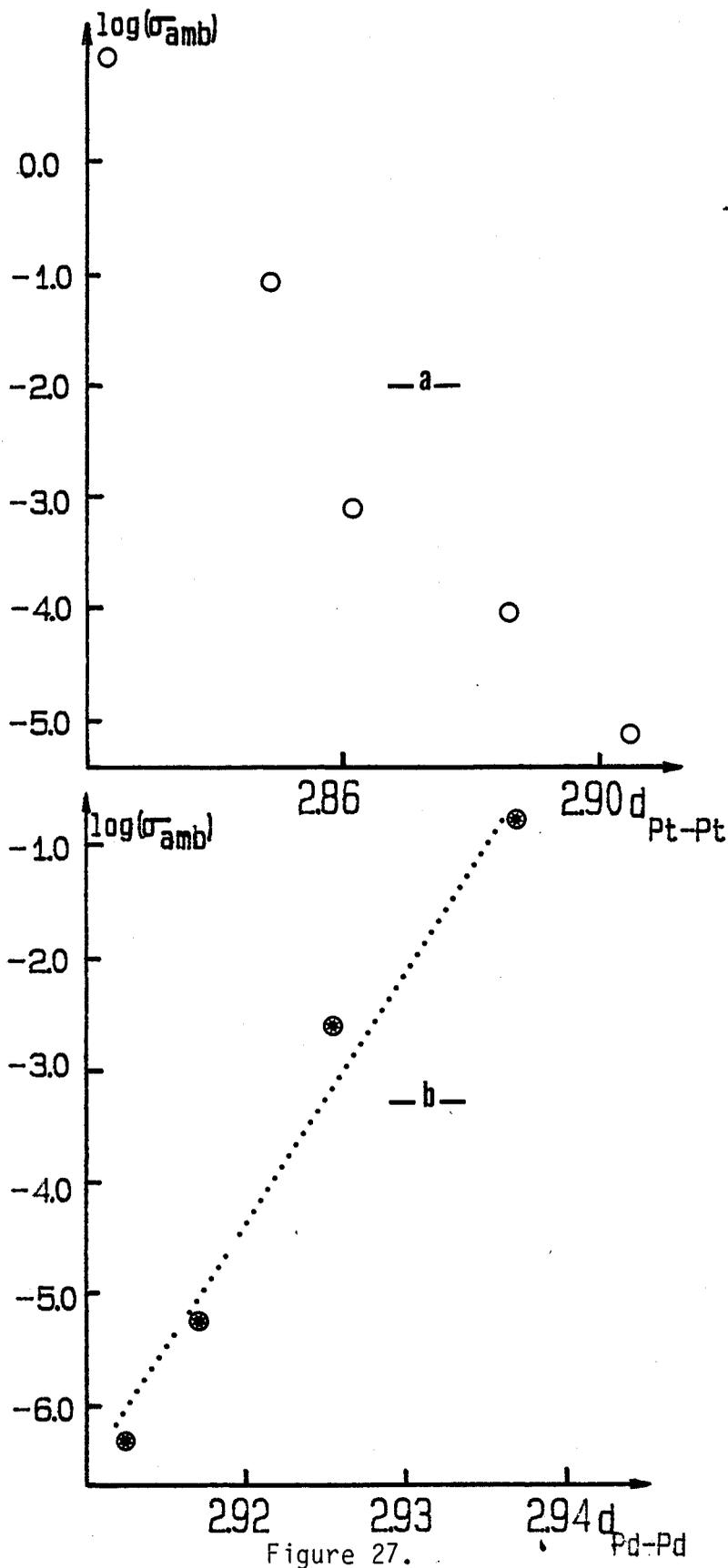
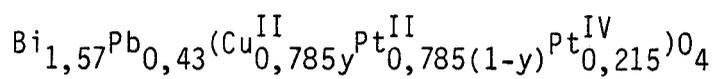


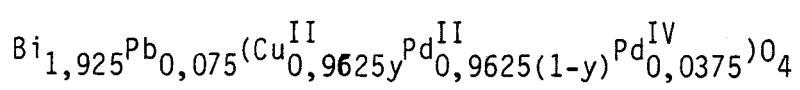
Figure 27.

Variations de $\log \sigma$ à température ambiante en fonction de d_{M-M} pour:

a - les phases



b - les phases



II. 2. 4. Coefficients Seebeck

Les coefficients Seebeck sont toujours négatifs. Dans les deux cas, la substitution du métal M (Pd ou Pt) se traduit par une diminution de la valeur absolue du coefficient α (figure 28). Celui-ci évolue régulièrement en fonction de l'inverse de la température. La différence essentielle réside dans le sens de cette évolution : avec le palladium $|\alpha|$ diminue quand la température augmente alors que c'est l'inverse qui se produit dans le cas du platine.

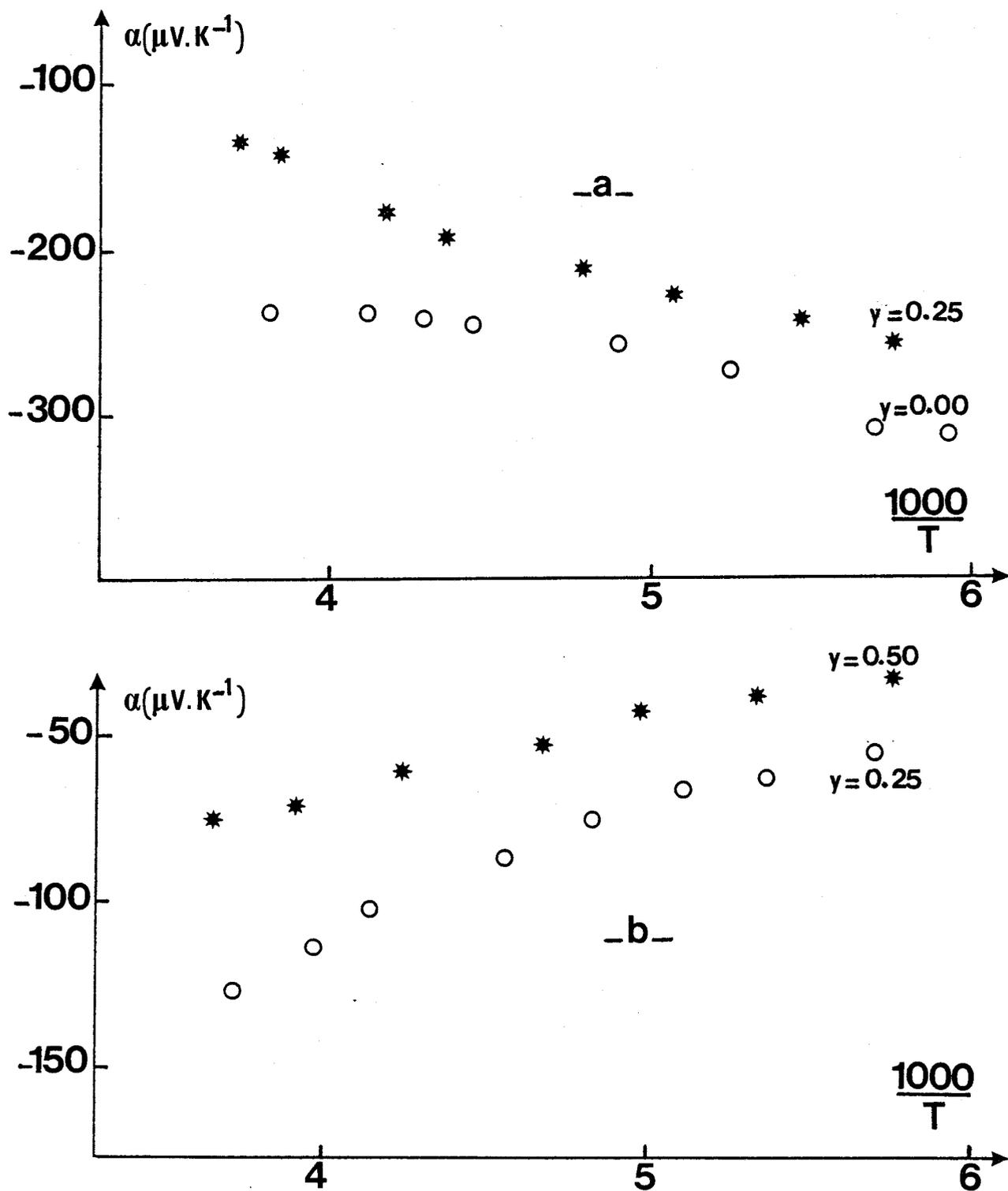
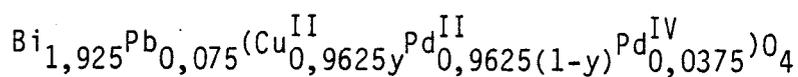


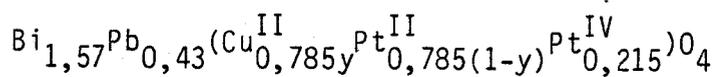
Figure 28.

Variations du coefficient Seebeck en fonction de $10^3/T$ pour :

a - les phases

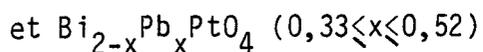
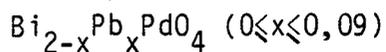
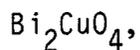


b - les phases



II. 3. Discussion

Dans les composés ne contenant qu'un métal de transition c'est-à-dire



la distance métal-métal à l'intérieur des chaînes MO_4 est fonction de la nature de M; dans le tableau XII, ces distances sont comparées à celles relevées pour le métal pur. On constate que les premières sont systématiquement supérieures aux secondes, l'écart étant d'autant plus important que M est plus léger.

Il est admis que les orbitales d des métaux de transition de la première période n'ont pas une extension radiale suffisante pour permettre un recouvrement et les propriétés électriques doivent résulter d'un schéma d'électrons localisés. C'est ce qui est observé dans Bi_2CuO_4 qui se révèle isolant.

Dans le cas du palladium, l'extension radiale ne semble pas suffisante : la distance métal-métal reste élevée et surtout, comme nous l'avons noté plus haut, elle décroît lorsque l'on substitue le palladium par le cuivre. D'autre part, si les électrons étaient délocalisés, la bande d_z^2 serait pleine dans le cas de Bi_2PdO_4 et le matériau devrait être, soit isolant, soit semi-conducteur par bandes.

Tableau XII

Distance Métal-Métal dans le métal
et dans les phases $(\text{Bi,Pb})_2\text{MO}_4$ (M=Cu,Pd,Pt)

	$(\text{Bi,Pb})_2\text{MO}_4$	Métal
Cu	2,91	2,56
Pd	2,931-2,956	2,74
Pt	2,816-2,832	2,78

La faible valeur de l'énergie d'activation ne permet pas d'envisager un tel phénomène, d'autant plus que, lors de l'oxydation partielle du palladium, le comportement électrique reste du même type.

L'existence d'un niveau accepteur dû à la présence de palladium III ou IV juste au-dessus de la bande d_z^2 semble également peu probable, le signe du coefficient α indiquant que la semi-conductivité est du type n.

Comme le suggère L.V. INTERRANTE (28) dans le cas du sel de Magnus MGS $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_4)$ et dans le cas de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3$, un modèle de mécanisme de conduction faisant intervenir des sauts d'électrons entre états essentiellement localisés (hopping) semble plus approprié pour décrire les propriétés des oxydes $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$.

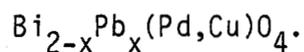
Deux cas sont alors à envisager :

- Dans Bi_2PdO_4 un phénomène extrinsèque lié à la présence d'impuretés Pd^{III} (ou Pd^{IV}) ou à une légère non stœchiométrie du réseau oxygéné (fig.29 a).

- Dans $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$ un phénomène intrinsèque dû à la présence simultanée de Palladium II et de palladium IV (fig. 29 b).

Figure 29.

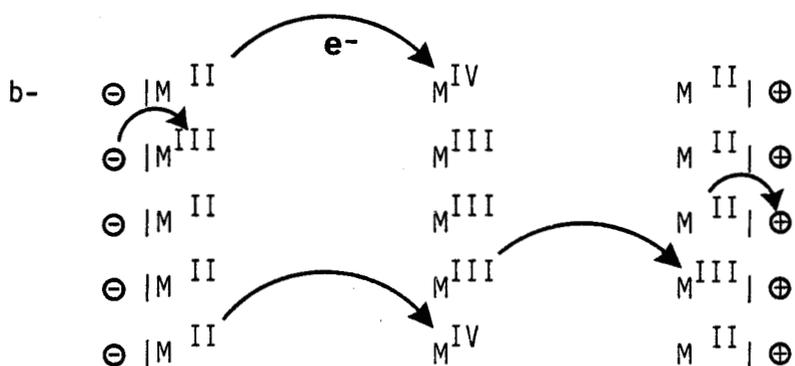
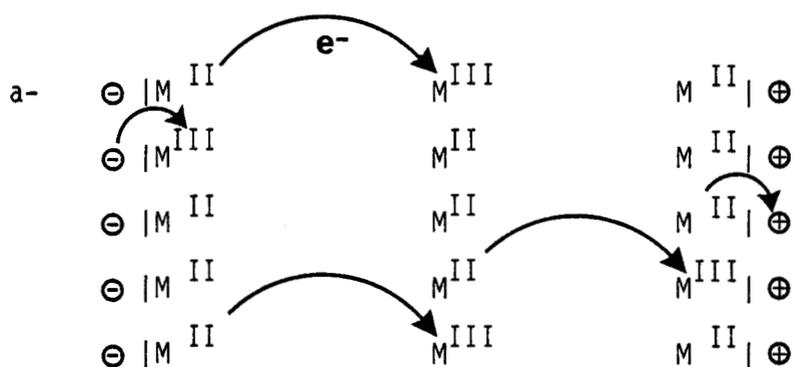
Modèle de semi-conductivité par sauts dans les phases

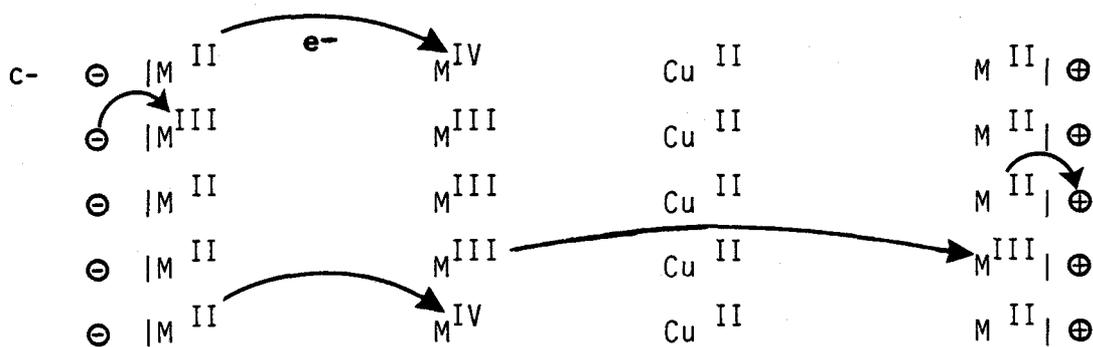


a- Mécanisme dû à une "impureté" dans Bi_2PdO_4

b- Mécanisme intrinsèque dans $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$

c- Mécanisme intrinsèque dans $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x(\text{Pd,Cu})\text{O}_4$





Un tel mécanisme permet d'expliquer l'évolution de la conductivité avec la composition :

- pour les phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$, lorsque x croît le nombre d'atomes de palladium au degré +4 croît et la fréquence des sauts augmente, de plus la distance de saut diminue, d'où une amélioration de la conductivité.

- lors de la substitution de palladium II par le cuivre II, la conductivité décroît brutalement : la présence de cuivre dans la chaîne oblige à un saut double ; cette augmentation de longueur de saut ne peut être compensée par la diminution de la distance métal-métal. Lorsque tout le palladium II est substitué par du cuivre II, le matériau devient isolant.

Dans le cas du platine, la distance métal-métal est courte et à peine supérieure à celle calculée dans le métal lui-même. Pour les métaux 5d, l'extension radiale des orbitales d est plus importante. Leur recouvrement et la formation de bandes sont réalisés dans de nombreux complexes de platine dans lesquels la distance métal-métal est supérieure à celle mesurée dans les oxydes $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$. (Citons par exemple KCP (Br) (24) et KCP (Cl)⁻(29) dans lesquels la distance métal-métal vaut 2,89 et 2,87Å respectivement).

L'oxydation partielle du platine stabilise les composés monodimensionnels, en effet pour le degré II la bande dz^2 qui peut contenir 4 électrons est pleine ; lors de l'oxydation, l'extraction du haut de la bande d'électrons qui ont un caractère antiliant augmente l'interaction métal-métal.

Dans la plupart des complexes monodimensionnels à valence mixte du platine, la partie du DOM supérieure à 2 vaut environ 0,33. Dans notre cas il est plus élevé puisque compris entre 0,33 et 0,52.

En utilisant la théorie de Pauling de la liaison métallique pour les conducteurs monodimensionnels (30), Williams (31) détermine une loi reliant la distance métal-métal au degré partiel d'oxydation (DPO):

$$d_{Pt-Pt}(\text{Å}) = 2,59 - \alpha \log DPO$$

$\alpha = 0,60$ dans le cas de résonance métallique.

$\alpha = 0,71$ dans le cas non-résonance métallique.

La figure 30 montre que pour la plupart des bis (oxalato) et bis (cyano) platinates (tableau XIII), la distance métal-métal correspond à une délocalisation du type métallique. Pour $Bi_{2-x}Pb_x PtO_4$, c'est le cas pour les DPO les plus faibles ; par contre lorsque l'on atteint les valeurs supérieures (DPO=0,5), le point représentatif se situe plutôt sur la courbe correspondant à la non-résonance. Cependant, il s'agit là d'une loi empirique et aucun exemple n'est connu avec un DPO aussi élevé que 0,5. Enfin, la variation du paramètre c en fonction de x montre une moins grande dépendance de la distance Pt-Pt en fonction du DPO que ne l'indique la loi de Pauling.

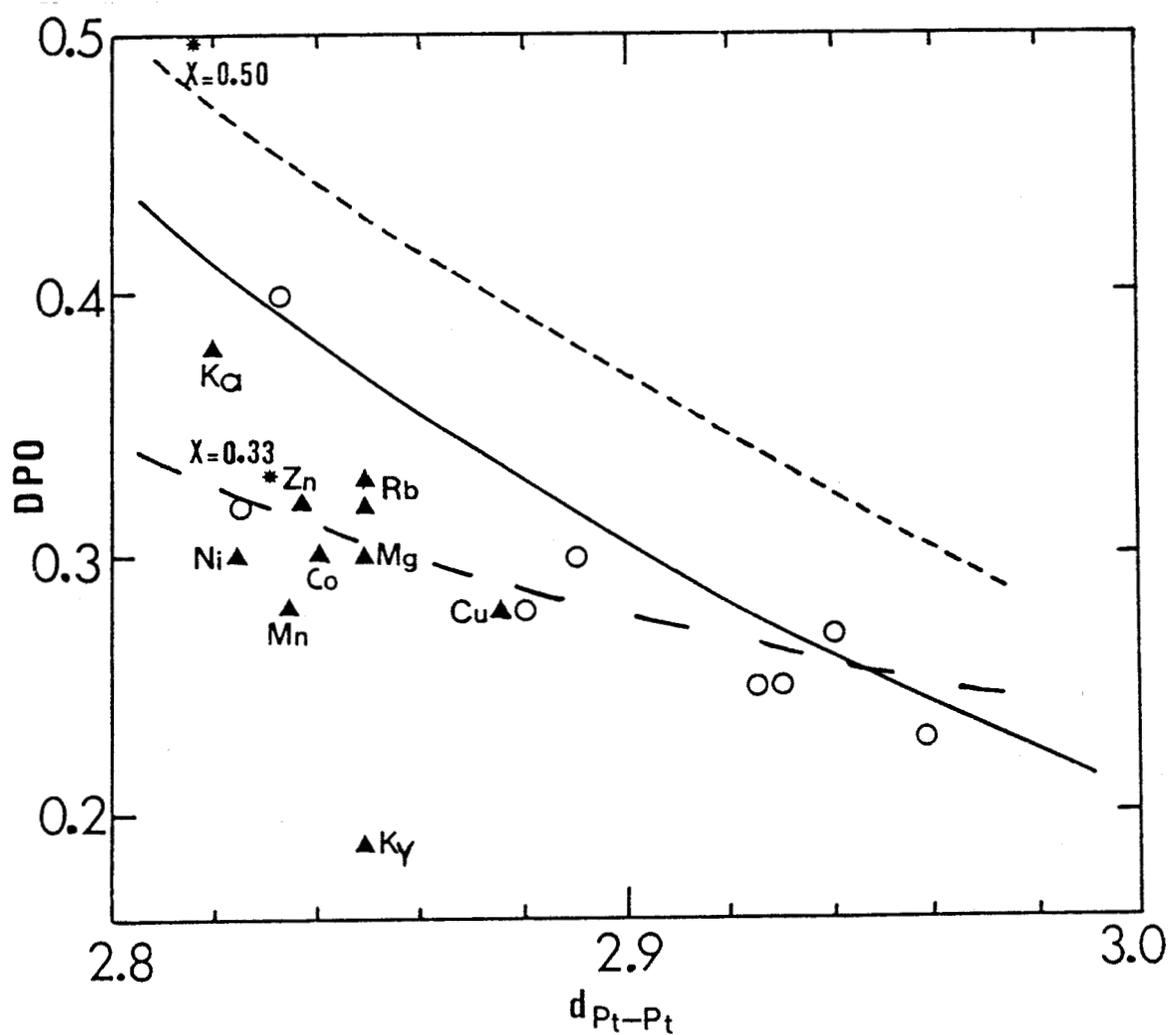
L'utilisation d'un schéma de bandes d'énergie, tel que nous l'avons préalablement décrit, devrait conduire, lorsque le degré d'oxydation est partiel à un conducteur de type métallique (fig.31d).

Tableau XIII

Degré partiel d'oxydation (DPO) et distance métal-métal dans quelques complexes bis(oxalato) et bis (cyano) platinates.

Composés	DPO	$d_{\text{Pt-Pt}}$
$\text{Mg}_{0,82}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 5,3\text{H}_2\text{O}$	0,36	2,85
$\text{Co}_{0,83}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,34	2,841
$\text{Ni}_{0,84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,32	2,825
$\text{Mn}_{0,81}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,38	2,835
$\text{Cu}_{0,84}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,32	2,876
$\text{Zn}_{0,81}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,38	2,838
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,30} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,31	2,890
$\text{K}_{1,75}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	0,23	2,965
$\text{Rb}_{1,75}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,26	2,940
$\text{Cs}_{1,75}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,32	2,880





- ▲ Pt(C₂O₄)
- Pt(CN)₄
- * Bi_{2-x}Pb_xPtO₄



Figure 30.

Relation liant le DPO et $d_{Pt-Pt}(\text{Å})$ dans les complexes bis (oxalato) et bis (cyano) platinates, d'une part, et dans $(Bi_{2-x}Pb_x)PtO_4$ avec $x = 0,33$ et $x = 0,50$, d'autre part.

importante.

Lors de la distorsion, les atomes métalliques s'écartent de leur position moyenne. La distribution de la densité électronique le long de la chaîne métallique n'est plus uniforme mais elle varie avec une période multiple, entière ou non, de la maille cristalline dans la direction de la chaîne pour certaine fraction simple du DPO (onde de densité de charge CDW). Il apparaît alors des strates intermédiaires diffuses sur les clichés de cristal tournant.

Nous n'avons pu, dans le cas des oxydes $(\text{Bi,Pb})_2 \text{PtO}_4$ observer de telles diffusions ; cela n'exclut pas leur présence car le phénomène peut être d'intensité trop faible pour permettre son observation. De plus, les chaînes $(\text{PtO}_4)_n$ sont ici fortement reliées entre elles par les ions Bi^{3+} et Pb^{2+} qui doivent empêcher de forts déplacements des atomes de platine. Les déplacements sont donc vraisemblablement faibles, ce qui se traduit sans doute par un écart peu important entre les deux bandes (fig.31e) et une faible énergie d'activation de la conduction.

L'oxydation progressive du platine modifie peu le schéma de bandes et n'a pas une influence importante sur la conductivité.

Aux températures plus élevées, la conductivité croît de façon appréciable et on peut imaginer que, s'il n'y avait pas décomposition, les phases deviendraient conductrices de type métallique : les distorsions de Peierls disparaissent à haute température.

La substitution du platine II par le cuivre s'accompagne d'une chute importante de la conductivité. Les orbitales de l'atome de cuivre ne doivent pas participer à la formation de bandes d'énergie. Pour les plus faibles taux de substitution, ce schéma reste sans doute valable, mais pour les taux plus importants il est probablement nécessaire de revenir à un schéma d'électrons localisés. A cet égard, il est remarquable de constater que le paramètre c converge vers la même

valeur lorsque le taux de substitution du métal au degré II par le cuivre atteint 100% ($5,814\text{\AA}$ pour Bi_2CuO_4 ; $5,811\text{\AA}$ pour $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Cu,Pt})\text{O}_4$ et $5,822\text{\AA}$ pour $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Cu,Pd})\text{O}_4$).

II. 4. Conclusion

La série des oxydes à empilements plans carrés PtO_4 fournit donc des matériaux dont la conductivité peut varier, à température ambiante, de 10^{-6} à $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ par adéquation entre :

- le degré d'oxydation partiel de métal M fixé par le rapport $\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$
- et le taux de substitution du métal M (Pd ou Pt) par le cuivre.

D'un autre point de vue, cette série constitue un exemple où les propriétés électriques sont difficilement expliquées pour toutes les compositions, soit par un schéma d'électrons localisés, soit par un schéma d'électrons délocalisés ; mais il convient de remarquer que cette difficulté est souvent rencontrée avec les oxydes des métaux de transition.

CHAPITRE III

Pb_2PtO_4 : un nouvel oxyde à enchaînement monodimensionnel
d'octaèdres PtO_6

III. 1. Synthèse, stabilité thermique et données cristallographiques.

Nous avons vu au chapitre précédent que l'oxyde $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$ existe pour $0,33 \leq x \leq 0,52$. Pour $x=0$, le composé Bi_2PtO_4 ne peut être synthétisé, tout au moins à pression atmosphérique. Nous avons envisagé l'existence, à l'autre extrémité, du composé Pb_2PtO_4 .

III. 1. 1. Synthèse de Pb_2PtO_4

Celui-ci est obtenu à partir du mélange équimoléculaire $2\text{PbO} : \text{Pt}$. Après pesée des deux constituants, ils sont intimement mélangés par broyage au mortier d'agate. L'ensemble est porté à 700°C , température à laquelle il est maintenu plusieurs jours. De nombreux broyages intermédiaires sont nécessaires à l'obtention d'une phase pure.

Elle est identifiée par son spectre de diffraction X.

Pour des rapports $\text{Pb}:\text{Pt}$ supérieurs à 2 cette phase est accompagnée de l'excès d'oxyde de plomb sous la forme jaune.

Pour des rapports $\text{Pb}:\text{Pt}$ inférieurs à 2, elle est accompagnée de platine métallique.

La composition en métaux de cette phase est donc proche de $\text{Pb}:\text{Pt}=2$.

III. 1. 2. Dosage de l'oxygène

La quantité d'oxygène peut être estimée par la perte de masse accompagnant la réduction par l'hydrogène suivie par analyse thermogravimétrique.

La courbe 32 montre que la réduction a lieu entre 175°C (point A) et 425°C (point C). La perte de masse observée (9,4%) est en bon accord avec la perte théorique pour la formule Pb_2PtO_4 .

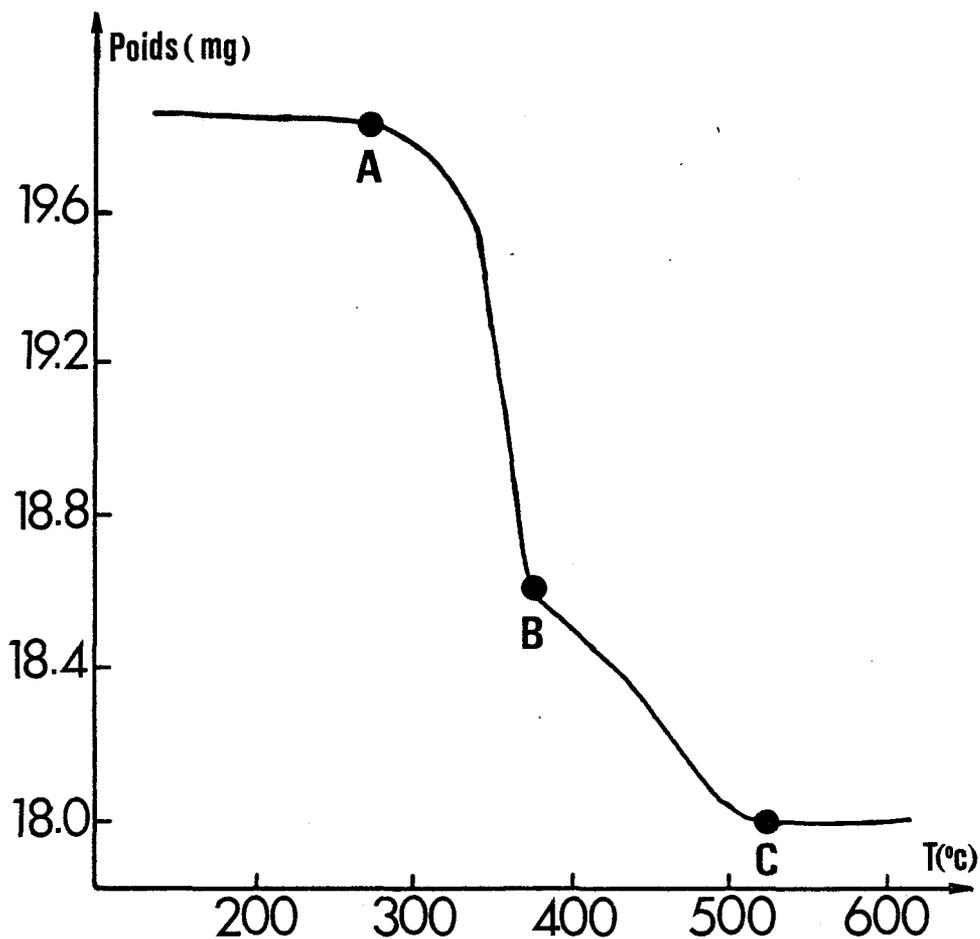


Figure 32.

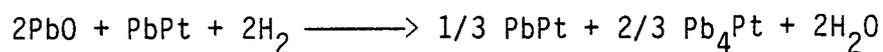
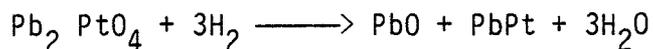
Analyse thermogravimétrique sous hydrogène de Pb_2PtO_4



Le cliché de diffraction X du résidu de la réduction montre que celui-ci est la superposition des spectres de deux alliages de plomb et de platine : PbPt de symétrie hexagonale ($a=4,24\text{Å}$, $c=5,48\text{Å}$) et Pb_4Pt de symétrie quadratique ($a=6,64\text{Å}$, $c=5,97\text{Å}$).

La réduction se produit en deux étapes. Une seconde analyse thermogravimétrique sous hydrogène est réalisée et interrompue au voisinage du point B vers 275°C ; le résidu est alors formé de l'alliage PbPt et de l'oxyde PbO sous la forme rouge de symétrie quadratique.

La réduction de Pb_2PtO_4 s'effectue donc en deux étapes :



Notons enfin que des tentatives de dissolution de cette phase, pour essayer de déterminer sa composition en plomb et platine par analyse chimique, se sont soldées par un échec. En effet, elle apparait insoluble mais en réalité, comme le montre l'analyse radiocristallographique du résidu de l'attaque à l'eau régale, elle donne naissance à un nouveau composé plus riche en platine qui fera l'objet du chapitre IV.

III. 1. 3. Obtention des monocristaux

Les monocristaux sont obtenus en utilisant un flux constitué d'un mélange $PbO : PbF_2$.

Celui-ci est additionné de 50mg de platine. L'ensemble est chauffé à $690^\circ C$ dans une nacelle de platine, température à laquelle il est maintenu durant 48 heures. Ce chauffage est suivi d'un refroidissement lent ($3^\circ C/h$) jusqu'à température ambiante. La masse solidifiée est ensuite soumise à plusieurs lavages par une solution 3M d'acide acétique afin d'éliminer l'excès de flux.

Différents essais ont été réalisés en faisant varier, d'une part, la composition de flux et, d'autre part, la quantité de flux. Parmi une dizaine de tentatives, les monocristaux de meilleure qualité ont été obtenus à partir de 2,5g d'un mélange $14PbO:9PbF_2$.

Les monocristaux sont des aiguilles pouvant atteindre plusieurs millimètres de longueur. Le spectre de diffraction X des cristaux broyés indique qu'il s'agit bien de la phase Pb_2PtO_4 .

III. 1. 4. Détermination de la maille et du groupe spatial

Un diagramme de cristal tournant est réalisé sur une aiguille monocristalline dont l'axe est confondu avec l'axe de rotation de la chambre. Après réglage par la méthode d'oscillation, la distance interstrate permet de déterminer le paramètre de la maille dans la direction de l'axe de rotation, soit $c \approx 6,3\text{Å}$.

L'examen des strates $hk0$, $hk1$ et $hk2$ obtenues par la méthode de Weissenberg révèle la symétrie de Laue mmm et donne les valeurs approximatives des autres paramètres de la maille orthorhombique $a \approx 9,1\text{Å}$, $b \approx 7,9\text{Å}$.

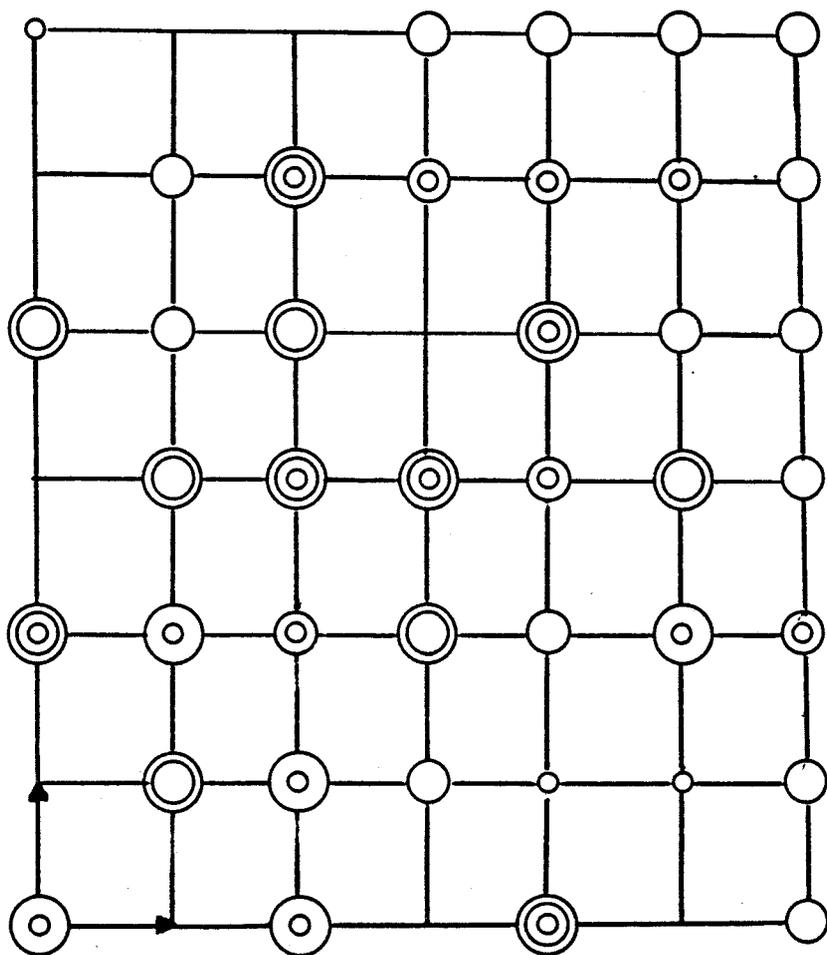
Les conditions d'existence des réflexions relevées sur les reconstructions du réseau réciproque (fig. 33), $0kl : k=2n$ et $h0l : h=2n$ indiquent les groupes spatiaux possibles $Pba2$ (non centrosymétrique) et $Pbam$ (centrosymétrique).

A cette étape, il n'est pas possible de choisir entre ces deux groupes.

Les paramètres approximatifs précédents permettent d'indexer les réflexions du spectre de poudre. Ces paramètres sont ensuite affinés par moindres carrés à partir des angles 4θ du spectre étalonné avec KCl . Les valeurs obtenues sont :

$a = 9,115 (4) \text{Å}$
$b = 7,941 (4) \text{Å}$
$c = 6,306 (4) \text{Å}$

Le tableau XIV compare les valeurs des distances interréticulaires calculées à partir de ces paramètres et celles déduites de la mesure des angles de Bragg.



○ $hk0$

○ $hk1$

○ $hk2$



Figure 33.

Reconstruction du réseau réciproque

Tableau XIV

Diagramme de poudre de Pb_2PtO_4 à température ambiante

h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	h k l	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
1 1 0	5,9713	5,9875	3 2 0	2,4110	2,4129
0 2 0	3,9636	3,9705	2 2 2	2,1723	2,1710
2 1 0		3,9528	2 3 1	2,1533	2,1516
2 1 1		3,3442	3,3492	4 1 1	2,0692
0 0 2	3,1507	3,1530	1 3 2	1,9774	1,9789
1 2 1		3,1526	4 2 0		1,9764
2 2 0	2,9931	2,9937	2 1 3	1,8550	1,8559
3 1 0	2,8352	2,8377	4 0 2	1,8469	1,8469
1 1 2	2,7857	2,7898	2 4 0	1,8185	1,8201
3 1 1	2,5886	2,5879	3 3 2	1,6873	1,6864
1 3 0	2,5435	2,5420	4 3 1	1,6665	1,6656
0 2 2	2,4681	2,4692	5 2 1	1,6025	1,6023
2 1 2		2,4649			



III. 1. 5. Stabilité thermique

Une étude par diffraction X à haute température (fig. 35) sur un mélange $2\text{PbO} : \text{Pt}$ non réagi montre que la réaction $2\text{PbO} + \text{Pt} \longrightarrow \text{Pt}_2\text{PtO}_4$ commence vers 690°C , se poursuit jusque 750°C sans cependant être complète ; à cette température Pb_2PtO_4 se décompose en PbO (variété jaune) et platine métallique, une faible quantité de $\text{Pb}_2\text{Pt}_2\text{O}_{7-x}$ de structure pyrochlore (11) apparaît également.

Une seconde étude (fig. 34) est réalisée sur Pb_2PtO_4 déjà formé ; elle met en évidence une variation importante des paramètres de maille en fonction de la température. Leur affinement à partir des angles de Bragg relevés sur le cliché de diffraction X et corrigés en utilisant les réflexions du platine comme étalon interne donne les valeurs suivantes à 720°C :

$a = 8,927 (4) \text{ \AA}$
$b = 8,275 (6) \text{ \AA}$
$c = 6,302 (5) \text{ \AA}$

Ces variations ne sont pas dues à la seule dilatation thermique puisque a décroît alors que b croît et que c reste pratiquement constant.

Le tableau XV compare les distances interréticulaires observées et calculées des réflexions utilisées pour l'affinement des paramètres. (Nous n'avons relevé que les réflexions suffisamment bien définies, le spectre à haute température étant moins net que celui à température ambiante).

Pb_2PtO_4 se décompose à 750°C en PbO et Pt mais cette fois la phase pyrochlore n'apparaît plus ; elle résultait sans doute d'une réaction concurrente mettant en jeu les phases non réagies.

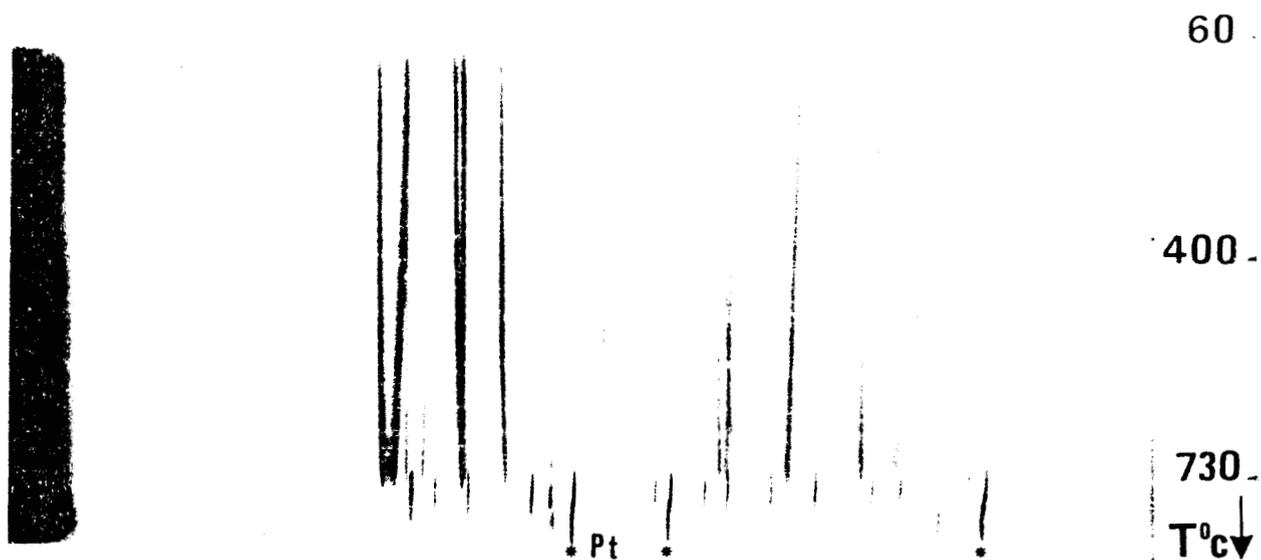


Figure 34.

Spectre de diffraction X en fonction de la température
réalisé sur Pb_2PtO_4

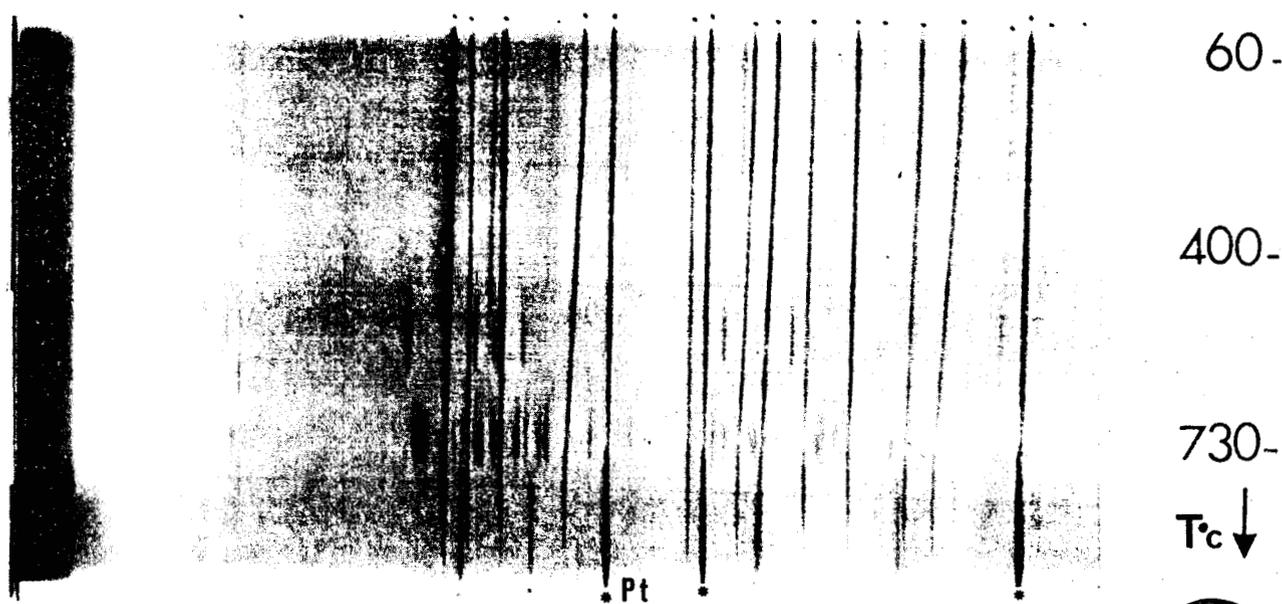


Figure 35.

Spectre de diffraction X en fonction de la température
réalisé sur le mélange 2PbO : Pt



Tableau XV

Diagramme de Poudre de Pb_2PtO_4 à $T = 720^\circ\text{C}$

h k l	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1 1 0	6,0918	6,0687
0 2 0	4,1463	4,1375
2 1 0	3,9248	3,9284
2 0 1	3,6420	3,6424
0 2 1	3,4550	3,4587
2 1 1	3,3356	3,3338
1 2 1	3,2272	3,2251
0 0 2	3,1523	3,1510
2 2 0	3,0394	3,0344
3 1 0	2,7980	2,8001
1 3 0	2,6307	2,6354
2 0 2	2,5732	2,5742
0 2 2	2,5061	2,5068
2 2 2	2,1864	2,1857



Une analyse thermique différentielle confirme la température de décomposition (745°C).

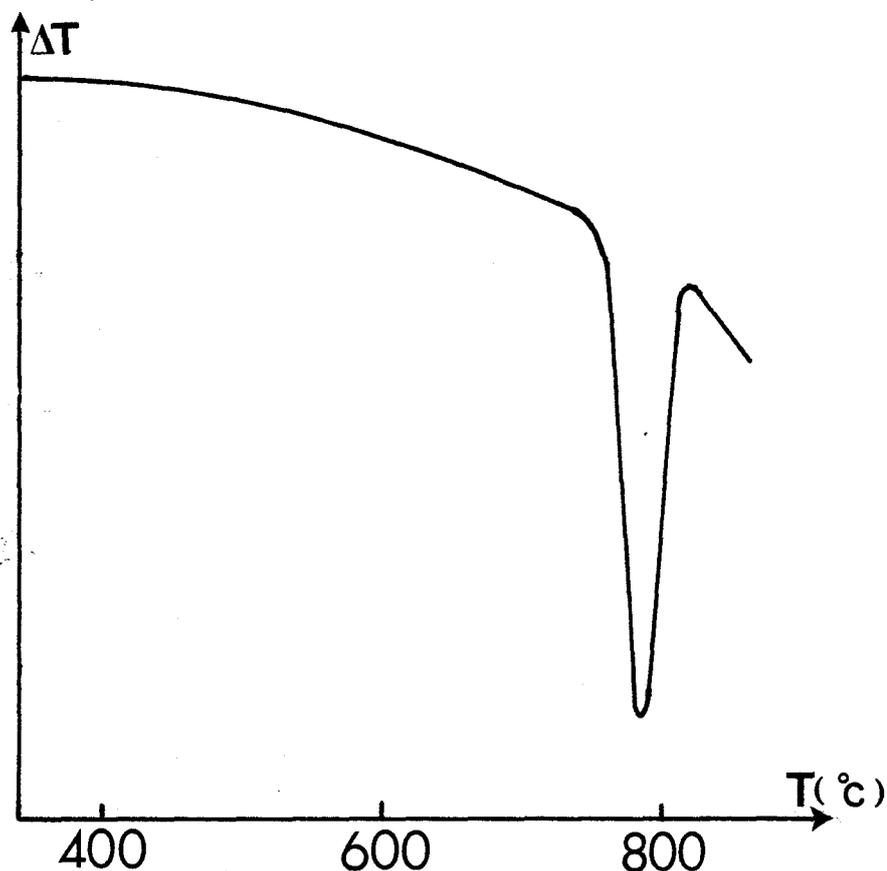


Figure 36.

Analyse thermique différentielle de Pb_2PtO_4 .

Une analyse thermogravimétrique réalisée à l'air (fig. 37) révèle une perte de masse de 4,65%. Le spectre de diffraction X du résidu montre la présence de PbO et de platine, à l'exclusion de toute autre phase. La perte mesurée correspond à la décomposition $\text{Pb}_2\text{PtO}_4 \longrightarrow 2\text{PbO} + \text{Pt}$ pour laquelle la perte de masse calculée vaut 4,75%.

La perte de masse observée après la décomposition est attribuée à la volatilisation du monoxyde de plomb.

III. 1. 6. Masse volumique

La masse volumique expérimentale ($9,63\text{g/cm}^3$) est en bon accord avec la valeur théorique en supposant quatre motifs Pb_2PtO_4 par maille ($9,79\text{g/cm}^3$).

Ce résultat est compatible avec la multiplicité des sites des groupes spatiaux Pba2 et Pbam.

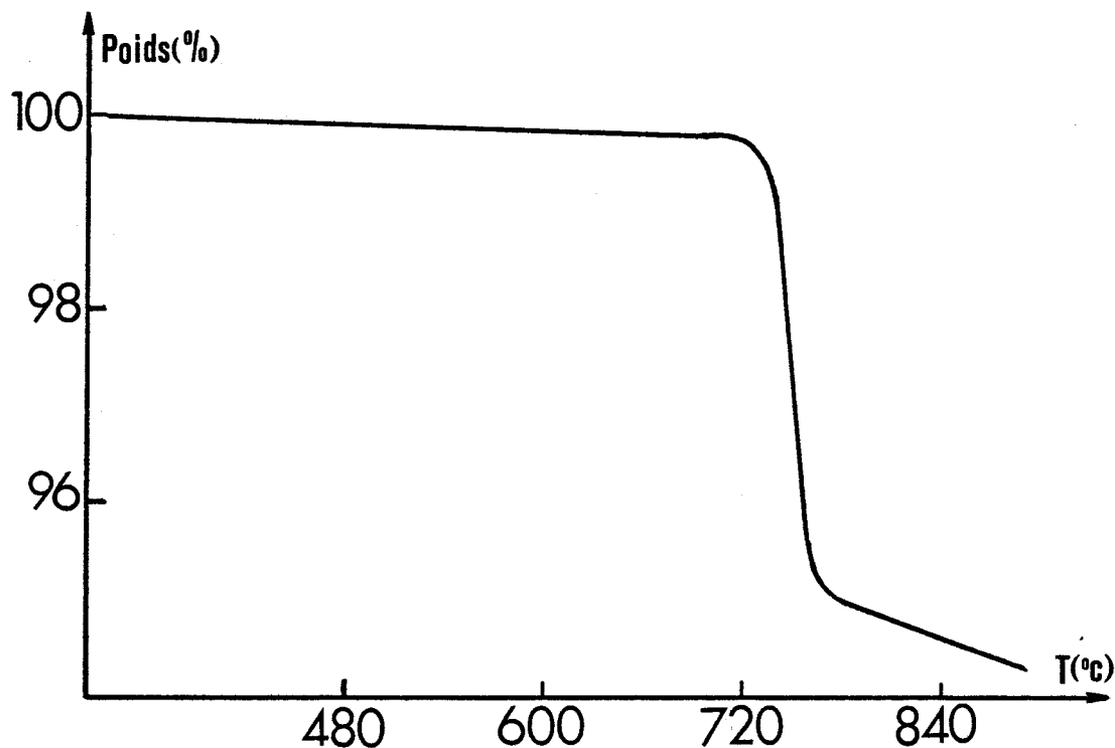


Figure 37.

Analyse thermogravimétrique réalisée à l'air sur Pb_2PtO_4

III. 2. Structure cristalline de Pb_2PtO_4

III. 2. 1. Mesure des intensités

Le monocristal étudié a les dimensions suivantes : $0,034 \times 0,0018 \times 0,0053 \text{ cm}^3$. Les paramètres de la collecte des intensités au diffractomètre automatique sont rassemblés dans le tableau XVI. 2229 intensités ont été mesurées en explorant un quart d'espace réciproque limité par la sphère $\theta = 35^\circ$.

Parmi celles-ci 1582 ont une intensité supérieure à trois fois l'écart-type et sont considérées comme significatives.

Il faut remarquer que le nombre de réflexions faibles ainsi rejetées est relativement important ; ceci est dû au fait que les

réflexions telles que $h+k+l=2n+1$ sont systématiquement peu intenses, ce qui signifie que la structure, tout au moins pour les atomes métalliques, est pratiquement centrée.

Tableau XVI

Paramètres de la collecte des intensités de Pb_2PtO_4

$$2^\circ < \theta < 35^\circ$$

$$-14 < h < +14$$

$$0 < k < 10$$

$$0 < l < 11$$

$$SPE = 0,03^\circ/S$$

$$SWD = 1,40^\circ$$

$$N \text{ mesurées} = 2229$$

$$N \text{ significatives} = 1582$$

$$N \text{ indépendantes} = 851$$

$$\text{Réflexions de référence : } \begin{bmatrix} 1 & -1 & 2 \\ 0 & 0 & 2 \\ -2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

III. 2. 2. Corrections des intensités

Après déduction du fond continu et corrections de Lorentz- polarisation, nous avons tenu compte des effets de l'absorption. En effet celle-ci est très importante compte tenu, d'une part, des coefficients d'absorption élevés des atomes de plomb et de platine (tableau XVII) et, d'autre part, de la forme en aiguille du monocristal.

Tableau XVII

Coefficients d'absorption massiques (μ/ρ) et fraction pondérale (P)
des éléments dans Pb_2PtO_4

	Pb	Pt	O
μ/ρ (cm^2g^{-1})	122,8	108,6	1,15
P	0,6153	0,2897	0,095

Le coefficient d'absorption vaut 1039cm^{-1} . Le facteur de transmission pour l'ensemble des réflexions varie de 0,136 à 0,413. Cette variation montre l'importance de ces corrections.

La moyenne des intensités des réflexions équivalentes (hkl et $\bar{h}k\bar{l}$) est alors réalisée. Il subsiste 851 plans indépendants utilisés par la détermination structurale.

III. 2. 3. Détermination de la structure

III. 2. 3. 1. Position "des atomes lourds"

Les positions occupées par les atomes lourds (platine et plomb) peuvent être déduites de l'étude de la fonction de Patterson.

Les coordonnées des pics apparaissant sur la fonction de Patterson et leurs intensités relatives sont regroupées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII

Maximums observés sur la fonction de Patterson

x	y	z	I relative
0,50	0,25	0	5
0,16	0,50	0	7
0,50	0,50	0	9
0,34	0,13	0,25	7
0,66	0,13	0,25	7
0,16	0,38	0,25	7
0,84	0,38	0,25	7
0,16	0,63	0,25	7
0,84	0,63	0,25	7
0,34	0,88	0,25	7
0,66	0,88	0,25	7
0,00	0,00	0,50	9
0,50	0,50	0,50	9
0,00	0,33	0,50	6
0,00	0,25	0,50	7
0,172	0,25	0,50	5
0,828	0,25	0,50	5



Les différents maximums peuvent être expliqués, en s'aidant du fait que la structure est pratiquement centrée (maximum en $1/2, 1/2, 1/2$), en localisant les atomes de plomb dans deux sites différents de multiplicité 4 du groupe spatial Pbam décalés de $1/2, 1/2, 1/2$. (Nous rappelons les coordonnées des positions équivalentes du groupe Pbam

dans le tableau XIX). Il s'agit d'un site 4g (x, y, 0) avec $x \approx 0,33$; $y \approx 0,11$ et d'un site 4h (x, y, 1/2) avec $x \approx 0,83$; $y \approx 0,61$. Les atomes de platine sont localisés dans un site 4e (0, 0, z) avec $z \approx 0,25$.

Tableau XIX

Coordonnées des positions équivalentes du groupe Pbam
(origine au centre 2/m)

Sites	Positions équivalentes			
8i	x, y, z	\bar{x}, \bar{y}, z	$1/2+x, 1/2-y, \bar{z}$	$1/2-x, 1/2+y, \bar{z}$
	$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	x, y, \bar{z}	$1/2-x, 1/2+y, z$	$1/2+x, 1/2-y, z$
4h	x, y, 1/2	$\bar{x}, \bar{y}, 1/2$	$1/2+x, 1/2-y, 1/2$	$1/2-x, 1/2+y, 1/2$
4g	x, y, 0	$\bar{x}, \bar{y}, 0$	$1/2+x, 1/2-y, 0$	$1/2-x, 1/2+y, 0$
4f	0, 1/2, z	0, 1/2, \bar{z}	1/2, 0, z	1/2, 0, \bar{z}
4e	0, 0, z	0, 0, \bar{z}	1/2, 1/2, z	1/2, 1/2, \bar{z}
2d	0, 1/2, 1/2	1/2, 0, 1/2		
2c	0, 1/2, 0	1/2, 0, 0		
2b	0, 0, 1/2	1/2, 1/2, 1/2		
2a	0, 0, 0	1/2, 1/2, 0		



Ces coordonnées d'essais sont affinées ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotrope pour les trois positions. Les facteurs de reliabilité valent $R_1=0,091$ et $R_2=0,098$.

Les valeurs des coefficients d'agitation thermique ($0,73$ et $0,76\text{\AA}^2$ pour Pb(1) et Pb(2) et $0,40\text{\AA}^2$ pour Pt) sont dans des proportions tout à fait normales pour des atomes tels que le plomb et le platine. Ces valeurs et celles des coefficients R semblent indiquer que l'hypothèse déduite de la Patterson est correcte. Elle sera confirmée de façon définitive par les environnements oxygénés des deux types de cations.

III. 2. 3. 2. Position des atomes d'oxygène

Une synthèse de Fourier différence $F_{\text{obs}} - F_{\text{Pb(1)+Pb(2)+Pt}}$ met en évidence des maximums correspondants à une position $4g(x,y,0$; $x \simeq -0,11$; $y \simeq 0,11$), une position $4h(x,y,1/2$; $x \simeq -0,10$; $y \simeq 0,13$) et une position générale $8i(x \simeq 0,17$; $y \simeq 0,17$; $z \simeq 0,25$). Ces coordonnées sont introduites dans le processus d'affinement en supposant ces sites occupés par des atomes d'oxygène. En affectant à chaque atome un coefficient d'agitation thermique isotrope, les facteurs de reliabilité diminuent jusqu'aux valeurs $R_1=0,073$ et $R_2=0,083$.

Des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes métalliques sont alors utilisés. Les contraintes dues aux éléments de symétrie sont déterminées par application des règles de Levy (34) et programmation de la séquence de calcul correspondante parmi les 18 possibilités différentes mises en évidence par Peterse et Palm (35). Pour les sites $4g$, $4h$, et $4e$ occupés par les atomes métalliques, les contraintes sont identiques et conduisent à $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$, il ne reste donc, pour chaque atome, que quatre coefficients β_{ij} à affiner.

Une correction d'extinction secondaire est également introduite sous la forme $F_{\text{corr}}^2 = F_{\text{calc}}^2 (1 + SF_{\text{obs}}^2)$; la valeur finale du coefficient S est de $0,7(1) \cdot 10^{-7}$.

Les facteurs de reliabilité obtenus en fin d'affinement valent $R_1 = 0,049$ et $R_2 = 0,059$. Les coordonnées fractionnaires en fin d'affinement sont rassemblées dans le tableau XX. Nous y avons porté les coefficients d'agitation thermique isotrope équivalents pour les atomes métalliques et les coefficients d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'oxygène.

* : le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent est calculé à partir de la relation : $B_{\text{eq}} = 3/4 \sum_{ij} \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$

Tableau XX

Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotrope pour les atomes d'oxygène, plomb et platine.

Atomes	site	x	y	z	B ou $B_{\text{eq}}^* (\text{Å}^2)^a$
Pb(1)	4g	0,3273(1)	0,1093(1)	0	0,85
Pb(2)	4h	0,8435(1)	0,6399(1)	0,5	0,83
Pt	4e	0	0	0,2510(2)	0,49
O(1)	8i	0,169(2)	0,168(2)	0,247(3)	1,5(3)
O(2)	4h	-0,092(2)	0,129(3)	0,5	1,0(3)
O(3)	4g	-0,110(3)	0,110(3)	0	1,3(4)

Les coefficients d'agitation thermique anisotrope pour les atomes métalliques sont reportés au tableau XXI.

Tableau XXI

Coefficients d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$)
pour les atomes Pb et Pt

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pb(1)	135(9)	295(15)	846(28)	36(8)	0	0
Pb(2)	165(9)	284(4)	774(27)	28(8)	0	0
Pt	92(8)	225(12)	373(19)	-17(7)	0	0

III. 2. 4. Description de la structure

La projection de la structure le long de la direction de l'axe \vec{c} est représentée par la figure 38. La structure est caractérisée par un enchaînement monodimensionnel de groupements octaédriques PtO_6 le long de la direction $[0,0,1]$. De nombreux types de structures sont bâtis sur un squelette d'octaèdres PtO_6 reliés les uns aux autres de différentes façons :

- a) par mise en commun d'un sommet dans les phases pyrochlores $Ln_2Pt_2O_7$ (Ln=terre rare) (36,37), $Bi_2Pt_2O_7$ (8) ou $Pb_2Pt_2O_{7-x}$ (11) ;
- b) par mise en commun d'une face dans $BaPtO_3$ (38,39) ou Ba_2PtO_4 (40) ou encore Ba_4PtO_6 (40) ;
- c) par mise en commun d'une arête dans β - PtO_2 de structure rutile (41).

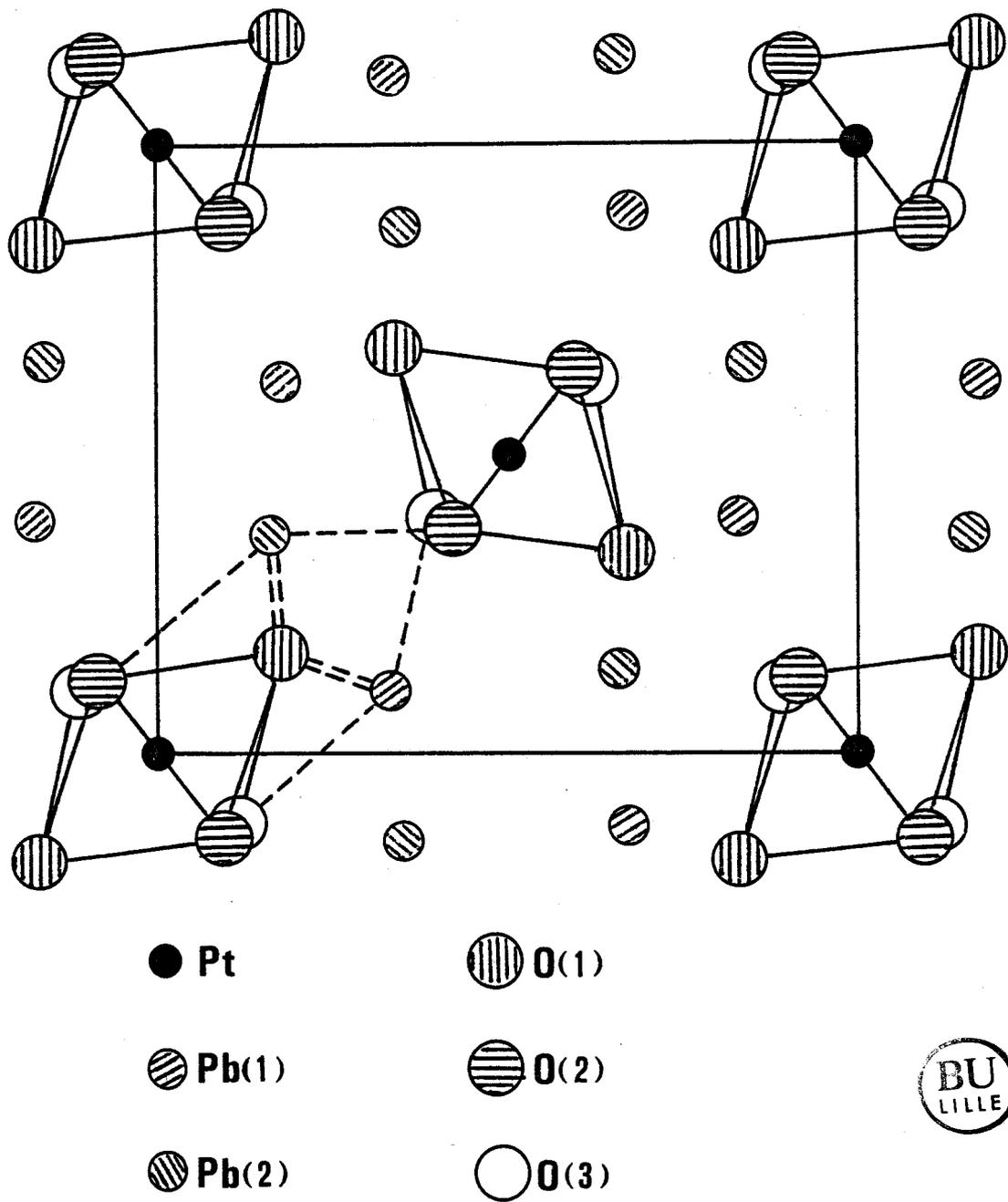


Figure 38.

Projection de la structure de Pb_2PtO_4 le long de l'axe \vec{c}

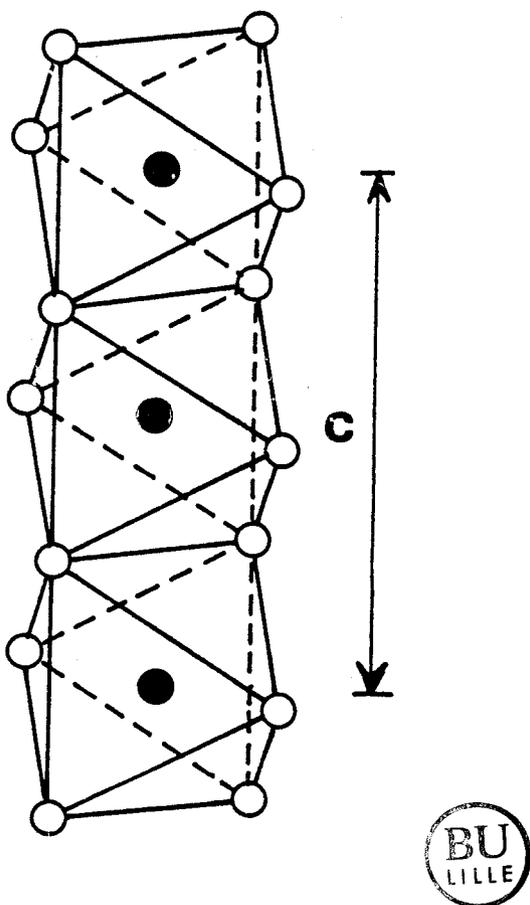


Figure 39.

Enchaînement d'octaèdres PtO_6 le long de l'axe \vec{c} dans Pb_2PtO_4

Dans Pb_2PtO_4 les octaèdres PtO_6 mettent en commun une arête pour former des empilements unidirectionnels (fig.39). Ces derniers sont reliés entre eux par les atomes de plomb Pb(1) et Pb(2).

L'octaèdre PtO_6 est peu déformé, les distances Pt-O (tableau XXII) s'écartent peu de leur valeur moyenne $2,05 \text{ \AA}$ qui est en bon accord avec la somme des rayons ioniques calculés par SHANNON (26) pour le platine en degré d'oxydation +4 en coordination octaédrique et l'oxygène en coordination 3.

Tableau XXII

Différentes distances (Å) et angles (°) dans Pb_2PtO_4

Environnement Pb(1)		Environnement O(1)	
Pb(1)-O(1) ⁱ	} 2,17(2)	O(1)-Pb(1)	2,17(2)
Pb(1)-O(1) ^{iv}		O(1)-Pb(2)	2,21(2)
Pb(1)-O(3) ⁱⁱ	2,64(3)	O(1)-Pt	2,04(2)
Pb(1)-O(3) ^v	2,30(2)		
environnement Pb(2)		Environnement O(2)	
Pb(2)-O(1) ⁱⁱ	} 2,21(2)	O(2)-Pb(2)	2,92(2)
Pb(2)-O(1) ⁱⁱⁱ		O(2)-Pt	} 2,05(1)
Pb(2)-O(2) ⁱⁱ	2,92(2)	O(2)-Pt	
Pb(2)-O(2) ^{vi}	2,29(2)		
octaèdre PtO ₆		Environnement O(3)	
Pt-O(1)	} 2,04(2)	O(3)-Pb(1)	2,30(2)
Pt-O(1) ⁱⁱⁱ		O(3)-Pt	} 2,07(2)
Pt-O(2)	} 2,05(1)	O(3)-Pt	
Pt-O(2) ⁱⁱⁱ		O(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	2,93(3)
Pt-O(3)	} 2,07(2)	O(1)-O(3)	3,02(3)
Pt-O(3) ⁱⁱⁱ		O(1)-O(3) ⁱⁱⁱ	2,75(3)
O(2)-O(2) ⁱⁱⁱ	2,65(4)	O(1)-Pt-O(2)	89,5(11)
O(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	2,66(5)	O(2)-O(3)	3,16(1)
O(2)-O(3)	3,16(1)	O(1)-Pt-O(3)	94,6(14)
O(1)-O(2)	2,88(2)	O(2)-Pt-O(3)	100,2(7)



Note : La notation $O(n)_{pqr}^x$ représente l'atome O(n) auquel on applique la symétrie x, suivie par une translation : $\bar{p}\bar{a}^> + \bar{q}\bar{b}^> + \bar{r}\bar{c}^>$.

Codes de symétrie : (i) x,y,z; (ii) \bar{x},\bar{y},\bar{z} ; (iii) \bar{x},\bar{y},z (iv) x,y, \bar{z} ; (v) 1/2+x,1/2-y, \bar{z} ; (vi) 1/2-x,1/2+y,z.

Les longueurs des arêtes communes O(2)-O(2) et O(3)-O(3) sont égales mais nettement plus courtes que les autres distances O(1)-O(2), O(1)-O(3) et O(2)-O(3). Ces dernières sont supérieures à deux fois le rayon ionique de l'ion O^{2-} ; les octaèdres PtO_6 sont donc allongés dans la direction des chaînes. Le rapport de la distance O-O du pont à la moyenne des autres distances O-O d'un octaèdre vaut 0,91, ce qui exclut la présence de toute liaison directe métal-métal (42). La distance platine-platine le long de la chaîne vaut alternativement 3,140 et 3,166Å.

L'élongation des octaèdres PtO_6 est comparable à celle observée dans β - PtO_2 . Cette forme haute pression et haute température du dioxyde de platine a été mise en évidence simultanément par Muller et Roy (43) et par SHANNON (44). Sa structure a été déterminée à partir de données recueillies avec un échantillon pulvérulent dans le groupe spatial orthorhombique Pnm (40). Elle est dérivée du type rutile : les octaèdres PtO_6 sont reliés par des arêtes pour former des chaînes unidirectionnelles dirigées suivant l'axe \vec{c} de la maille pseudo-quadratique ; ces chaînes sont reliées entre elles pour former un enchaînement tridimensionnel dans β - PtO_2 . La distance platine-platine vaut 3,14Å.

Dans Pb_2PtO_4 , les environnements des deux atomes de plomb sont comparables : ils sont formés de trois atomes d'oxygène à des distances courtes (comprises entre 2,17 et 2,30Å) et sont complétés par un atome d'oxygène situé à une distance plus importante (2,64(3)Å pour Pb(1) et 2,92(2)Å pour Pb(2)). Ces environnements sont caractéristiques de l'influence du doublet non liant $6s^2$ du plomb qui est dirigé vers le milieu des arêtes a ou b de la maille pour Pb(1) et vers le milieu des faces (\vec{a}, \vec{c}) et (\vec{b}, \vec{c}) pour Pb(2).



III. 2. 5. Discussion de la structure

Il est évidemment intéressant de comparer la structure de Pb_2PtO_4 à celle des dioxydes de structure rutile et notamment à $\beta\text{-PtO}_2$; nous l'avons fait dans le paragraphe précédent. Dans Pb_2PtO_4 , les chaînes $[\text{PtO}_4^{4-}]_\infty$ sont reliées par les ions Pb^{2+} .

Il existe d'autres composés bâtis sur des chaînes d'octaèdres $[\text{PtO}_4^{4-}]_\infty$: Sr_2PtO_4 et Cd_2PtO_4 . Le premier a été obtenu par Chamberland et Silverman (45) par décomposition thermique de l'hydroxyde $\text{Sr}_2\text{Pt}(\text{OH})_8$, le second a été synthétisé sous haute pression (150 atm) à 900°C par Miller et Roy (46). Les caractéristiques des mailles sont rassemblées dans le tableau XXIII.

Ces matériaux n'ont pu être obtenus que sous forme de poudre et les auteurs ont attribué à ces composés une structure isotype de celle de A_2PbO_4 ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$) (47) au vu de la similitude des paramètres de maille.

Pb_2PtO_4 se distingue de l'ensemble de ces composés par la façon dont les ions divalents interviennent pour relier les chaînes $[\text{PtO}_4^{4-}]_\infty$. Cette différence doit sans doute être attribuée à l'influence des doublet $6s^2$ du plomb. La coordination du plomb se distingue de celle des alcalino terreux dans ces phases, A_2MO_4 : la sphère de coordination du cation A est constituée de sept atomes d'oxygène. La présence du doublet $6s^2$ est vraisemblablement responsable également de la déformation de la chaîne $[\text{PtO}_4^{4-}]_\infty$ qui entraîne le doublement du paramètre c.

Tableau XXIII

Caractéristiques cristallines de différents composés contenant des chaînes unidirectionnelles d'octaèdres reliés par des arêtes.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	G.S
β -PtO ₂	4,488	4,533	3,138	Pnmm
Pb ₂ PtO ₄	9,115	7,941	6,306	Pbam
Sr ₂ PtO ₄	5,558	9,702	3,166	Pbam
Cd ₂ PtO ₄	5,558	9,732	3,146	Pbam
Sr ₂ PbO ₄	6,159	10,078	3,502	Pbam
Ca ₂ PbO ₄	5,836	9,745	3,381	Pbam
Pb ₃ O ₄	8,788	= a	6,551	P4 ₂ /mbc



A cet égard, Pb₂PtO₄ doit être comparé à Pb₃O₄ (48). La structure de cet oxyde est constituée de files d'octaèdres Pb^{IV}O₆ reliées par les ions Pb^{II}. La maille est plus symétrique : elle est quadratique ; cependant la présence de Pb^{II} entraîne également un doublement du paramètre c. Le paramètre c est doublé pour tous les composés A₂MO₄ si A est un cation possédant un doublet non liant, citons les phases Pb₂SnO₄ (49), Sb₂MO₄ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) (50) et As₂NiO₄ (50). Sb₂NiO₄ et Sb₂MnO₄ présentent

des transitions magnétiques (51, 52, 53).

Toutes ces phases sont de symétrie quadratique, il faut remarquer que les paramètres a et b de la maille Pb_2PtO_4 se rapprochent à haute température et l'on peut penser que la symétrie pourrait devenir quadratique si la phase ne se décomposait.

III. 2. 6. Propriétés électriques

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur un échantillon fritté à $690^\circ C$ pendant 24 heures ; la compacité atteinte n'est que de 0,78. La conductivité à température ambiante se révèle extrêmement faible ($\sigma = 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$) et à la limite des valeurs mesurables par la méthode utilisée. L'élévation de la température se traduit par une augmentation appréciable de la conductivité (fig. 40) sans qu'il soit toutefois possible d'expliquer cette variation.

Des mesures effectuées sur des monocristaux de $\beta-PtO_2$ obtenus par synthèse hydrothermale ont montré (54) que $\beta-PtO_2$ est semi-conducteur ($\sigma(300K) = 2.10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$ et $E_a = 0,2eV$). Ce résultat est en accord avec le diagramme des niveaux d'énergie proposé pour des oxydes de structure rutile. Pb_2PtO_4 ayant une structure similaire au niveau de la chaîne octaédrique pourrait présenter des résultats comparables ; la faible valeur de la conductivité mesurée peut être due au fait que l'échantillon est polycristallin et fort peu compact. Il faut noter à ce propos que des mesures antérieures sur des échantillons frittés de $\beta-PtO_2$ avaient révélé une conductivité voisine de $10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$ (55).

Nous n'avons malheureusement pu réaliser de mesures sur des monocristaux de Pb_2PtO_4 en raison de leurs dimensions insuffisantes.

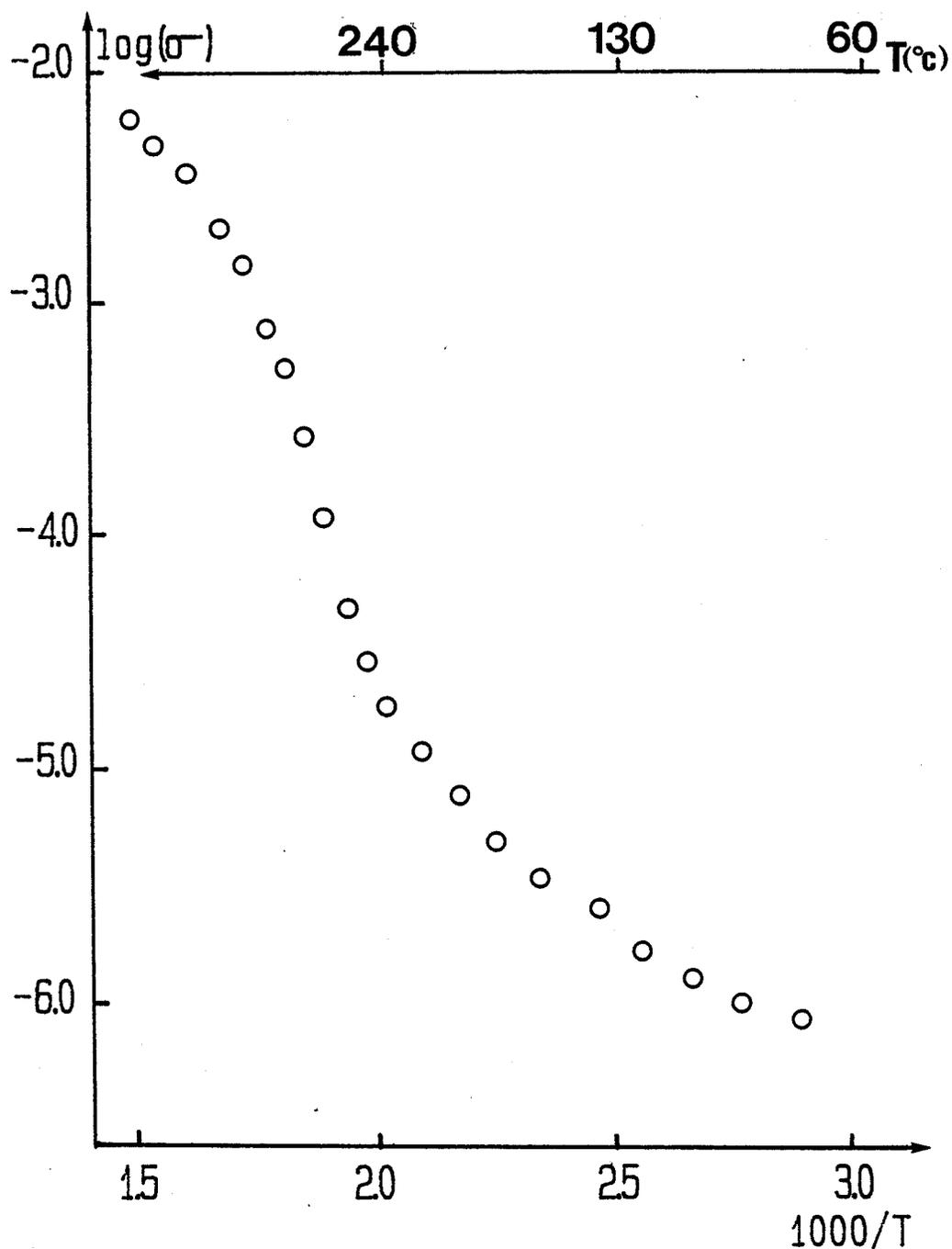


Figure 40.

Variations de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ pour Pb_2PtO_4



Afin de modifier les propriétés de conductivité, différents essais de substitution ont été réalisés ; ils ont tous échoué :

- La substitution du plomb par le bismuth, qui entraînerait une réduction partielle du degré d'oxydation du platine, n'est pas possible : elle conduit à un mélange biphasé de Pb_2PtO_4 et de

$(\text{Bi}_{1,5}\text{Pb}_{0,5})\text{PtO}_4$. Cet échec n'a rien d'étonnant en effet, d'une part, le platine au degré d'oxydation inférieur à 4 en environnement octaédrique est très "instable", la réduction devrait s'accompagner d'une modification de coordination et, d'autre part, aucune phase A_2MO_4 de structure type Pb_3O_4 avec $\text{A}=\text{Bi}^{3+}$ n'a pu être mise en évidence.

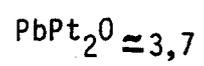
- La substitution du platine par le ruthénium qui, au degré 4, est le plus souvent en coordination octaédrique (RuO_2 est de structure rutile) conduit à la formation de Pb_2PtO_4 qui est accompagné de RuO_2 et de l'excès de PbO .

- De même la substitution du platine par le palladium ou le cuivre conduit à la formation de Pb_2PtO_4 accompagné de PbPdO_2 (56) ou de PbO et CuO .

- Enfin, dans nos conditions expérimentales, le plomb ne peut être substitué par le cadmium ; rappelons que la synthèse de Cd_2PtO_4 ne peut être réalisée que sous haute pression (46).

CHAPITRE IV

Un oxyde conducteur métallique à degré d'oxydation mixte de platine :



IV. 1. Synthèse et caractérisation de $\text{PbPt}_{2,7}\text{O}_3$

IV. 1. 1. Synthèse

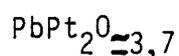
Comme nous l'avons signalé au chapitre précédent, l'attaque par une solution d'acide nitrique 14N de Pb_2PtO_4 conduit à un résidu solide dont le spectre de diffraction X est totalement différent de celui de Pb_2PtO_4 .

Une étude par diffraction X en fonction de la température montre que cette phase se décompose vers 750°C en PbO jaune et en platine métallique (fig. 41).



Figure 41.

Spectre de diffraction X en fonction de la température de



Le composé isolé contient donc du plomb et du platine ; il nous est donc paru intéressant de chercher à caractériser ce nouveau maté-

riau. Une réduction par l'hydrogène suivie par analyse thermogravimétrique est réalisée ; le résidu de cette réduction est constitué de deux alliages de plomb et platine : PbPt de forme hexagonale, déjà obtenu lors de la réduction de Pb_2PtO_4 , et $PbPt_{5-7}$ de symétrie cubique ($a=4,05\text{Å}$). Ce résultat indique que la phase est plus riche en platine qu'en plomb . Le chauffage durant 24 heures à 690°C du résidu de la réduction permet de reformer le composé initial.

Nous avons alors envisagé la synthèse directe par réaction à l'état solide entre PbO et Pt. Des mélanges correspondants à différents rapports Pb/Pt compris entre 0,2 et 1 sont réalisés. Ils sont chauffés à 690°C à l'air pendant 24h. Les spectres de diffraction des produits résultants de ces réactions montrent que la phase obtenue précédemment apparaît pure pour le rapport Pb/Pt=0,5. Pour les valeurs inférieures, elle est accompagnée de platine métallique et pour les valeurs supérieures de Pb_2PtO_4 . Ce composé peut donc se formuler $PbPt_2O_x$.

La réaction entre PbO et Pt a été suivie par diffraction X en fonction de la température (fig. 42) ; les différents constituants sont :

- de 20°C à 450°C : Pt + PbO
- de 450°C à 580°C : Pt + Pb_3O_4
- de 580°C à 650°C : Pt + PbO (forme rouge)
- de 650°C à 756°C : Pt + $PbPt_2O_x$
- au delà de 756°C : Pt + PbO (forme jaune)

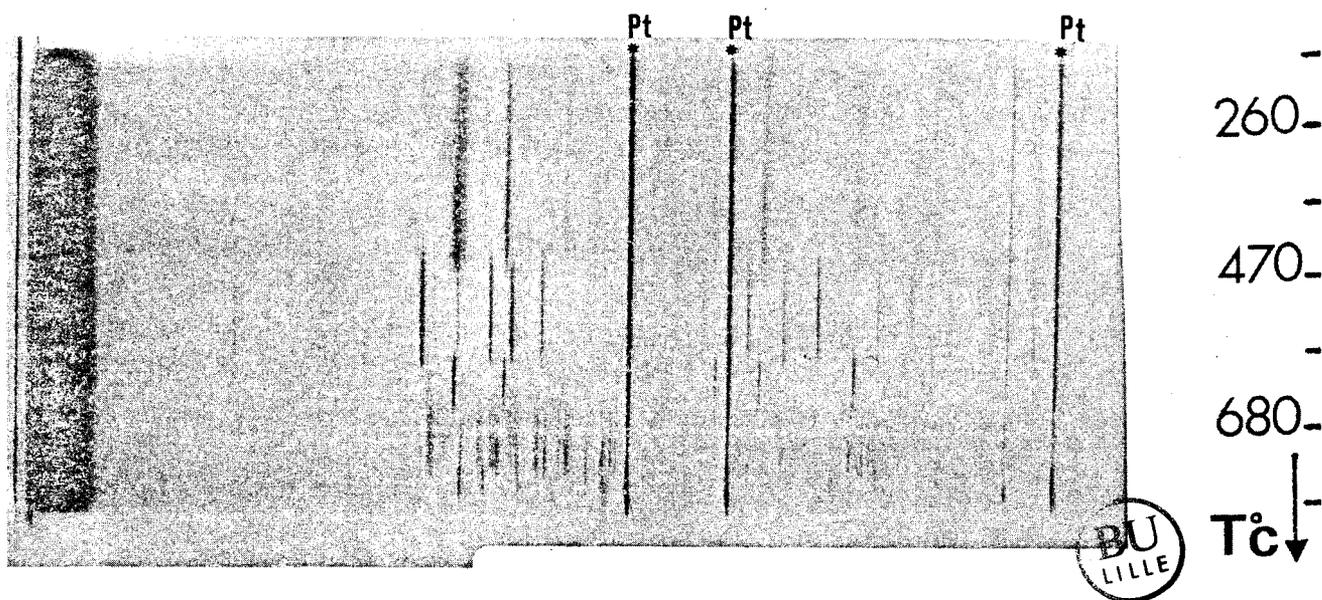


Figure 42.

Spectre de diffraction X en fonction de la température du mélange

PbO : 2Pt

Comme pour Pb_2PtO_4 , il faut remarquer que le domaine de température permettant l'obtention de $PbPt_2O_x$ est faible, ce qui explique vraisemblablement l'absence de mise en évidence antérieure de cette phase.

Enfin signalons que $PbPt_2O_x$ peut également être préparé à partir de Pb_2PtO_4 par attaque acide autre que l'acide nitrique : l'utilisation d'acide chlorhydrique (6N), d'acide sulfurique (6N), d'acide perchlorique (6N) ou d'eau régale conduit à la formation de $PbPt_2O_x$. Par contre Pb_2PtO_4 n'est pas altéré par des solutions d'acide orthophosphorique ou par l'acide acétique glacial.

IV. 1. 2. Analyses thermiques

Celles-ci sont effectuées à partir d'échantillons synthétisés à l'état solide.

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) de Pb_2PtO_x réalisée à l'air est représentée par la figure 43, elle confirme la température de décomposition qui commence aux environs de 740°C. Le résidu, analysé par diffraction X, montre qu'il s'agit de PbO (forme jaune) et de platine métal.

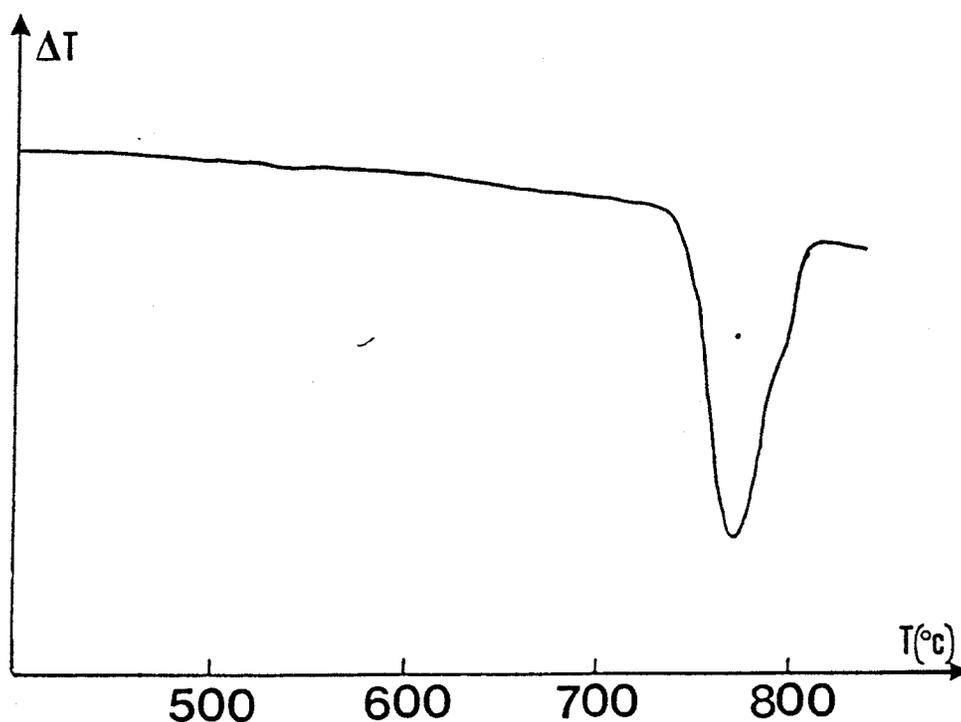


Figure 43.

Analyse thermique différentielle de $PbPt_2O_x$

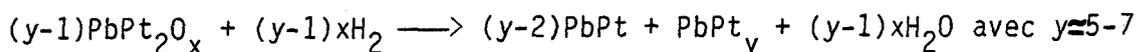
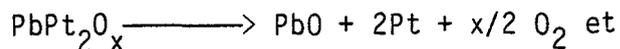
Deux analyses thermogravimétriques (A.T.G.), sont réalisées :

a- Une A.T.G. à l'air, représentée sur la figure 44a, montre une perte en masse de 6,5%. Le résidu analysé par diffraction X est constitué de PbO (forme jaune) et de Pt métal.

b- Une A.T.G. sous courant d'hydrogène, représentée sur la figure

44b, révèle une perte totale en masse de 9%. Comme nous l'avons signalé précédemment, le résidu est composé de deux alliages de plomb et de platine.

Les deux décompositions peuvent se formuler :



Les pertes de masse indiquent que x est voisin de 3,7.

Une A.T.G. sous hydrogène a également été réalisée sur un échantillon préparé par réaction du mélange PbO : 2Pt en tube de platine scellé en présence d'un excès de KClO_3 . La perte de masse enregistrée confirme une formule proche de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$.

Dans ce composé, le platine est donc présent à un degré d'oxydation inférieur à 4 (le degré d'oxydation moyen du platine est voisin de 2,7). L'attaque de Pb_2PtO_4 , en milieu acide, conduit donc non seulement à une mise en solution d'une partie du plomb mais aussi à une réduction du platine, ce qui peut paraître plus surprenant.

En ce qui concerne la première étape, (mise en solution de Pb^{2+}), un parallèle avec Pb_3O_4 s'impose. Pb_3O_4 a une structure analogue à Pb_2PtO_4 : les chaînes d'octaèdres $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_6$ sont reliées entre elles par les ions Pb^{2+} . Lors de l'attaque acide de Pb_3O_4 , les ions Pb^{2+} sont mis en solution et les chaînes octaédriques mettent en commun les atomes d'oxygène des sommets des octaèdres libres pour former la structure du type rutile adoptée par $\beta\text{-PbO}_2$ (fig. 45).

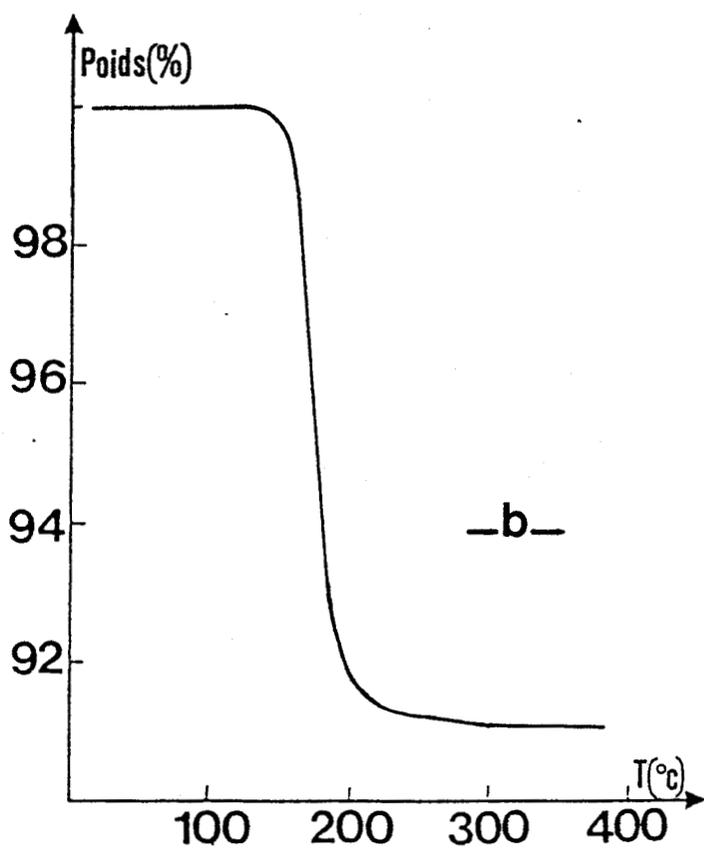
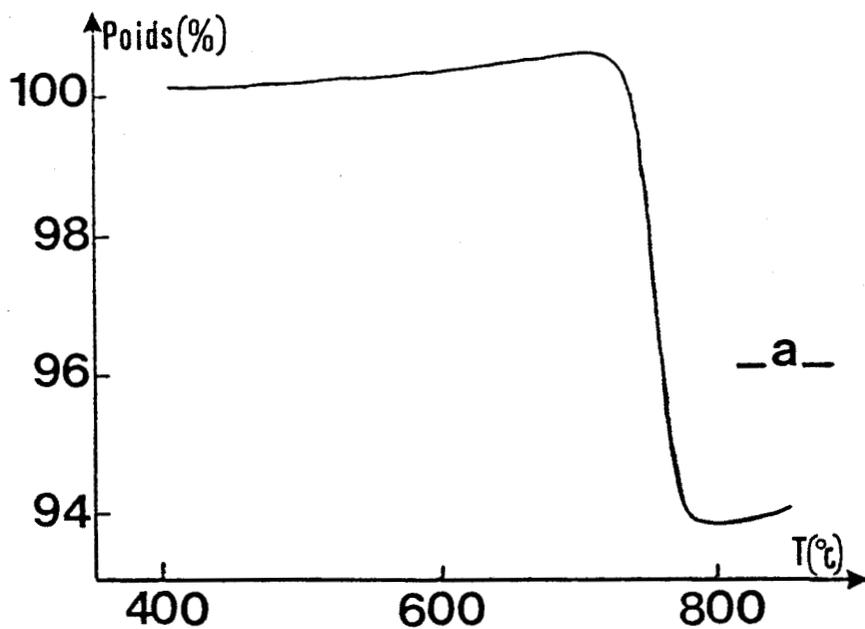


Figure 44.

Analyse thermogravimétrique de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$

a - à l'air

b - sous hydrogène

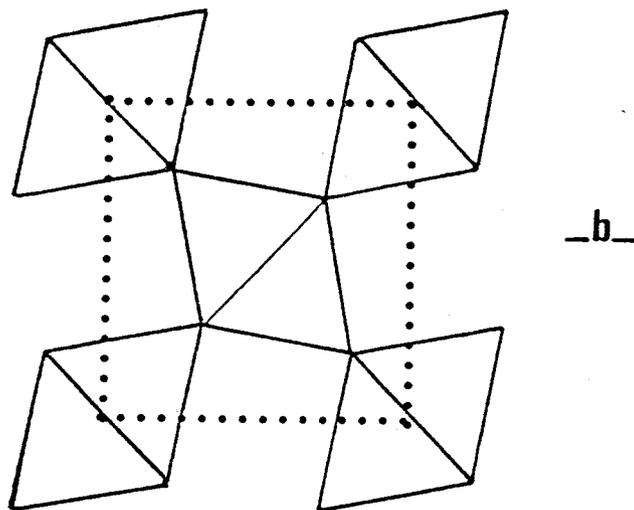
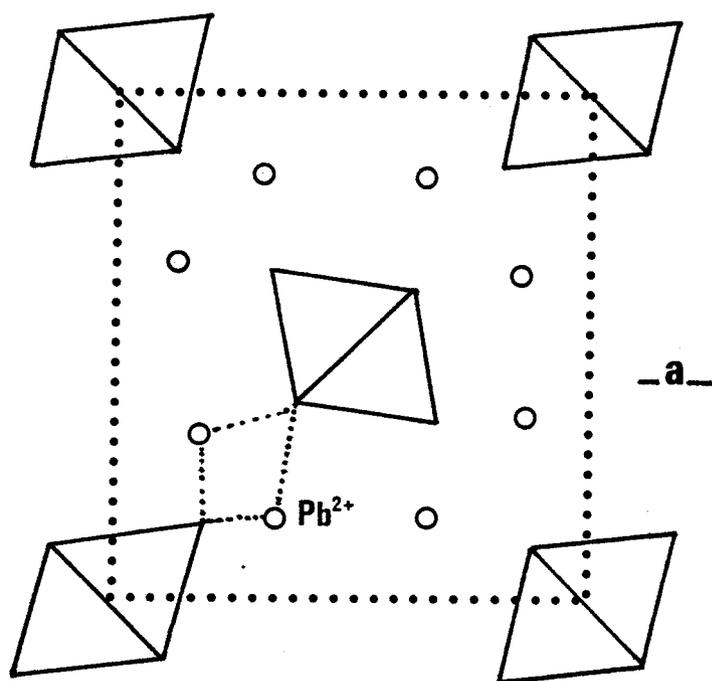


Figure 45.

La relation structurale entre Pb_3O_4 (a) et $PbO_2 \beta$ (b).

Dans le cas de Pb_2PtO_4 , le mécanisme est sans doute beaucoup plus complexe. Afin d'expliciter celui-ci, la connaissance de la structure cristalline de $PbPt_2O_{\approx 3,7}$ est indispensable. Nous avons effectué de nombreux essais de cristallisation qui se sont tous, malheureusement, révélés infructueux ; nous résumons rapidement ces différentes tentatives :

- $PbPt_2O_{\approx 3,7}$ se décompose avant fusion. La cristallisation à partir d'une phase liquide nécessite donc l'utilisation d'un fondant. Plusieurs compositions ont été testées ; le tableau XXIV rassemble ces compositions et les résultats de refroidissement lents opérés à 3°C/h.

Tableau XXIV

Essais de cristallisation de $PbPt_2O_{\approx 3,7}$

fondant	T(°C)	Résultats
0,55PbO-0,45PbF ₂	580	Pb_2PtO_4
0,34NaF-0,66PbF ₂	550	$PbPt_2O_{\approx 3,7}$ pulvérulent
0,40KF -0,60PbF ₂	560	$PbPt_2O_{\approx 3,7}$ pulvérulent
H ₃ BO ₃	660	PbB ₄ O ₇ + Pt
PbCl ₂	580	$PbPt_2O_{\approx 3,7}$ pulvérulent
0,50NaCl-0,50KCl	680	$PbPt_2O_{\approx 3,7}$ pulvérulent
	[en tube Pt scellé]	



- Synthèse sous pression : un mélange de 600mg d'oxyde de plomb et de platine en proportions PbO :2Pt est additionné du mélange $KClO_3-NaClO_3$, introduit dans un tube de platine. Quelques gouttes d'eau sont ajoutées puis le tube de platine est scellé. L'ensemble est porté à une pression voisine de 3000 bars à 700°C. Cette expérience conduit à la formation de $PbPt_2O_{\approx 3,7}$ sous forme pulvérulente accompagné de la phase pyrochlore $Pb_2Pt_2O_7$ et de platine métallique.

- Des essais de synthèse hydrothermale ont été réalisés au Laboratoire de Physicochimie des Matériaux de l'Université de Clermont-Ferrand. Dans une première étape, trois manipulations sont réalisées en milieu acide, basique et neutre dans des conditions expérimentales identiques (650°C, 1600 bars, maintien 24h) ; elles donnent les résultats suivants :

. milieu acide (HCl) en tube de platine : destruction de l'oxyde et formation de $PbCl_2$ et $\beta-PtO_2$

. milieu basique (NH_4OH) en tube d'argent : destruction de l'oxyde et formation de PbO (rouge) et Pt métal.

. milieu neutre (H_2O) en tube de platine : apparition de micro-cristaux.

Ce dernier résultat nous a encouragé à poursuivre ces essais en modifiant les conditions expérimentales. Deux nouvelles tentatives ont été réalisées :

. en milieu neutre, à 630°C, 1700 bars, maintien 3 jours ; des monocristaux en forme de plaquette hexagonale accompagnent la poudre $PbPt_2O_{\approx 3,7}$. L'examen par diffraction X de ces cristaux montre que les paramètres de cette maille valent $a=9,09\text{Å}$, $c=24,86\text{Å}$. Ils ne permettent pas d'expliquer le spectre de diffraction X de $PbPt_2O_{\approx 3,7}$. Il s'agit sans doute de monocristaux d'un autre oxyde voire hydroxyde de plomb et/ou de platine.

Enfin, il est connu que l'addition de sel alcalin dans le milieu de synthèse hydrothermale a souvent des résultats positifs ; un dernier essai est donc réalisé, dans les conditions précédentes, en ajoutant du fluorure de sodium. Malheureusement, aucune cristallisation n'a pu être observée.

- Cycles formation-décomposition : un échantillon de $PbPt_{2,7}O_{3,7}$ est soumis à plusieurs cycles de décomposition en PbO et Pt et de recombinaison par l'utilisation de cycles thermiques chauffe-refroidissement entre $650^{\circ}C$ et $750^{\circ}C$ opérés à $6^{\circ}C/h$. Une amorce de cristallisation est observée mais les cristaux restent beaucoup trop petits pour une étude par diffraction X.

VI. 1. 3. Caractéristiques cristallines

Le spectre de diffraction X, relevé à température ambiante, est caractérisé par une population de raies assez importante (figure 46). Les positions de ces raies sont relevées sur un diagramme étalonné et les valeurs corrigées sont introduites dans un programme de recherche automatique de maille.

L'indexation est d'abord tentée dans les systèmes les plus symétriques (cubique, quadratique,...) et, en cas d'échec, le système triclinique est finalement envisagé.

Seule la maille triclinique définie par les paramètres :

$$a = 5,545 \text{ \AA} ; b = 6,119 \text{ \AA} ; c = 6,850 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 61,34^{\circ} ; \quad \beta = 65,85^{\circ} ; \quad \gamma = 71,19^{\circ}$$

permet une indexation de l'ensemble des réflexions.

Ces paramètres sont introduits dans un processus d'affinement par moindres carrés qui donne les valeurs plus précises suivantes :

$$a = 5,554(1) \text{ \AA} ; b = 6,121(1) \text{ \AA} ; c = 6,859(1) \text{ \AA}$$

$$\alpha = 61,38(1)^{\circ} ; \quad \beta = 65,87(1)^{\circ} ; \quad \gamma = 71,21(1)^{\circ}$$

Le tableau XXV rassemble les valeurs des distances interréticulaires observées et calculées ainsi que les indices correspondants ; l'accord paraît très bon, cependant ce résultat doit être considéré avec prudence ; en effet, l'indexation d'un spectre de poudre dans le système triclinique est toujours hasardeuse en dépit des paramètres de maille relativement faibles.

La masse volumique expérimentale est $12,4\text{g/cm}^3$; la masse volumique calculée en supposant deux motifs $\text{PbPt}_2\text{O} \approx 3,7$ par maille est de $11,8\text{g/cm}^3$; l'accord est peu satisfaisant, toutefois il faut tenir compte, d'une part du fait que la présence d'une impureté de platine ($\rho = 21,5\text{g/cm}^3$), même en faible quantité, influe sur la masse volumique mesurée et, d'autre part, que pour des valeurs aussi élevées les déterminations sont peu précises.

Tableau XXV

Diagramme de poudre de $\text{PbPt}_{2,3,7}\text{O}_{3,7}$ à température ambiante

h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$	h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
0	0	1	5,7239	5,7319	2	2	1	2,2992	2,2995
0	1	0	5,3006	5,3058	2	0	2	2,2591	2,2586
1	0	0	5,0009	5,0053	1	2	3	2,1832	2,1846
1	1	1	4,6501	4,6515	0	1	-2		2,1814
1	0	1	4,5234	4,5171	0	1	3	2,0849	2,0845
1	-1	0	3,3853	3,3843	1	0	3	2,0009	2,0007
1	1	2	3,3386	3,3380	0	2	3	1,9709	1,9710
1	0	-1	3,2962	3,3024	1	-2	-2	1,9450	1,9446
0	1	-1		3,2899	1	-2	1	1,9325	1,9327
0	1	2	3,0945	3,0950	0	3	1	1,9227	1,9216
1	-1	-1	2,9790	2,9793	2	1	-1		1,9210
1	2	1	2,9554	2,9556	0	0	3	1,9103	1,9106
1	0	2	2,8960	2,8991	0	3	2	1,8804	1,8804
0	2	1		2,8910	1	3	3	1,8382	1,8382
0	0	2	2,8595	2,8659	2	-1	2	1,8010	1,8013
1	-1	1		2,8532	2	3	3	1,7792	1,7788
1	2	2	2,7565	2,7569	2	3	1		1,7774
1	1	-1	2,6530	2,6558	0	3	0	1,7688	1,7686
0	2	0		2,6530	1	3	0	1,7570	1,7569
2	0	1	2,6051	2,6046	3	0	1	1,7521	1,7524
2	1	2	2,5404	2,5405	2	-2	0	1,6921	1,6921
0	2	2	2,5136	2,5151					
1	2	0		2,5138					
2	0	0	2,5017	2,5026					
2	1	0	2,4169	2,4152					
2	2	2	2,3254	2,3257					



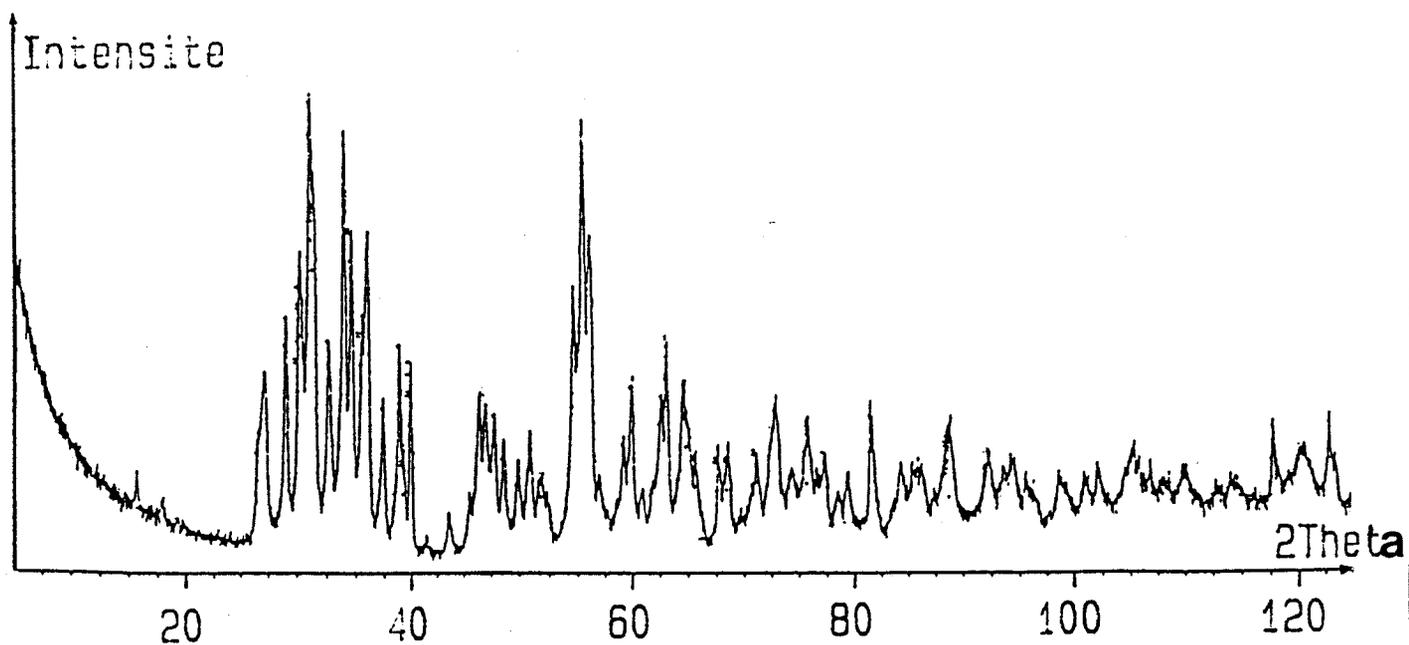


Figure 46.

Spectre de diffraction X de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$

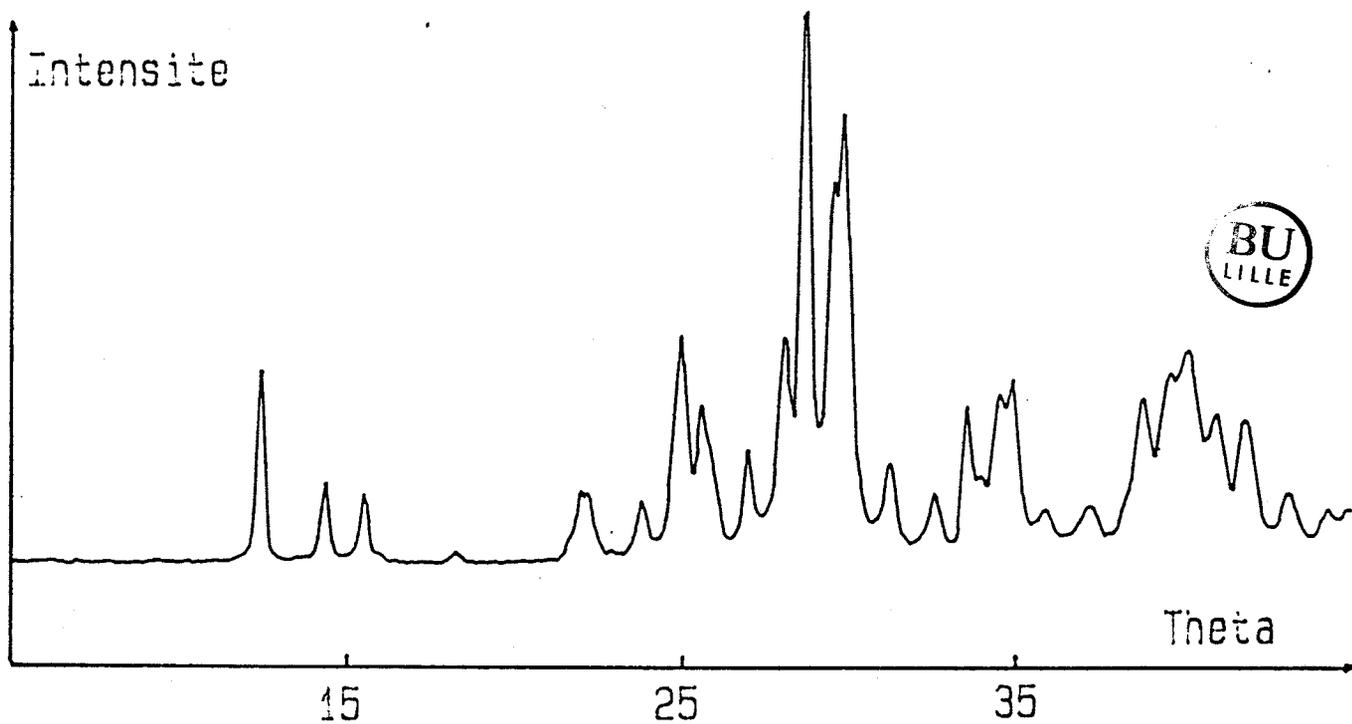


Figure 47.

Spectre de diffraction des neutrons de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$

La maille obtenue par diffraction X pourrait être une sous-maille ne reflétant que la position des atomes "lourds" (Pb et Pt). Une multiplication de la maille due aux atomes d'oxygène aurait pu nous échapper, ceux-ci ayant un facteur de diffusion atomique, pour les rayons X, très faible par rapport à celui du plomb et du platine.

Par contre, les longueurs de diffusion des trois éléments sont relativement proches pour les neutrons (Tableau XXVI).

Tableau XXVI

Longueurs de diffusion

élément	Z	$b(\times 10^{12} \text{ cm})$
Pb	82	0,95
Pt	78	0,94
O	8	0,58

Nous avons donc réalisé un spectre de diffraction de neutrons de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$ (fig. 47). Il a été effectué sur le diffractomètre D1B à une température de 168K à l'Institut Laue-Langevin à Grenoble. La longueur d'onde utilisée est de $2,518\text{\AA}$.

Toutes les réflexions observées peuvent être indexées à l'aide des paramètres de maille déterminés par diffraction X.

L'affinement de ces paramètres en utilisant les angles θ relevés sur le spectre de diffraction neutronique donne des résultats très proches des précédents :

$$a = 5,556(5)\text{\AA} ; b = 6,118(5)\text{\AA} ; c = 6,850(5)\text{\AA}$$

$$\alpha = 61,45(3)^\circ ; \beta = 65,79(4)^\circ ; \gamma = 71,22(4)^\circ$$

Tableau XXVII.

Spectre de diffraction des neutrons de $\text{PbPtO}_{3,7}$

h	k	l	θ_{obs}^*	θ_{calc}	h	k	l	θ_{obs}	θ_{calc}
0	0	1	12,48	12,71	2	2	2	32,60	32,78
1	0	0	14,37	14,57	1	1	3	33,60	33,74
1	1	1	15,50	15,71	2	0	2		33,85
1	1	0	18,31	18,51	1	-1	-2	34,02	34,23
1	1	2	22,09**	22,18	1	-2	-1	34,56	34,74
1	0	-1		22,44	1	0	-2		34,75
0	1	-1		22,50	1	-2	0		34,81
0	1	2	23,82	24,06	1	2	3	35,02	35,25
1	2	1	24,98	25,22	0	1	-2		35,27
0	2	1	25,66	25,83	2	-1	0	35,89	36,09
1	2	2	27,03	27,20	1	-1	2		36,10
2	1	1		27,30	27,30	2	-1	1	37,40
1	1	-1	28,15	28,32	2	0	-1	37,21	37,45
0	2	0		28,32	1	0	3	38,79	39,02
2	0	1	28,75	28,89	1	2	-1	40,03	40,22
2	1	2	29,61	29,70	0	0	3	41,11	41,29
1	2	0		30,06	0	3	2	41,88	42,08
2	0	0	29,99	30,21	1	3	3	43,08	43,30
2	1	0	31,25	31,43					

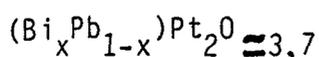
* Le décalage d'origine du compteur a été affiné à une valeur de $0,20(2)^\circ$.

** Ces raies très larges n'ont pas été utilisées pour l'affinement.



Enfin, signalons qu'un test de génération de second harmonique s'est révélé négatif indiquant que la structure est vraisemblablement centrosymétrique.

IV.1.4 : Substitution du plomb par le bismuth :



La présence dans $\text{PbPt}_2\text{O}_{\approx 3,7}$ de platine à un degré d'oxydation non-entier permet d'envisager de faire varier celui-ci par la substitution du plomb par un cation monovalent ou trivalent possédant un doublet non liant et un "rayon ionique" voisin de celui du plomb : nous avons évidemment utilisé à cette fin le bismuth.

Une solution solide est obtenue pour $0 \leq x \leq 0,30$. Au delà de cette valeur, la substitution n'est plus possible : les raies de $(\text{Bi}_{1,48}\text{Pb}_{0,48})\text{PtO}_4$ accompagnent celles de la solution solide limite $x = 0,3$. L'évolution des paramètres en fonction de la composition n'est pas très importante (tableau XXVIII) ; cependant le volume de la maille semble diminuer régulièrement.

Tableau XXVIII

Paramètres de maille des phases $(\text{Bi}_x\text{Pb}_{1-x})\text{Pt}_2\text{O}_{\approx 3,7}$

x	0	0,1	0,2	0,3
a(Å)	5,554(1)	5,556(1)	5,558(2)	5,550(2)
b(Å)	6,121(1)	6,120(2)	6,119(2)	6,116(2)
c(Å)	6,859(1)	6,855(1)	6,851(2)	6,848(2)
α (°)	61,38(1)	61,32(3)	61,30(3)	61,23(4)
β (°)	65,87(1)	65,84(2)	65,77(3)	65,82(4)
γ (°)	71,21(1)	71,13(2)	71,13(3)	71,10(4)
V(Å ³)	184,3	184,2	184,0	183,5

Des analyses thermiques "différentielles" et "gravimétriques" ont été réalisées sur un échantillon de la composition limite $x = 0,30$.

La figure 48 montre la décomposition de la phase telle qu'elle est observée par A.T.D., la température de décomposition est pratiquement la même (750°C) et le spectre de diffraction X du produit de décomposition montre qu'il s'agit du mélange de Bi_2O_3 , PbO et de platine métal.

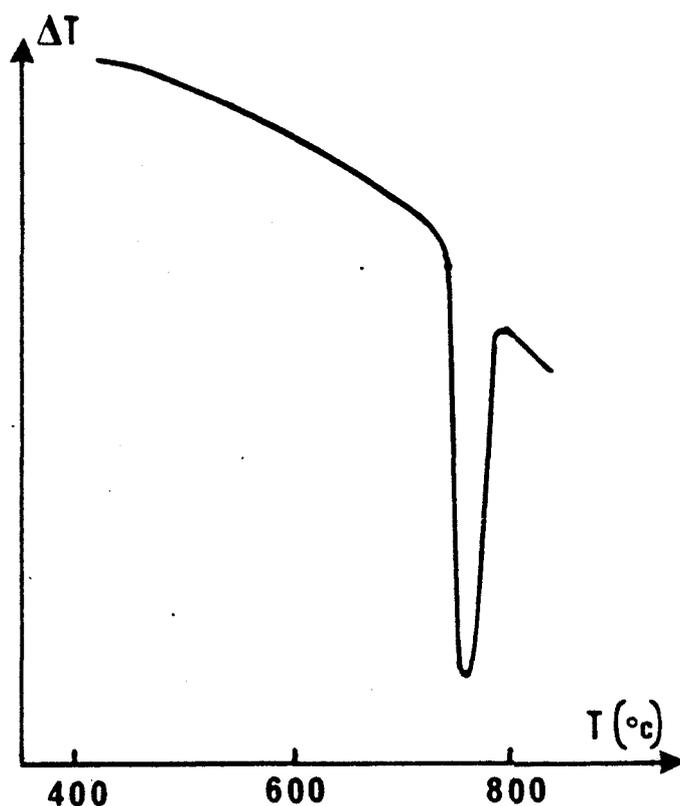


Figure 48.

Analyse thermique différentielle de $(\text{Bi}_{0,3}\text{Pb}_{0,7})\text{Pt}_2\text{O}_{3,7}$

Les pertes de masse (6,4%) mesurées par analyse thermogravimétrique sous air (figure 49a) et 8,7% sous courant d'hydrogène (figure 49b) montrent que le nombre d'atomes d'oxygène par unité formulaire reste proche de 3,7.

Au vu de ces résultats, l'existence d'une solution solide est probable mais ne peut être affirmée avec certitude.

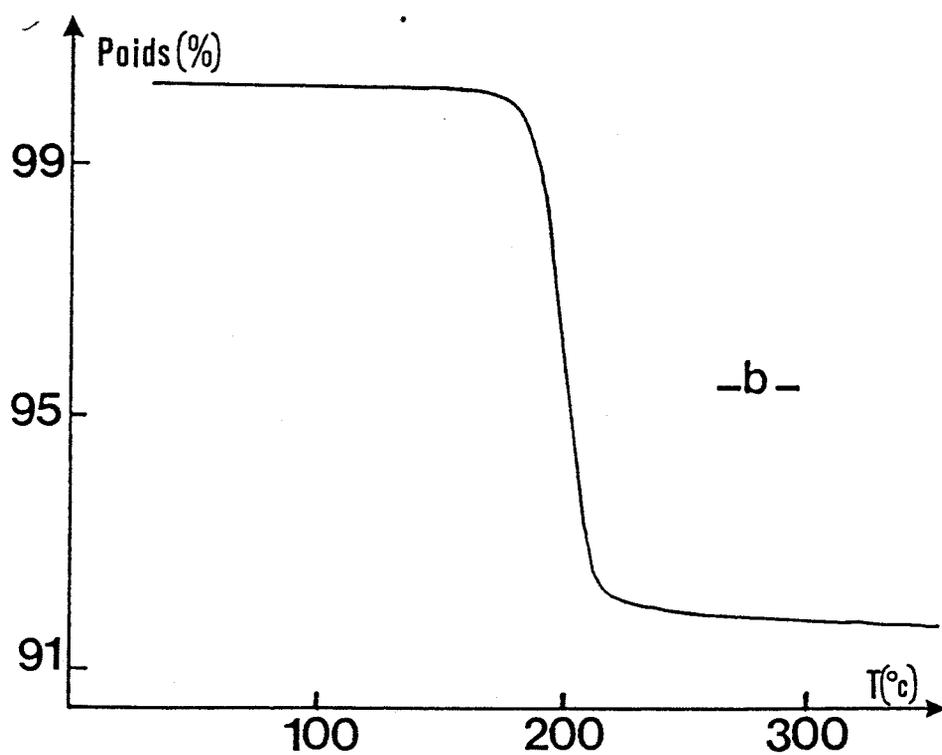
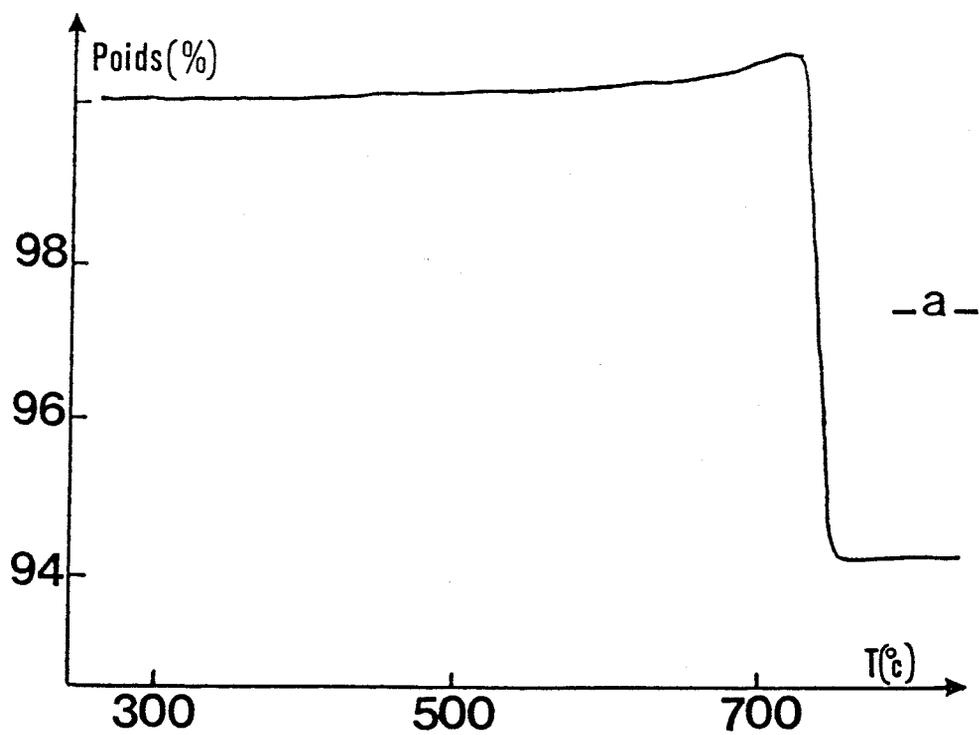


Figure 49.

Analyse thermogravimétrique pour $(\text{Pb}_{0.3}\text{Pb}_{0.7})\text{Pt}_{2}\text{O}_{3.7}$

a - à l'air

b - sous hydrogène

IV. 2. Conductivité électrique

La présence de platine à un degré d'oxydation non entier dans $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$ fait de ce matériau un candidat à une conductivité électronique.

Nous avons mesuré la conductivité de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$ entre -100 et 450°C : la figure 50 montre que la conductivité est très élevée (de l'ordre de $550 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 20°C) et diminue légèrement avec la température.

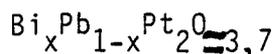
$\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$ est donc un excellent conducteur de type métallique.

Il est remarquable de constater que la conductivité décroît brusquement lorsque le plomb est substitué par le bismuth (fig.50) ; la conductivité passe de 550 à $20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (tableau XXIX).

x	σ (20°C)($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0,0	550
0,1	260
0,2	126
0,3	20

Tableau XXIX

Conductivité des phases



à température ambiante

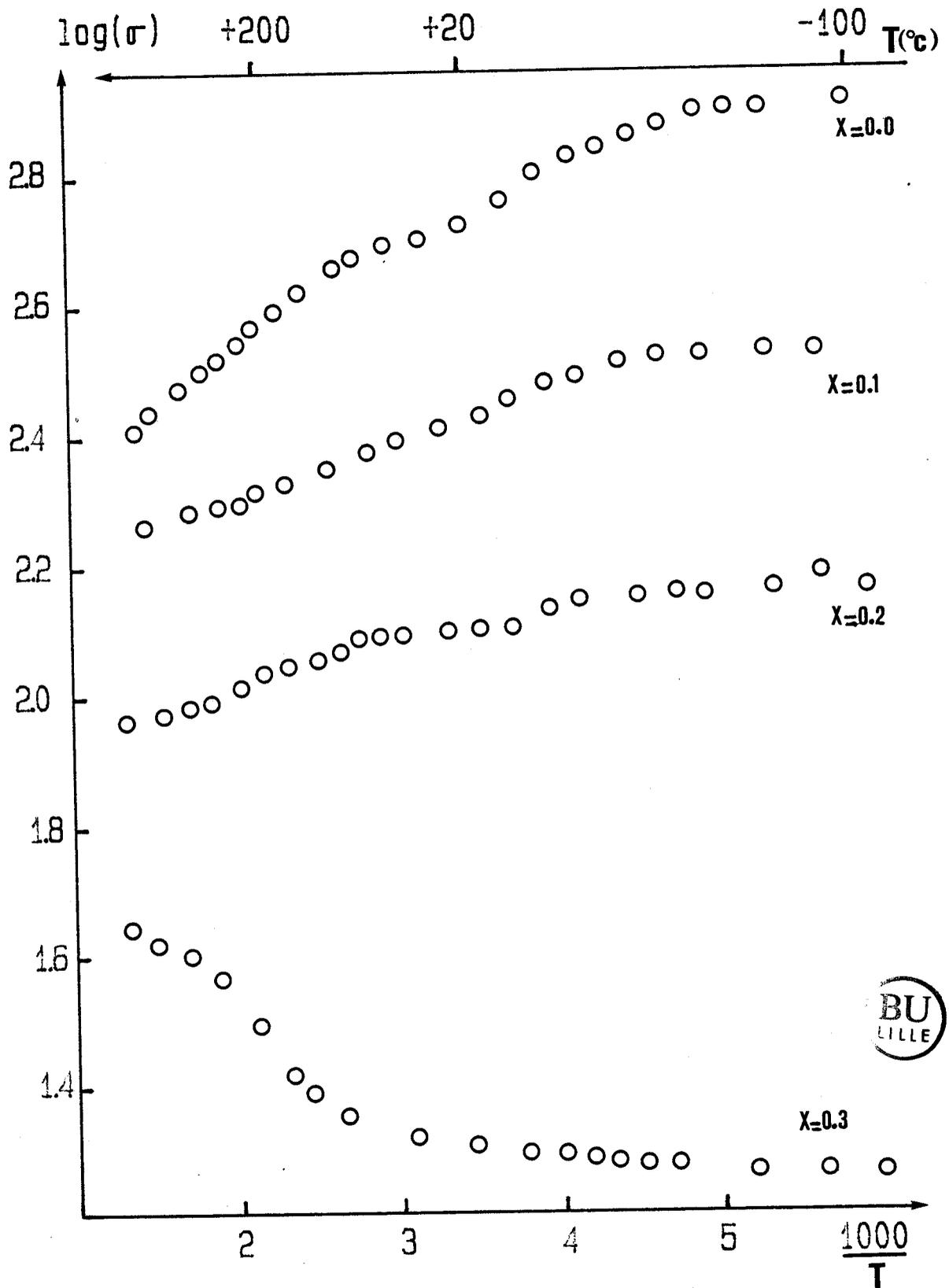


Figure 50.

Evolution de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$
 pour $(\text{Bi}_x^{\text{III}} \text{Pb}_{1-x}^{\text{II}}) (\text{Pt}_{2,7-x/2})_{0=3,7}$

Pour les taux de substitution $x=0,1$ et $x=0,2$ la conductivité reste de type métallique ; pour $x=0,3$ elle évolue vers une semi-conductivité qui pourrait toutefois être due aux joints de grains.

Afin de moduler les propriétés électriques, d'autres substitutions ont été tentées, notamment la substitution partielle du platine par le ruthénium, le cuivre ou le nickel ; elles ont toutes échoué.

La formule et les propriétés de conductivité semblent indiquer qu'une partie au moins du platine est en coordination plan carré. En l'absence de détermination structurale, nous avons envisagé de vérifier cette hypothèse par spectroscopie des photoélectrons.

IV. 3. Spectroscopie des photoélectrons

La spectroscopie de photoémission des rayons X (ESCA) est une technique qui permet d'atteindre le degré d'oxydation de la plupart des éléments à l'intérieur d'un composé. Dans le cas du platine les électrons 4f donnent une indication très sensible du fait de la faible largeur des pics et de leur intensité relativement importante.

Nous avons donc utilisé cette technique pour essayer de déterminer le degré d'oxydation du platine dans $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$. Nous disposons dans la littérature de quelques valeurs de l'énergie de liaison des électrons 4f du platine que nous rappellerons brièvement. Afin de compléter les données, nous avons également étudié par spectroscopie ESCA les oxydes $\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$ et Pb_2PtO_4 .

Préalablement, nous donnons les résultats de la spectroscopie des autres éléments (Bi,Pb,O) et formulons quelques remarques sur le rapport Pb/Pt obtenu par cette technique.

IV. 3. 1. Spectroscopie des électrons 4f du bismuth

Le spectre de photoémission pour le bismuth dans $\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$ est représenté sur la figure 51. Il ne semble pas indiquer la présence de deux degrés d'oxydation différents du bismuth. Les intensités des pics correspondants aux niveaux 4f_{5/2} -4f_{7/2} sont dans le rapport attendu d'environ 3:4 ; la séparation des deux composantes est de 5,3eV. Les valeurs des énergies de liaison sont conformes à celles généralement observées pour le bismuth au degré d'oxydation +3. Citons, à titre d'exemple, les valeurs relevées pour Bi_2O_3 : 164,9 et 159,5eV (57). Cependant, il est difficile d'affirmer l'absence de bismuth à un degré d'oxydation supérieur à 3; en effet, si des valeurs d'énergie de liaison différentes (167 et

161,5eV) ont été relevées pour KBiO_3 (58), des valeurs correspondantes au degré 3 sont mesurées dans NaBiO_3 (57); dans ce dernier cas, le Bi^{5+} est vraisemblablement instable dans les conditions d'analyse ESCA et se réduit progressivement, tout au moins en surface, à l'état de Bi^{3+} .

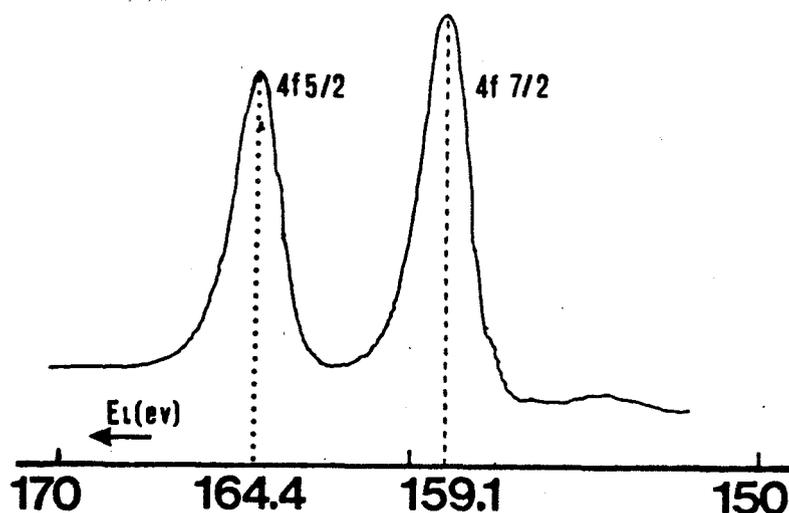


Figure 51.

Spectre de Bi dans $\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$

IV. 3. 2. Spectroscopie des électrons 4f du plomb

Les spectres des trois composés sont très proches et ne mettent pas en évidence la présence de deux degrés d'oxydation du plomb. Les valeurs des énergies de liaison des niveau 4f7/2 sont voisines de celles observées pour les oxydes de plomb PbO et PbO_2 (59) et ne permettent donc pas de préciser le degré d'oxydation. Vu les conditions de synthèse il est donc vraisemblable que, dans les trois composés, le plomb est présent uniquement au degré +2.

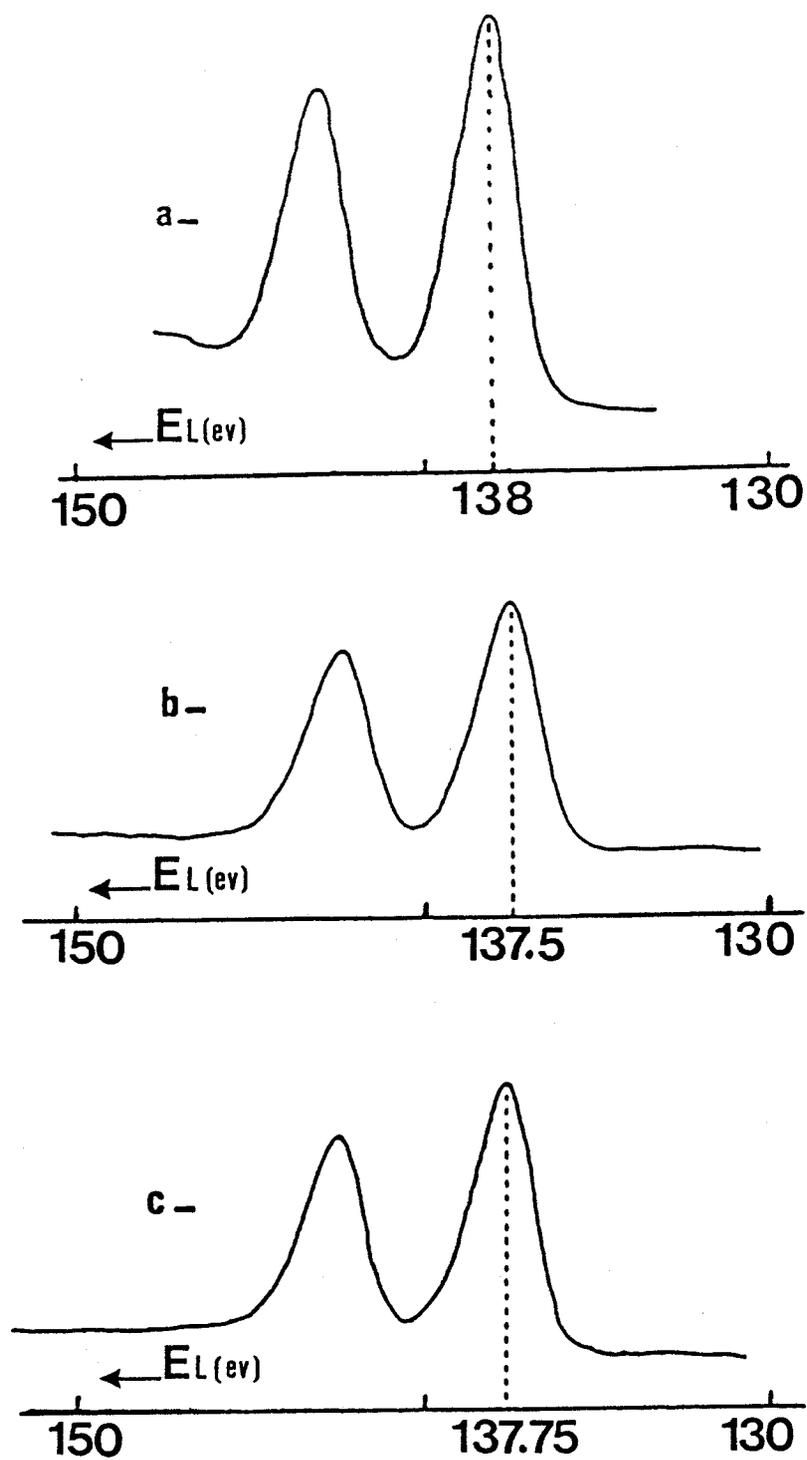
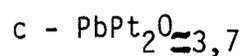
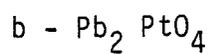
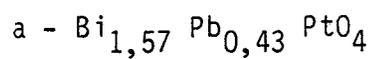


Figure 52.

Spectre de photoémission du plomb dans



IV. 3. 3. Spectroscopie des électrons 1s de l'oxygène

Pour $\text{Bi}_{1,53} \text{Pb}_{0,47} \text{PtO}_4$ et Pb_2PtO_4 le spectre est formé de deux composantes (fig.53) dont les énergies de liaison correspon-

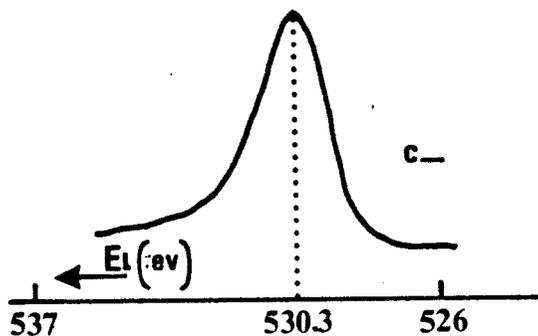
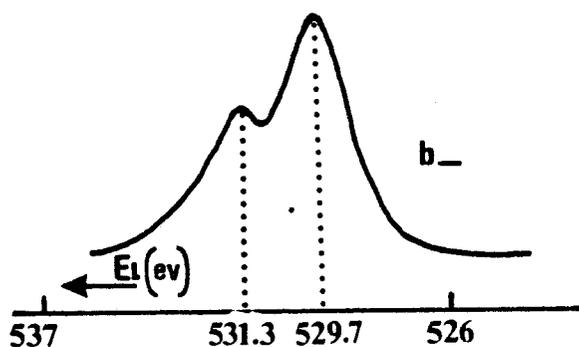
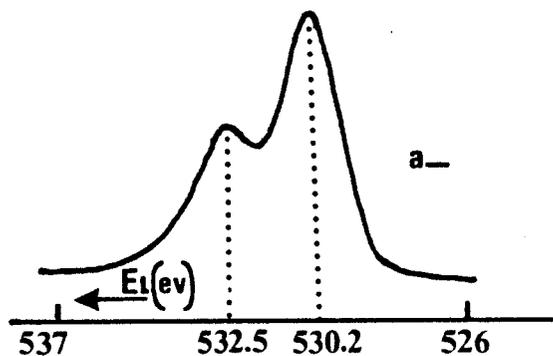
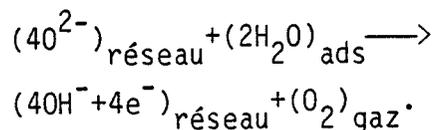


Figure 53.

dent à des ions O^- (530,2eV) et à des molécules d'eau adsorbées ou des ions OH^- (532,5eV) pouvant provenir d'une oxydation de l'eau adsorbée par les ions O^- du réseau:



Dans le cas de PbPt_2O_7 seul le pic correspondant aux ions O^- est observé à 530,3 eV.



Spectroscopie des électrons

1s de l'oxygène dans :

- a - $\text{Bi}_{1,53} \text{Pb}_{0,47} \text{PtO}_4$
- b - Pb_2PtO_4
- c - PbPt_2O_7

IV. 3. 4. Le rapport Pb/Pt

Le rapport des aires des pics des niveaux 4f7/2 du plomb et du platine donne une indication de la composition des matériaux. Le tableau XXIX rassemble les valeurs des rapports Pb/Pt obtenus.

Tableau XXIX

Le rapport Pb/Pt

	$(Pb/Pt)_{th}$	$(Pb/Pt)_{exp}$
$Bi_{1,53}Pb_{0,47}PtO_4$	0,47	0,9
Pb_2PtO_4	2	4,6
$PbPt_2O_{\approx 3,7}$	0,5	1,07 ^a 0,98 ^b 0,89 ^c 0,53 ^d

$PbPt_2O_{\approx 3,7}$ obtenu par réaction à l'état solide durant :
30h (a), 48h (b), 1 semaine (c) et par attaque acide (d).

Ces résultats nécessitent quelques remarques. Le rapport déterminé par ESCA est pour les trois composés, environ deux fois plus élevé que le rapport théorique. Cependant, il faut rappeler que l'ESCA est une technique de surface qui n'examine qu'une couche de quelques Å d'épaisseur, l'analyse ne reflète pas toujours la composition de la masse du matériau. De tels résultats sont souvent obtenus, citons à titre d'exemple l'analyse des bronzes $M_xPt_3O_4(60)$ qui donne des rapports M/Pt compris entre 0,28 et 2,6 fois la valeur théorique.

L'enrichissement en plomb à la surface pourrait être expliqué par une réaction incomplète : le grain de platine métallique est en effet attaqué par PbO, la couche de PbO superficielle limiterait l'oxydation du platine par l'atmosphère ambiante et diminuerait la vitesse de réaction.

Cette hypothèse est corroborée par une étude sur $PbPt_2O_{3,7}$ en fonction du temps de réaction : le rapport Pb/Pt diminue en fonction de celui-ci. De plus, une analyse réalisée sur un échantillon préparé par attaque acide donne un résultat proche de la valeur théorique de 0,5.

Bien que l'ESCA soit une technique de surface les résultats déduits des énergies de liaison des électrons de platine donnent des indications précieuses sur le degré d'oxydation et l'environnement de celui-ci.

IV. 3. 5. Spectroscopie des électrons 4f du platine

Pour un degré d'oxydation donné, le spectre ESCA du platine se compose d'un doublet avec une séparation de 3,3eV des deux composantes dues à l'interaction spin-orbite.

Le tableau XXX rassemble quelques valeurs d'énergie de liaisons relevées dans la littérature. Ces valeurs nécessitent un certain nombre de remarques :

- pour les oxydes où le platine est à un degré d'oxydation entier (0 dans Pt métal, +1 dans $CoPtO_2$ où le platine est en environnement linéaire, +2 dans PtO où la coordination est plan-carré et +4 dans PtO_2 où la coordination du platine est octaédrique), l'évolution de l'énergie de liaison Pt4f_{7/2} est régulière : quatre valeurs croissantes sont obtenues : 71,2 ; 71,9 ; 72,4 ; 74,2.

- dans les oxydes où le platine est à un degré moyen non-entier ($+2 < d < +4$) ; deux cas se présentent :

* le spectre présente un seul doublet dont les composantes 4f5/2 et 4f7/2 correspondent aux énergies de liaisons obtenues pour PtO ; pour ces composés le platine est exclusivement en coordination plan-carré, même dans le cas de CaPt_2O_4 où le degré d'oxydation moyen du platine est +3.

* le spectre est la superposition de deux doublets qui correspondent aux énergies de liaisons observées pour PtO et PtO₂ ; c'est le cas de $\text{Cd}_{0,3}\text{Pt}^{2+}\text{Pt}_2^{4+}\text{O}_6$ dans lequel le platine +2 est en coordination plan-carré alors que le platine +4 est en coordination octaédrique.

Tableau XXX. Energies de liaison des niveaux 4f pour le platine dans différents oxydes

Composé	Pt 4f5/2	Pt 4f7/2
Pt métal	74,5	71,2 ^a 71,3 ^b
$\text{Co}^{\text{III}}\text{Pt}^{\text{I}}\text{O}_2^{\text{c}}$	75,2	71,9
$\text{Pt}^{\text{II}}\text{O}^{\text{b}}$		72,4
NaPt_3O_4	75,6	72,2 ^c 72,1 ^d
$\text{Cd}_{0,3}\text{Pt}_3\text{O}_4^{\text{c}}$	75,5	72,2
$\text{CaPt}_2\text{O}_4^{\text{c}}$	75,5	72,2
$\beta\text{-PtO}_2$		74,2 ^b 74,4 ^c
$\text{Cd}_{0,3}\text{Pt}^{2+}\text{Pt}_2^{4+}\text{O}_6^{\text{c}}$	77,5	74,2
	75,4	72,2

a, b, c, d : données bibliographiques de 60 à 63 respectivement.



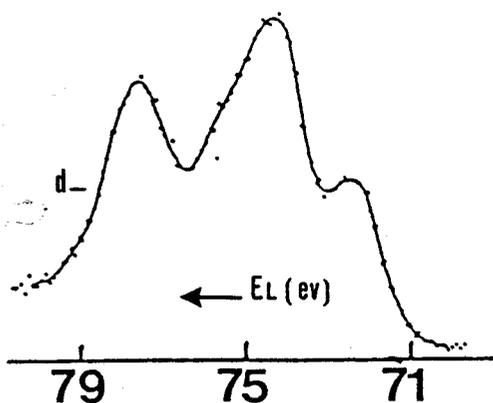
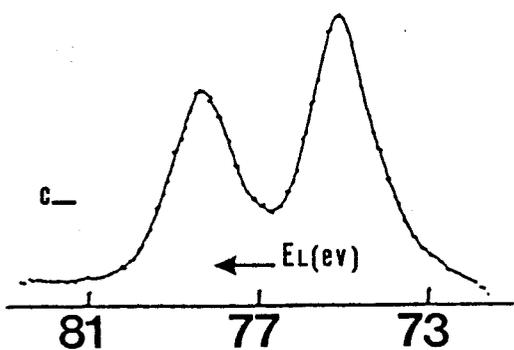
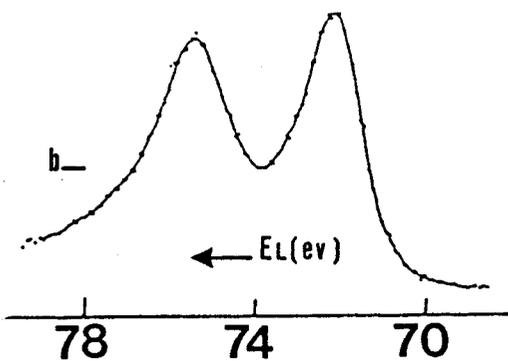
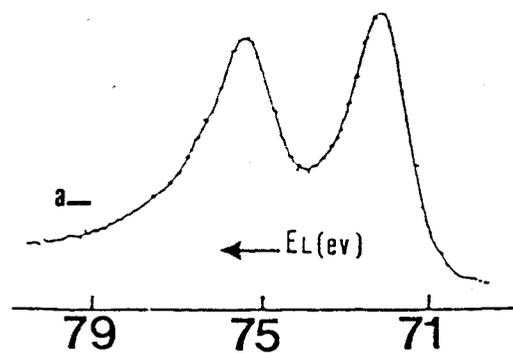


Figure 54.

Spectres ESCA des niveaux 4f
 du platine dans NaPt_3O_4 (a),
 CaPt_2O_4 (b), $\beta\text{-PtO}_2$ (c) et $\text{Cd}_{0,3}\text{Pt}_3\text{O}_6$ (d).

Il semble donc, à l'examen de ces résultats, que les spectres ESCA du platine reflètent surtout la coordination de ce dernier.

Nous donnons les spectres des niveaux Pt 4f des composés NaPt_3O_4 , CaPt_2O_4 , $\beta\text{-PtO}_2$ et $\text{Cd}_{0,3}\text{Pt}_3\text{O}_6$ (fig.54) reproduits d'après l'article de D. CAHEN, J.A. IBERS et J.B. WAGNER (63).

La figure 55 reproduit les spectres Pt 4f de

$\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$,
 Pb_2PtO_4 et $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$.

Le tableau XXXI rassemble les énergies de liaison de Pt 4f $_{7/2}$.



Tableau XXXI

Energies de liaison des niveaux Pt 4f7/2

Composé	EI (eV)
$\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$	73,1
Pb_2PtO_4	73,9
$\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$	72,85
	74,15

Pour les deux premiers composés les résultats de spectroscopie de photo-électrons correspondent aux environnements déterminés sans ambiguïté par la diffraction X : plan-carré dans $\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$, octaédrique dans Pb_2PtO_4 .

Le spectre de $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$ est la superposition de deux doublets 4f5/2-4f7/2 correspondant vraisemblablement à la présence de platine à un degré +2 (ou partiellement oxydé) en coordination plan-carré et à un degré d'oxydation +4 en coordination octaédrique.

Ce résultat est en bon accord avec la conductivité élevée présentée par ce matériau.

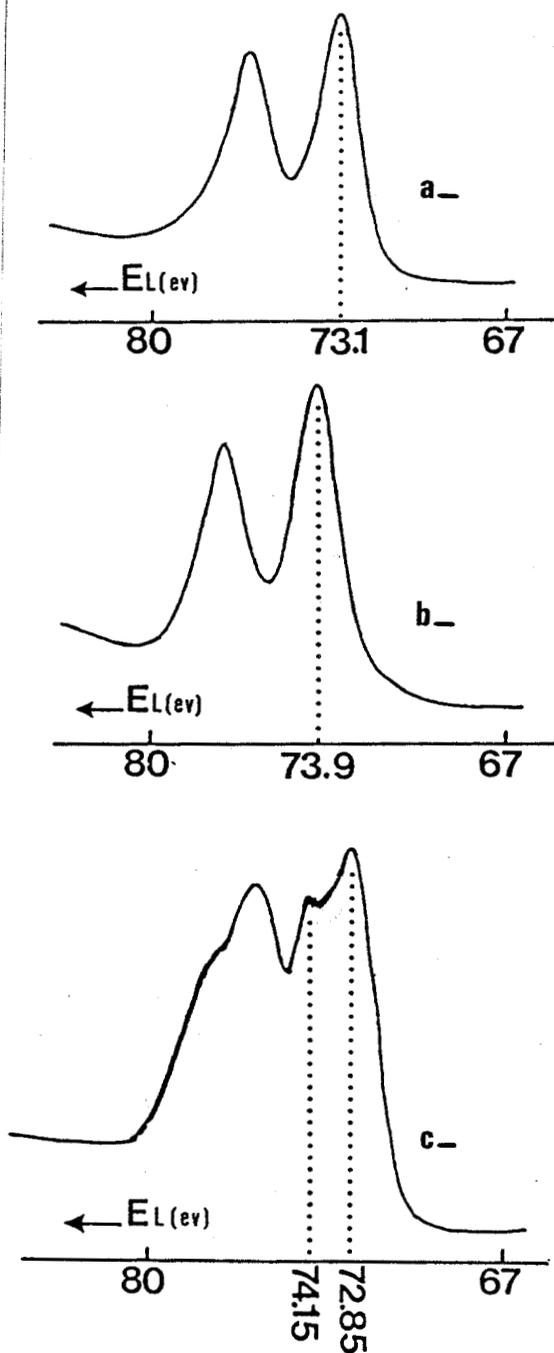


Figure 55.

Spectres ESCA des niveaux 4f du platine dans :

a- $\text{Bi}_{1,57}\text{Pb}_{0,43}\text{PtO}_4$

b- Pb_2PtO_4 , c- $\text{PbPt}_2\text{O}_{3,7}$.

CONCLUSION

Les oxydes de platine présentent une grande variété de propriétés électriques allant des conducteurs métalliques dans les structures à empilements de plans-carrés PtO_4 multidimensionnels aux isolants notamment dans les composés du platine au degré d'oxydation +4 en passant par les semi-conducteurs dans les structures à empilements de plans-carrés PtO_4 monodimensionnels. Le présent travail apporte une contribution à chacune de ces classes de conducteurs.

Dans le premier chapitre, les différentes techniques expérimentales et théories utilisées, dans ce travail, ont été rapidement présentées.

Dans le second chapitre sont décrits des semi-conducteurs à empilements de plans-carrés PtO_4 de formule $Bi_{2-x}Pb_xPtO_4$. Le domaine d'existence de ces phases a été précisé : $0,33 \leq x \leq 0,52$. La conductivité, relativement importante ($\sigma \approx 10(\Omega cm)^{-1}$), évolue peu avec x . Un matériau de même type a été obtenu avec le palladium; dans ce cas, le domaine d'existence est limité par $0 \leq x \leq 0,09$; la conductivité est beaucoup plus faible mais augmente rapidement linéairement en fonction du degré d'oxydation moyen du métal de transition.

Dans chacune de ces séries, le platine et le palladium ont pu être substitués partiellement par le cuivre. Cette substitution s'accompagne d'une diminution significative de la conductivité. Par adéquation entre, d'une part le rapport Bi/Pb et, d'autre part, le taux de remplacement du métal de transition (Pt ou Pd) par le cuivre, nous sommes alors capable de fabriquer un matériau de conductivité donnée inférieure à $10(\Omega cm)^{-1}$ à température ambiante.

L'évolution des paramètres de maille et des conductivités nous a permis d'émettre quelques hypothèses sur le schéma théorique de la conductivité de ces matériaux:

- semi-conductivité par bandes dans le cas des phases $Bi_{2-x}Pb_xPtO_4$

- semi-conductivité par sauts (hopping) dans le cas des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PdO}_4$.

Il ne s'agit là que d'hypothèses qui rendent compte des phénomènes observés. Il faut cependant, dans ce domaine, rester très prudent; mis à part quelques cas relativement simples, l'interprétation des propriétés de conductivité dans les oxydes mixtes contenant un métal de transition est souvent très délicate et sujette à de nombreuses discussions. Les théories élaborées, aussi sophistiquées soient-elles, s'appliquent rarement in extenso à toute nouvelle classe de matériaux. De nombreux efforts doivent être encore réalisés dans cette voie.

Dans un troisième chapitre, nous relatons la synthèse d'un nouvel oxyde Pb_2PtO_4 . Comme c'est le cas, notamment avec les oxydes alcalins et alcalino-terreux, l'oxyde de plomb chauffé en nacelle de platine réagit avec celui-ci pour former un nouvel oxyde. Nous avons pu l'obtenir sous forme de monocristaux. L'étude par diffraction X de l'un d'eux a révélé une structure constituée de chaînes monodimensionnelles bâties sur des octaèdres PtO_6 reliés par des arêtes du type de celles rencontrées dans la structure rutile. Dans Pb_2PtO_4 , les chaînes $(\text{PtO}_4)_\infty$ sont reliés par les ions Pb^{2+} ; à cet égard, la structure de Pb_2PtO_4 est très proche de celle de Pb_3O_4 ($\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$). Comme le laissait prévoir le degré d'oxydation du platine et la structure, Pb_2PtO_4 est isolant.

Par attaque acide, Pb_2PtO_4 conduit à une phase dont la formule est proche de $\text{PbPt}_2\text{O} \approx 3,7$. Elle peut également être préparée par réaction à l'état solide entre PbO et Pt métal. En dépit de nombreuses tentatives, il ne nous a pas été possible de préparer des

monocristaux de ce composé. Toutefois, la composition en oxygène et la spectroscopie des photoélectrons (ESCA) indiquent que le platine est vraisemblablement présent à deux degrés d'oxydation différents. Ce résultat est corroboré par la valeur élevée de la conductivité qui est de type métallique. Il est bien évident que nos efforts doivent se poursuivre pour obtenir des monocristaux dont l'étude structurale permettrait de préciser la coordination des atomes de platine et le type d'enchaînement adopté par les polyèdres oxygénés qui déterminent, dans ce type de matériau, les propriétés électriques.

BIBLIOGRAPHIE

1. THOMAS T.W. et UNDERHILL A.E., Chem. Soc. Rev., 1,99 (1972).
2. UNDERHILL A.E., WATKINS D.M., WILLIAMS J.M. et CARNEIRO K.,
Extended linear chains Compounds, Ed. J.S. MILLER,
Plenum Press, New York and London, Vol.1, 119-156, (1982).
3. SCHWARTZ K.B. et PREWITT C.T. , J. Phys. Chem. Solids, 45(1), 1
(1984).
4. BOIVIN J.C., CONFLANT P. et THOMAS D., Mat. Res. Bull., 11, 1503
(1976).
5. BOIVIN J.C., TREHOUX J. et THOMAS D., Bull. Soc. Fr. Miner.
Cristallogr., 99, 193 (1976).
6. BOIVIN J.C, CONFLANT P. et THOMAS D., C.R. Acad. Sc. Paris, 282,
749 (1976).
7. CONFLANT P., BOIVIN J.C. et THOMAS D., Rev. Chim. Min., 14, 249
(1977).
8. SLEIGHT A.W., Mater. Res. Bull. 9, 1177 (1974).
9. ABRAHAM F., THOMAS D. et NOWOGROCKI G., Bull. Soc. Fr. Miner.
Cristallogr., 98, 25 (1975).
10. LAZAREV V.B. et SHAPLYGIN I.S., Russ. J. Inorg. Chem., 23, 163
(1978).
11. SLEIGHT A.W., Mat. Res. Bull., 6, 775 (1971).
12. LAPLUME J., L'onde électrique, 335, 113 (1955).
13. VILLENEUVE G., BORDET A., CASALOT A., POUGET J.P.,LAUNOIS H. et
LEDERER P., J. Phys. Chem. Solids, 33, 1953, (1972).
14. BARKER W.W., J. Appl. Cryst., 5, 433 (1972).
15. ALCOCK W., Acta Cryst., 25, 518 (1969).
16. DE MEULENAER J. et TOMPA H., Acta Cryst. 19, 1014 (1965).

17. International Tables for X-ray Crystallography (1974), Vol.IV, Birmingham, Kynoch Press.
18. PREWITT C.T., SFLS-5, Report ORNL-TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA, (1966).
19. BOIVIN J.C., Thèse de Doctorat Es Sciences, Lille, (1975).
20. BOIVIN J.C., THOMAS D. et TRIDOT G., C.R. Acad. Sci. 2766, 1105 (1973).
21. BOUCHARD R.J. et GILLSON J.L., Mat. Res. Bull. 6, 669 (1971).
22. SHAPLYGIN I.S., KAKHAN B.G. et LAZAREV V.B., Russ. J. of Inorg. Chem. 24(6), 820 (1979).
23. REIS A.H., PETERSON S.W., WASHECHEK D.M. et MILLER J.S., J. Am. Chem. Soc. 98, 234 (1976).
24. MILLER J.S. et EPSTEIN A., Prog. Inorg. Chem. 20, 1 (1976).
25. FRITZSCHE H., Solid State Comm. 9, 1813 (1971).
26. SHANNON R.D., Acta Crystallogr. A32, 751 (1976).
27. SCHWARTZ K.B. et PARISE J.B., J. Phys. Chem. Solids, 43(9), 911 (1982).
28. INTERRANTE L.V. and BROWALL K.W., Inorg. Chem. 13, 1162 (1974).
29. MILLER J.S. et EPSTEIN A., Prog. Inorg. Chem. 20, 46 (1976).
30. PAULING L., "The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals". Cornell University Press, Ithaca N.Y., 398 (1960).
31. WILLIAMS J.M., Inorg. Nucl. Chem. Letters 12, 651 (1976).
32. UNDERHILL A.E., WATKINS D.M., WILLIAMS M. and CARNEIRO K., "Extended Linear Chains Compounds" Ed. J.S. MILLER, Plenum Press, Vol.1, 119 (1982).
33. PEIERLS R.E., "Quantum Theory of Solids", Oxford University Press, 108 (1955).

34. LEVY H.A., Acta Crystallogr. 9, 679 (1956).
35. PETERSE W.J.A.M. et PALM J.H. Acta Crystallogr. 20, 147 (1966).
36. HOEKSTRA H.R. et GALLAGHER F., Inorg. Chem. 7, 2553 (1968).
37. SLEIGHT A.W., Mat. Res. Bull. 3, 699 (1968).
38. GALLAGHER P.K., JOHNSON D.W., VOGEL E.M., WERTHEIM G.K. et SCHNETTLER F.J., J. Solid State Chem. 21, 277 (1977).
39. CHAMBERLAND B.L. et SILVERMAN S., J. Less Common Metals 65, 41 (1979).
40. SCHNEIDER S.J. et Mc DANIEL C.L., J. Amer. Chem. Soc. 52, 518 (1969).
41. SIEGEL S., HOEKSTRA H.R. et TANI B.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 3803 (1969).
42. ROGERS D.B., SHANNON R.D., SLEIGHT A.W. et GILLSON J.L., Inorg. Chem. 8(4), 841 (1969).
43. MULLER O. et ROY R. J. Less Common Metals, 16, 129 (1968).
44. SHANNON R.D., Solids State Comm. 6, 139 (1968).
45. CHAMBERLAND B.L. et SILVERMAN S., J. Less Common Metals, 41 (1979).
46. MILLER O. et ROY R., J. Less Common Metals, 20, 161 (1970).
47. TROMEL M., Naturwiss. 54, 17 (1967).
48. GAVARRI J.R., WEIGEL D. et HEWAT A.W., J. Solid State Chem. 23, 327 (1978).
49. BYSTROM A., WEST GREN A., Arkivkemi, Min. Geol. 16B, 1 (1943).
50. STAHL S., Arkiv Kemi, Miner. Geol. 17B, 1 (1943).
51. GAVARRI J.R., CALVARIN G. et CHARDON B., J. Solid State Chem. 47, 132 (1983).
52. GAVARRI J.R. et HEWAT A.W., J. Solid State Chem. 49, 14 (1983).

53. CHATER R. et GAVARRI J.R., J. Solid State Chem. 59, 123 (1985).
54. SCHWARTZ K.B., GILLSON J.L. et SHANNON R.D., J. Crystal Gr. 60, 251 (1982).
55. ROGERS D.B., SHANNON R.D., SLEIGHT A.W. et GILLSON J.L., Inorg. Chem. 8, 841 (1969).
56. MEYER V.H. et MULLER-BUSCHBAUM H.K., Z. Anorg. Allg. Chem. 442, 26-30 (1978).
57. MORGAN W.E., STEC W.J., VAN WAZER J.R., Inorg. Chem. 12(4), 953 (1973).
58. TREHOUX J., Thèse d'Etat, Lille (1981).
59. KIM K.S., O'LEARY T.J., WINOGRAD N., Anal. Chem. 45(13), 2215 (1971).
60. SHANNON R.D., GIER T.E., CARCIA P.F., BIERSTED P.E., FLIPPEN R.D. et VEGA A.J., Inorg. Chem. 21(9), 3379 (1982).
61. BAER Y., HEDEN P.F., HEDMAN J., KLASSON M., NORDLING C. et SIEGBAHN K., Phys. Scr., 1, 55 (1970).
62. BANCROFT G.M., ADAMS I., COATSWORTH L.L., BENNEWITZ C.D., BROWN J.D., WESTWOOD W.D., Anal. Chem. 47, 586 (1975).
63. CADEN D., IBERS J.A., WAGNER J.B., Inorg. Chem. 13(6), 1377 (1974).

Au cours de la première partie du travail, les domaines d'existence des phases $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{MO}_4$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) ont été précisés : l'oxydation partielle du palladium dans Bi_2PdO_4 par substitution $\text{Bi}^{3+} \longrightarrow \text{Pb}^{2+}$ est réalisée jusque $\text{Bi}_{1,91}\text{Pb}_{0,09}\text{PdO}_4$; avec le platine, l'oxydation partielle est nécessaire à la stabilisation du composé ($0,33 \leq x \leq 0,52$). Les mesures de conductivité électrique montrent que ces matériaux sont semi-conducteurs. Les composés du platine ont une conductivité élevée ($\sigma \simeq 10(\Omega \text{cm})^{-1}$) et une faible énergie d'activation ($\simeq 0,02 \text{ eV}$) qui varient peu avec x ; par contre, la conductivité des composés du palladium est plus faible et augmente linéairement avec le degré d'oxydation moyen MOD du métal de transition. Dans chacune des séries, le métal de transition au degré II peut être substitué par le cuivre. L'évolution de la conductivité permet de proposer, selon les cas, deux types de semi-conductivité : par sauts ou par bandes.

Dans la seconde partie du travail, un nouvel oxyde Pb_2PtO_4 a été préparé et sa structure déterminée par diffraction X sur monocristal : elle est constituée de chaînes d'octaèdres du type rutile reliés par les ions Pb^{2+} . Le matériau est isolant.

L'attaque acide de Pb_2PtO_4 conduit à un oxyde inédit $\text{PbPt}_2\text{O}_{\simeq 3,7}$, conducteur métallique. La spectroscopie des photo-électrons (ESCA) indique que le platine y est vraisemblablement présent dans deux environnements différents : plan carré et octaédrique.

MOTS-CLES :

- Oxydes mixtes bismuth-plomb-platine
- Oxydes mixtes bismuth-plomb-palladium
- Oxydes mixtes plomb-platine
- Structure cristalline
- Conductivité électrique

