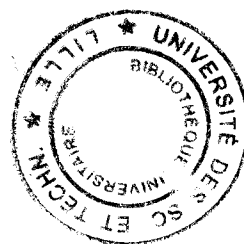


gen 20006706

Année : 1997



**THESE**

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité**

par

**Catherine RENARD**

**SYNTHESE ET ETUDE STRUCTURALE**

**PAR DIFFRACTION X ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE**

**DE NOUVEAUX OXYDES DE NICKEL, RUTHENIUM ET PLATINE A**

**VALENCE MIXTE**

soutenue le 19 Novembre 1997, devant la commission d'examen :

Président :	F. ABRAHAM	U.S.T.L.
Rapporteurs :	J. DARRIET	ICMCB, Université de Bordeaux I
	G. VAN TENDELOO	Université d'Anvers, Belgique
Examineurs :	T. HANSEN	I.L.L. Grenoble
	J. GRIMBLOT	E.N.S.C.L.
	S. DAVIERO-MINAUD	Université de Valenciennes
	G. NOWOGROCKI	Université de Picardie

## Remerciements

*Je remercie particulièrement M. Francis Abraham, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et Directeur du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide, pour avoir encadré ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ma thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour avoir accepté de présider ce jury.*

*J'adresse mes vifs remerciements à M. Jacques Darriet, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, qui a accepté de rapporter ce travail.*

*Je remercie vivement M. Gustaaf Van Tendeloo, Professeur à l'Université d'Anvers qui m'a fait l'honneur de juger ce travail. Sa contribution à la microscopie électronique et la collaboration avec le Laboratoire EMAT d'Anvers ont permis d'enrichir ce travail.*

*Je remercie également M. Thomas Hansen, de l'Institut Laue Langevin de Grenoble, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*M. Jean Grimblot, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, a également examiné ce travail. Il a permis d'effectuer des analyses par X.P.S. sur nos composés. Je l'en remercie vivement.*

*Merci à M. Guy Nowogrocki, Professeur à l'Université de Picardie, pour avoir aimablement accepté de faire partie du jury. Sa disponibilité et ses conseils informatiques m'ont été très utiles.*

*Je remercie particulièrement Me Sylvie Daviero-Minaud, Maître de Conférence à l'Université de Valenciennes, qui a co encadré ce travail, pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Son dynamisme et sa pugnacité ont été pour moi source de motivation dans les moments de doute.*

*Je tiens à remercier sincèrement Marielle, elle m'a patiemment formée à la diffraction électronique, et qui a permis de réaliser les études en microscopie électronique.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont conseillée et aidée. Je remercie spécialement Rose-Noëlle, "M<sup>lle</sup> 100 000 volts", pour son optimisme à toute épreuve et ses conseils toujours judicieux. Merci à Nora, Laurence, Françoise, Monique, André et Ghislain pour leur disponibilité et leur gentillesse, et Odile, Sophie G., Anne-Claire, Olivier et Rose-Noëlle pour le collage des figures.*

*Enfin, un grand merci à tous les thésards et ex-thésards du labo qui par leurs personnalités diverses et variées ont créé une ambiance de travail conviviale et chaleureuse.*

*A mes parents,*

*à mes sœurs,*

*à Eric...*

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE.....</b>	<b>5</b>
1. BIBLIOGRAPHIE.....	7
<b>CHAPITRE I STRUCTURE DE <math>\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9</math> ET LES PHASES DU SYSTÈME SR-NI-O :</b>	
<b>DIFFRACTION X ET MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À TRANSMISSION.....</b>	<b>8</b>
1. INTRODUCTION.....	9
2. ETUDE DE $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ .....	10
2.1. Préparation.....	10
2.2. Détermination de la structure.....	10
2.2.1. Collecte des intensités.....	10
2.2.2. Affinement de la structure.....	13
2.3. Description de la structure.....	14
2.4. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre.....	20
2.5. Etude en microscopie électronique à transmission.....	22
2.5.1. Diffraction électronique.....	22
2.5.2. Interprétation des diagrammes de diffraction.....	25
a Méthode du "fractional shift".....	25
b 4H commensurable.....	26
c 18R et 9R.....	29
Structure 18R.....	30
Structure 9R.....	32
2.5.3. 4H incommensurable.....	35
2.6. Discussion.....	39
3. ETUDE DE $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$ .....	41
3.1. Synthèse.....	41
3.2. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg.....	41
3.3. Diffraction électronique.....	42
4. CONCLUSION.....	44
5. BIBLIOGRAPHIE.....	45
<b>CHAPITRE II NOUVEAUX OXYDES DE STRONTIUM ET RUTHÉNIUM OBTENUS PAR</b>	
<b>SYNTHÈSES HYDROTHERMALES.....</b>	<b>46</b>
1. INTRODUCTION.....	47
2. $\text{SRRuO}_4$ .....	48
2.1. Préparation.....	48
2.2. Détermination de la structure.....	49
2.2.1. Collecte des intensités.....	49
2.2.2. Affinement de la structure.....	51

2.3. Description de la structure et discussion.....	51
3. $\text{Sr}_2\text{RU}_3\text{O}_{10}$ .....	53
3.1. Préparation.....	53
3.2. Etude structurale sur monocristal.....	53
3.2.1. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg.....	53
3.2.2. Collecte des intensités .....	54
3.2.3. Affinement de la structure .....	54
3.3. Description de la structure et discussion.....	56
3.3.1. Description de la structure de $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ en termes de couches $\text{Sr}_p\text{O}_q$ .....	61
4. $\text{Sr}_4\text{RU}_{3,1}\text{O}_{12}$ .....	66
4.1. Synthèse des cristaux.....	66
4.2. Etude d'un cristal par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg.....	67
4.3. Détermination de la structure .....	67
4.3.1. Collecte des intensités .....	67
4.3.2. Affinement de la structure moyenne.....	70
4.3.3. Affinement de la maille réelle.....	72
4.4. Description de la structure .....	73
4.5. Etude par microscopie électronique.....	76
4.6. Discussion.....	78
4.7. Analyses thermiques .....	79
4.7.1. Sous air .....	79
4.7.2. Sous atmosphère réductrice (10% $\text{H}_2$ , 90% $\text{N}_2$ ) .....	80
4.8. Mesures de conductivité.....	82
4.9. Analyse de $\beta\text{-Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .....	83
5. BIBLIOGRAPHIE.....	85

<b>CHAPITRE 3 QUELQUES SUBSTITUTIONS DANS <math>\text{PBPT}_2\text{O}_4</math> ET STRUCTURE DE <math>\text{SR}_4\text{PBPT}_4\text{O}_{12}</math>.....</b>	<b>86</b>
1. INTRODUCTION .....	87
2. $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{PT}_3\text{O}_8$ .....	87
2.1. Synthèse .....	87
2.2. Détermination de la maille cristalline.....	88
2.2.1. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg.....	88
2.2.2. Diffraction électronique.....	88
2.3. Stabilité thermique .....	89
2.4. Détermination de la structure .....	89
2.4.1. Collecte des intensités .....	89
2.4.2. Affinement de la structure .....	91
2.5. Description de la structure .....	92
2.6. Discussion.....	95

3. $\text{SR}_{1,2}\text{PB}_{0,8}\text{PT}_4\text{O}_8$ .....	97
3.1. <i>Préparation des cristaux</i> .....	97
3.2. <i>Stabilité thermique</i> .....	98
3.3. <i>Etude cristallographique</i> .....	98
3.3.1. Détermination des paramètres de maille .....	98
3.3.2. Collecte des intensités .....	98
3.3.3. Affinement de la structure .....	100
3.4. <i>Description de la structure</i> .....	101
3.5. <i>Discussion</i> .....	102
4. $\text{SR}_4\text{PBPT}_4\text{O}_{12}$ .....	102
4.1. <i>Synthèse</i> .....	102
4.2. <i>Détermination de la maille cristalline</i> .....	103
4.2.1. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg.....	103
4.2.2. Diffraction électronique.....	103
4.3. <i>Détermination de la structure</i> .....	104
4.3.1. Affinement de la structure .....	107
4.4. <i>Description de la structure</i> .....	109
4.5. <i>Analyse par X.P.S.</i> .....	113
5. BIBLIOGRAPHIE.....	116
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>117</b>

## Introduction générale

L'étude des métaux de transition a toujours occupé une place de choix parmi les préoccupations des physiciens et des chimistes de l'état solide. En effet, l'existence, dans la plupart des cas, de sous couches d incomplètes leur confère des propriétés physiques (électriques et magnétiques) remarquables qui expliquent l'intérêt dont ils font 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.

Les métaux de transition conduisent à un grand nombre de dérivés grâce notamment à la possibilité d'accéder à des degrés d'oxydation multiples. Lorsqu'un métal de transition est présent dans un composé à deux ou plusieurs degrés d'oxydation, ou valences différentes, comme c'est le cas du vanadium, du cuivre, du nickel, du tungstène, du molybdène ou encore des métaux de "la mine du platine" dans certaines phases, les propriétés des composés obtenus, appelés composés à valence mixte, sont particulièrement intéressantes (semi-conductivité, conductivité métallique, supraconductivité ...). Citons, par exemple, le cas des supraconducteurs Y-Ba-Cu-O ou encore le cas de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  [1] pour lequel l'introduction de Ni(III) par substitution du lanthane par le strontium ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$  [1]) ou par oxydation ou intercalation d'oxygène ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [1]) conduit à une modification totale du comportement électrique.

Dans le système Sr-Ni-O, différentes phases ont été signalées :  $\text{SrNiO}_3$  [2] (nickel tétravalent),  $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  [2] (nickel trivalent) et plus récemment  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  [3] (nickel trivalent). Ces trois phases cristallisent dans une maille hexagonale de paramètre  $a=5,47\text{\AA}$  pour les deux premières et  $a=5,47\times\sqrt{3}=9,48\text{\AA}$  pour le troisième. Le paramètre  $c$  évolue de  $4,86\text{\AA}$  pour  $\text{SrNiO}_3$  qui est obtenu sous une pression d'oxygène de 50 atm à environ  $4\text{\AA}$  pour  $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ . Pour ce dernier, le paramètre  $c$  évolue selon la température de synthèse, de plus, quelques réflexions du diagramme de diffraction X ne sont pas indexées. Pour  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ , le paramètre  $c$  vaut  $7,815\text{\AA}$ . Par analogie avec  $\text{BaNiO}_3$ , la structure de  $\text{SrNiO}_3$  est vraisemblablement bâtie sur des empilements de couches  $\text{SrO}_3$ . Aucune étude structurale de ces phases n'a été réalisée. Nous avons donc envisagé l'étude de  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  par diffraction des rayons X et microscopie électronique. Les résultats obtenus feront l'objet de premier chapitre.

Dans le second chapitre nous décrirons des phases du système Sr-Ru-O préparées en conditions hydrothermales. Dans ce système, quatre composés sont connus à ce jour :  $\text{SrRuO}_3$  de structure pérovskite [4],  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  de structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  [5],  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [6] isotype de  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  [7], et  $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$  [8]. Les trois premiers ne contiennent que du ruthénium au degré +4 et peuvent être formulés  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  ou  $\infty$ ) et leur structure peut être décrite à partir de couches de type pérovskite. Le dernier composé dans lequel le ruthénium est au degré +5 a une structure bâtie sur un empilement de couches de type  $\text{SrO}_3$  et  $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$  conduisant à la formation de chaînes constituées d'octaèdres et de prismes mettant en commun des faces, la succession est deux octaèdres-un prisme, le centre des octaèdres est occupé par le ruthénium alors que les prismes sont vides, des dimères ( $\text{Ru}_2\text{O}_9$ ) isolés sont donc formés. L'utilisation de conditions hydrothermales, sous une pression de quelques kilobars est favorable à la stabilisation de degrés d'oxydation élevés ou mixtes, nous avons donc entrepris la synthèse de nouveaux oxydes de strontium et ruthénium dans ces conditions.

Les composés du platine, métal 5d, ont fait l'objet de plusieurs études au laboratoire. La structure des composés semi-conducteurs  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{PtO}_4$  ( $0,33 \leq x \leq 0,52$ ) est formée d'empilements monodimensionnels de plans carrés  $\text{PtO}_4$  dans lesquels le degré d'oxydation du platine varie de 2,33 à 2,52 [9].  $\text{Bi}_2\text{PtO}_4$  ( $x=0$ ), analogue à  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  ne peut être obtenu, par contre  $\text{Pb}_2\text{PtO}_4$  ( $x=2$ ) a été caractérisé [10], sa structure est différente, elle est formée de chaînes d'octaèdres  $\text{PtO}_6$  de type rutile reliées par les ions  $\text{Pb}^{2+}$ , sa structure est proche de celle de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  [11]. Récemment, la structure de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  a été déterminée [12], elle est formée d'empilement de plans carrés  $\text{PtO}_4$  reliés par d'autres plans carrés  $\text{PtO}_4$  et par des octaèdres  $\text{PtO}_6$ , le degré d'oxydation moyen du platine est +3. Ce composé est conducteur métallique. Dans le dernier chapitre, nous décrirons les phases obtenues par substitution, d'une part, du plomb par du strontium ou du bismuth, d'autre part, d'une partie des atomes de platine. Nous décrirons également la synthèse et l'étude structurale d'un nouvel oxyde de platine, de plomb et de strontium dont la structure est particulièrement originale.



## 1. Bibliographie

- [1] Z. KAKOL, J. SPALEK, and J. HONIG, *J. Solid State Chem.*, **79**, 288 (1988)
- [2] Y. TAKEDA, T. HASHINO, H. MIYAMOTO, F. KANAMARU, S. KUME and K. KOIZUMI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1599-1601 (1972)
- [3] J. LEE AND G. F. HOLLAND, *J. Solid State Chem* **93**, 267-271 (1991)
- [4] J. J. RANDALL, R. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2629 (1959)
- [5] W. RÜDORFF, J. KÄNDLER, D. BABEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **317**, 261 (1962)
- [6] Hk. MULLER-BÜSCHBAUM und J. WILKENS, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **591**, 161-166 (1990)
- [7] S. N. RUDDLESDEN, P. POPPER, *Acta Crystallogr* **11**, 54 (1958)
- [8] C. DUSSARRAT, J. FOMPEYRINE and J. DARRIET, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 3-14 (1995)
- [9] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, F. ABRAHAM and D. THOMAS, *J. Phys. Chem. Solids* **46**(3), 297 (1985)
- [10] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, F. ABRAHAM and D. THOMAS, *J. Solid State Chem.* **67**, 85 (1987)
- [11] A. BYSTROEM, ARK. KEMI, *MINERAL. GEOL.* **20**, 11 (1945)
- [12] N. TANCRET, S. OBBADE, N. BETTAHAR, and F. ABRAHAM, *J. Solid State Chem* **124**, 309-318 (1996)

## Chapitre I

Structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  et les phases du système Sr-Ni-O :  
diffraction X et microscopie électronique à transmission.

## 1. Introduction

La stœchiométrie des composés des systèmes Sr(Ba)-Ni-O [1] est étroitement liée aux conditions de synthèse. Ces composés dérivent de la structure pérovskite, leur symétrie est hexagonale.

Alors que la structure pérovskite est constituée d'octaèdres reliés par les sommets, celle de  $\text{BaNiO}_3$  [2] résulte de l'association d'octaèdres reliés par les faces pour former des colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  entre lesquelles s'intercalent les atomes de baryum (fig. 1.1a). Les atomes de nickel peuvent aussi occuper des sites prismatiques à base triangulaire, c'est le cas dans les composés  $\text{Sr}_3\text{NiMO}_6$  M=Pt [3], Ir[4], Yb [5] où les colonnes  $(\text{NiMO}_6)_\infty$  sont formées par la succession d'octaèdres et de prismes reliés par les faces suivant la séquence un octaèdre - un prisme (fig. 1.1b). On retrouve cet enchaînement dans les composés des systèmes Sr(Ba)-Ni-O mais la séquence des colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  est plus complexe, elle est de quatre octaèdres - un prisme dans  $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$  [6] (fig. 1.1c), et trois octaèdres - un prisme - deux octaèdres - un prisme dans  $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,65}\text{O}_{21}$  [7].

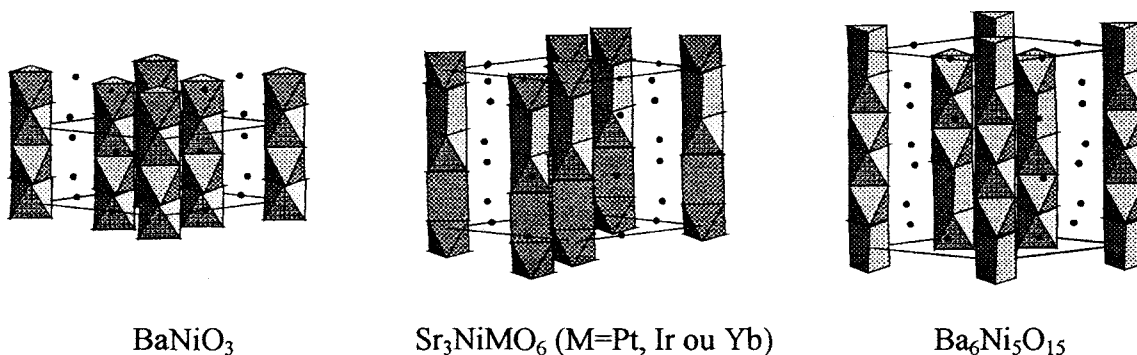


fig. 1.1 : Structure de quelques composés des familles Sr-Ni-M-O et Ba-Ni-O.

Lee et Holland ont récemment synthétisé un nouvel oxyde de strontium et nickel qu'ils ont formulé  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  [8]. Nous avons repris leur étude dans les mêmes conditions de synthèse. Des cristaux présentant un cliché de diffraction X proche de celui donné par ces auteurs ont été obtenus mais leur analyse élémentaire nous a conduit à une formulation légèrement différente, plus riche en strontium  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  ( $\text{Sr}_{5,33}\text{Ni}_4\text{O}_8$ ). Un cristal de bonne qualité a été isolé. La détermination de sa structure fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Nos résultats seront comparés à ceux de Strunk et Müller-Buschbaum [9], qui

parallèlement à notre travail ont conduit la même étude mais sont arrivés à la formulation  $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_{7,5}\text{O}_{27}$  ( $\text{Sr}_4\text{Ni}_{2,5}\text{O}_9$ ).

L'analyse plus poussée de notre préparation, en particulier par diffraction X sur poudre et par microscopie électronique révèle en fait une certaine inhomogénéité dans la préparation. Si la base hexagonale de la structure est conservée, la période c peut varier d'un cristal à l'autre. Des cristaux de structure et composition différente :  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$  ont même été isolés lors d'un essai de préparation de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ .

## 2. Etude de $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$

### 2.1. Préparation

Les cristaux sont préparés selon la méthode décrite par Lee et Holland : 0,075g ( $10^{-3}$  mol) d'oxyde de nickel et 0,59g ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol) de carbonate de strontium sont broyés puis introduits dans un creuset d'alumine avec 5,6g de potasse. La préparation est maintenue 14 heures à 750°C et ramenée à température ambiante à raison de 40°C/h. La potasse est éliminée par lavage à l'eau distillée. Le produit est rincé, filtré et séché à l'étuve.

Les cristaux obtenus se présentent sous forme d'aiguilles noires, de section hexagonale. Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des cristaux broyés correspond à celui de  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  donnée par Lee et Holland.

Plusieurs cristaux ont été sélectionnés et nous avons entrepris l'étude structurale des cristaux par diffraction des rayons X sur monocristal à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1100.

### 2.2. Détermination de la structure

#### 2.2.1. Collecte des intensités

De nombreux cristaux ont dû être testés avant d'en trouver un de bonne qualité, le paramètre c étant souvent mal défini. Le cristal choisi pour l'étude structurale est une aiguille de section hexagonale. La recherche de maille automatique à partir de 25 réflexions confirme la maille hexagonale, les paramètres sont proches de ceux relatés par les précédents auteurs :  $a=9,470(6)\text{Å}$  et  $c=7,790(1)\text{Å}$ . Les conditions de l'enregistrement sont rassemblées dans le tableau 1.1.

L'exploration d'une demi-sphère réciproque limitée par  $\theta$  compris entre 2 et 30°, soit  $-13 \leq h \leq 13$   $-13 \leq k \leq 13$  et  $0 \leq \ell \leq 10$  permet la collecte de 3774 réflexions, 2770 d'entre elles répondent au critère  $I > 3\sigma(I)$  et sont considérées significatives. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation.

Afin de déterminer le nombre d'unités formulaires par maille, une mesure de densité est réalisée sur les cristaux à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupys 1330. La masse volumique mesurée vaut 5,45(5) g.cm<sup>-3</sup>, ce qui conduit à un nombre non entier, 2,33, de groupements Sr<sub>5</sub>Ni<sub>4</sub>O<sub>11</sub> par maille.

Afin de vérifier la formulation de notre cristal, nous avons entrepris une analyse EDS (energy dispersive scattering) sur un microscope électronique à balayage muni d'un analyseur EDAX PV 9900. Les résultats de l'analyse (56,6% de Sr, 43,2% de Ni et 0,2% de K) conduisent à Sr<sub>5,25</sub>K<sub>0,02</sub>Ni<sub>4</sub>, soit compte tenu de la précision de l'analyse Sr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>, le potassium provient des traces de potasse sur les cristaux mal lavés.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sous hydrogène réalisée par Lee et Holland nous permet de déterminer la stœchiométrie en oxygène et conduit à la formulation : Sr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub> qui correspond à trois groupements formulaires par maille en reprenant les mesures de densité.

Les intensités sont ensuite corrigées des effets d'absorption ( $\mu=343\text{cm}^{-1}$ ) selon la méthode de De Meulenaer et Tompa [10]. Le regroupement dans le groupe 6/mmm conduit à une valeur de  $R_{\text{int}}$  de 0,11. Deux groupes de réflexions ressortent nettement, le groupe de Laue est en fait  $\bar{3}m1$ , ce qui a conduit à un facteur  $R_{\text{int}}$  de 5,4%. L'absence de conditions d'existence des réflexions limite le choix des groupes d'espace à  $P\bar{3}m1$ ,  $P3m1$  et  $P321$ .

<u>Données cristallographiques</u>												
Système	trigonal											
Groupe de Laue	$\bar{3}m1$											
Groupe d'espace	P321											
Paramètres de maille	a=9,470(6)Å et c=7,790(6)Å											
Volume (Å <sup>3</sup> )	605,0											
Z	3											
Masse volumique calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	5,52											
<u>Collecte des intensités</u>												
Diffractomètre	Philips PW1100											
λ (MoK <sub>α</sub> )	0,7107											
Mode de balayage (°)	ω-2θ											
Largeur de balayage (°)	1,2											
Domaine angulaire (θ °)	2-30											
Réflexions de référence	$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$ $\bar{1}22$ $24\bar{2}$											
Espace réciproque exploré	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 0 ≤ l ≤ 10											
Nombre de réflexions mesurées	3774											
Nombre de réflexions I > 3σ(I)	2770											
Nombre de réflexions indépendantes	512											
μ (cm <sup>-1</sup> ) (pour λ (K <sub>α</sub> )=0,7107)	343											
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>001</td> <td rowspan="2">} 0,0244</td> </tr> <tr> <td>00<math>\bar{1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\bar{1}20</math></td> <td rowspan="5">} 0,0072</td> </tr> <tr> <td><math>\bar{2}10</math></td> </tr> <tr> <td><math>\bar{1}\bar{1}0</math></td> </tr> <tr> <td><math>1\bar{2}0</math></td> </tr> <tr> <td><math>2\bar{1}0</math></td> </tr> <tr> <td>110</td> <td>0,0094</td> </tr> </table>	001	} 0,0244	00 $\bar{1}$	$\bar{1}20$	} 0,0072	$\bar{2}10$	$\bar{1}\bar{1}0$	$1\bar{2}0$	$2\bar{1}0$	110	0,0094
001	} 0,0244											
00 $\bar{1}$												
$\bar{1}20$	} 0,0072											
$\bar{2}10$												
$\bar{1}\bar{1}0$												
$1\bar{2}0$												
$2\bar{1}0$												
110	0,0094											
Facteur de transmission mini et maxi	0,0199-0,0635											
Facteur de regroupement R <sub>int</sub>	0,054											
<u>Résultats de l'affinement</u>												
Nombre de paramètres affinés	49											
R	0,046											
R <sub>w</sub> (w=1)	0,046											

tableau 1.1: Caractéristiques cristallines, conditions d'enregistrement des intensités et résultats de l'affinement pour Sr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

### 2.2.2. Affinement de la structure

L'analyse de la fonction de Patterson révèle des maxima en  $z=0,1/4$ , et  $1/2$  qui semblent indiquer une structure en couches, avec une séquence de quatre couches. Cependant la superposition des vecteurs Sr-Sr, Sr-Ni et Ni-Ni rend l'interprétation délicate.

La position des atomes lourds est déterminée par les méthodes directes, à l'aide du programme SHELXS [11]. Seul le groupe spatial P321 (n° 150) donne des résultats cohérents. Les atomes de strontium occupent un site 3e ( $x \# 0,36$ ;  $y \# 0$ ;  $z \# 0$ ), un site 3f ( $x \# 0,32$ ;  $y \# 0$  et  $z \# 1/2$ ) et un site 6g ( $x \# 0,02$ ;  $y \# 0,68$  et  $z \# 0,24$ ), les atomes de nickel se répartissent sur trois sites 2d ( $1/3$ ;  $2/3$ ;  $z$  avec  $z \# 0,112$ ;  $0,41$  et  $0,76$ ), un site 2c ( $0, 0, z, z \# 0,35$ ) et un site 1a (origine de la maille).

Ces coordonnées sont affinées et conduisent à des facteurs d'accord R et  $R_w$  de 0,14 et 0,17 respectivement. Une synthèse de Fourier différence calculée après avoir placé ces atomes révèle la position des atomes d'oxygène, localisés sur quatre sites 6g et un site 3f. L'introduction de ces atomes dans le processus d'affinement abaisse les facteurs d'accord aux valeurs  $R=0,077$  et  $R_w=0,072$ . A ce stade de l'affinement, des valeurs relativement élevées des facteurs d'agitation thermique de l'atome de nickel (1) située en 1a ( $B \cong 2 \text{Å}$ ) et surtout de l'atome Ni(4) en site 2d ( $2/3; 1/3; 0,24$ ,  $B \cong 4 \text{Å}$ ) sont observés. Une nouvelle synthèse de Fourier différence fait apparaître des maxima en ( $x \# 0,92$  ;  $y = 0$  ;  $z=0$ ) (site 3e) et ( $x \# 0,60$  ;  $y \# 0,26$  ;  $z \# 0,24$ ) (site 6g) qui forment un triangle autour des atomes Ni(1) et Ni(4) en site 1a et 2d respectivement.

Pour rendre compte de ces observations nous avons envisagé une distribution des atomes de nickel sur ces sites de multiplicité triple. Mais les facteurs d'agitation thermique demeurent élevés et des maxima en sites 1a et 2d apparaissent au centre des triangles sur la synthèse de Fourier différence. Nous avons donc considéré une répartition statistique de ces atomes de nickel entre les sites 1a, 3e et 2d, 6g. Les fortes corrélations entre les positions atomiques, d'une part, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique, d'autre part, nous ont incité à affiner les taux d'occupation des sites des atomes de nickel délocalisés pas à pas. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la répartition suivante :

-Ni(1) : site 2d occupé à 58%, site 6g occupé à 14%,

-Ni(4) : site 1d occupé à 65,5%, site 6g occupé à 11,5%.

Ces résultats laissent la stœchiométrie inchangée :  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ .

Le passage d'une agitation thermique isotrope à une agitation thermique anisotrope n'est envisagé que pour les atomes de strontium et de nickel non délocalisés (Ni(2), Ni(3) et Ni(5)).

Les résultats de l'affinement sont rassemblés dans les tableaux 1.2 et 1.3, les facteurs d'accord R et  $R_w$  valent finalement 0,046.

Atome	Site	taux d'occupation	x	y	z	$B_{iso}$
Sr(1)	3e	1	0,3603(3)	0	0	0,77(5)
Sr(2)	6g	1	0,0233(3)	0,6918(3)	0,2476(3)	0,63(4)
Sr(3)	3e	1	0,3275(4)	0	½	0,97(5)
Ni(1)	1a	0,655	0	0	0	1,5(2)
Ni(1)'	3e	0,115	0,924(4)	0	0	1,4(8)
Ni(2)	2c	1	0	0	0,3383(7)	0,36(8)
Ni(3)	2d	1	1/3	2/3	0,1086(9)	0,93(9)
Ni(4)	2d	0,58	2/3	1/3	0,237(1)	0,3(2)
Ni(4)'	6g	0,14	0,615(2)	0,276(2)	0,240(2)	0,6(3)
Ni(5)	2d	1	1/3	2/3	0,4217(6)	0,59(9)
O(1)	6g	1	0,819(2)	0,500(2)	0,038(6)	0,3(2)
O(2)	6g	1	0,158(3)	0,007(2)	0,190(3)	1,8(3)
O(3)	6g	1	0,172(3)	0,518(3)	0,263(2)	1,0(3)
O(4)	6g	1	0,671(2)	0,176(2)	0,445(2)	1,8(3)
O(5)	3f	1	0,846(3)	0	½	0,6(3)

tableau 1.2.: Coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope pour  $Sr_4Ni_3O_9$ ,

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sr(1)	0,0079(8)	= $U_{11}$	0,0136(1)	= $U_{11}/2$	0	0
Sr(2)	0,0069(6)	= $U_{11}$	0,10(1)	= $U_{11}/2$	0	0
Sr(3)	0,0143(8)	= $U_{11}$	0,0082(1)	= $U_{11}/2$	0	0
Ni(2)	0,006(1)	= $U_{11}$	0,002(2)	= $U_{11}/2$	0	0
Ni(3)	0,0024(9)	= $U_{11}$	0,031(3)	= $U_{11}/2$	0	0
Ni(5)	0,006(1)	= $U_{11}$	0,009(2)	= $U_{11}/2$	0	0

tableau 1.3 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope pour  $Sr_4Ni_3O_9$ .

### 2.3. Description de la structure

La structure de  $Sr_4Ni_3O_9$  est constituée de colonnes  $(NiO_3)_\infty$  parallèles à  $\bar{c}$ , formées par l'assemblage d'octaèdres et de prismes à base triangulaire reliés par les faces suivant la séquence : deux octaèdres - un prisme. On distingue trois types de colonnes centrées en  $0,0,z$ ,  $1/3,2/3,z$  ou  $2/3,1/3,z$ , elles se différencient par la position relative des prismes (fig. 1.2). Les



atomes de strontium sont en coordinence 8, 9 ou 10 (fig. 1.3 a, b et c), ils assurent la cohésion de la structure.

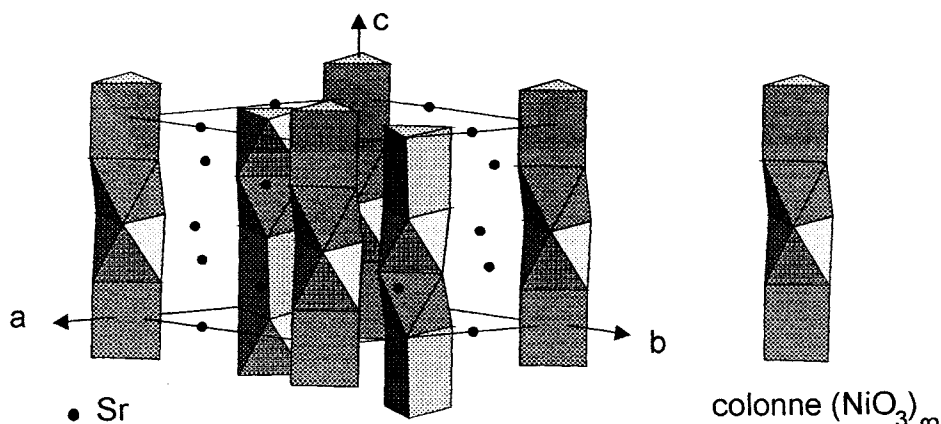


fig. 1.2 : Structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$

Les distances Ni-O dans les octaèdres valent en moyenne  $1,90\text{\AA}$  pour Ni(2) et Ni(3) et  $1,87\text{\AA}$  pour Ni(5) (tableau 1.4). Ces distances correspondent à la somme des rayons ioniques de  $\text{Ni}^{4+}$  ( $0,62\text{\AA}$ ) et  $\text{O}^{2-}$  ( $1,28\text{\AA}$ ) [12] qui vaut  $1,90\text{\AA}$ . Par contre les distances métal oxygène au sein des prismes sont plus grandes. De plus les atomes de nickel occupent une position statistique ; ils sont délocalisés vers les faces du prisme (fig. 1.4a). Quatre des six distances Ni(1)'-O et Ni(4)'-O sont voisines de  $2,06\text{\AA}$ , les deux dernières sont beaucoup plus longues ( $2,60\text{\AA}$ ). Les atomes Ni(1)' et Ni(4)' sont dans le plan formé par les atomes d'oxygène (fig. 1.4b).

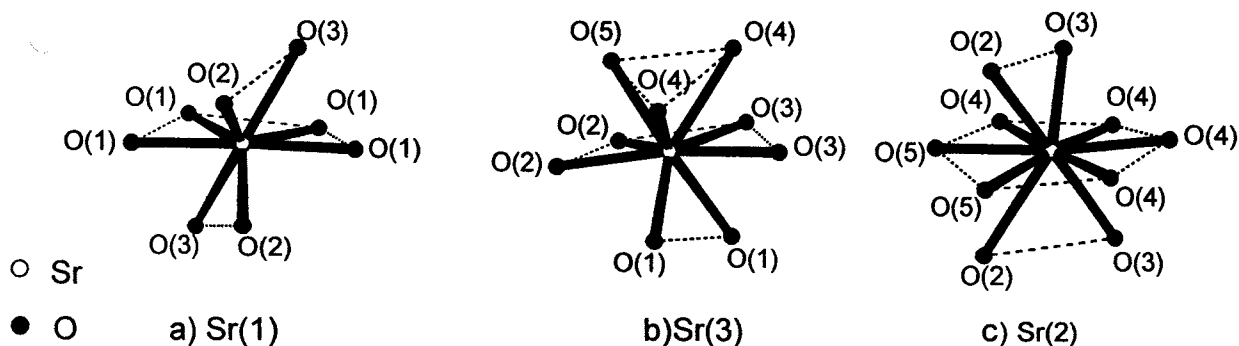


fig. 1.3 : Environnement des atomes strontium en coordinence 8 (a) 9 (b) et 10 (c)

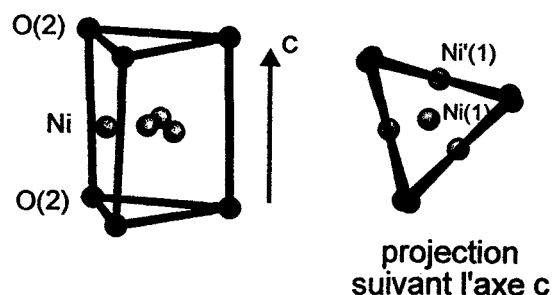


fig. 1.4 : Environnement des atomes de nickel en site prismatique

On peut comparer cette structure à celle de  $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$  [13, 14] (fig. 1.5), de structure voisine de celle de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , mais où la succession dans les colonnes est un octaèdre-un prisme. Les atomes de platine occupent les octaèdres et les atomes de cuivre occupent le centre d'une face des prismes, déformant ainsi les colonnes mais aussi la maille qui devient monoclinique. Ici les atomes de nickel occupant les prismes sont délocalisés, ils semblent occuper à la fois le centre des prismes et le centre des faces du prisme, les distances Ni(1)-O et Ni(4)-O valent en moyenne 2,08 Å et 2,19 Å respectivement. Ces distances sont compatibles avec les atomes de nickel au degré +2. La structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  comprend deux octaèdres pour un prisme, si on admet du nickel +4 en site octaédrique et du nickel +2 en site prismatique, le degré d'oxydation moyen du nickel est donc de 10/3 soit 3,33.

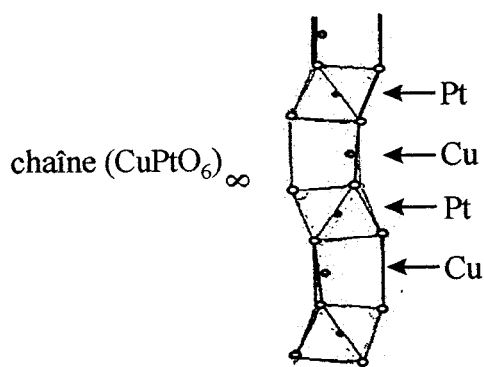


fig. 1.5 : Structure de  $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ .

Les distances Ni-Ni le long d'une chaîne varient de 2,44 à 2,52 Å pour les atomes de nickel de deux octaèdres jointifs et valent de 2,63 à 2,69 Å pour les atomes métalliques entre un octaèdre et un prisme.

Sr(1) -O(1) 2×2,64 2×2,65 -O(2) 2×2,45 -O(3) 2×2,58	Sr(2) -O(1) 2,49 -O(1) 2,71 -O(2) 2,63 -O(2) 2,70 -O(3) 2,64 -O(3) 2,67 -O(4) 2,43 -O(4) 2,86 -O(5) 2,52	Sr(3) -O(2) 2×2,92 -O(3) 2×2,53 -O(4) 2×2,85 -O(4) 2×2,74 -O(5) 2×2,69
Ni(2) -O(2) 3×1,86 -O(5) 3×1,93	Ni(3) -O(1) 3×1,90 -O(3) 3×1,90	Ni(5) -O(3) 3×1,92 -O(4) 3×1,83
Ni(1) -O(2) 6×2,08	Ni(1)' -O(2) 2×2,64 2×1,93 2×1,97	
Ni(4) -O(1) 3×2,17 -O(4) 3×2,21	Ni(4)' -O(1) 2,60 -O(4) 2,60 -O(1) 2,06 -O(1) 2,07 -O(4) 2,05 -O(4) 2,07	
Ni(1) -Ni(2) 2,63 Ni(2) -Ni(2) 2,52	Ni(3) -Ni(4) 2,69 -Ni(5) 2,44	Ni(5) -Ni(4) 2,66

distances

angles

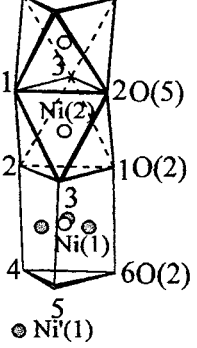
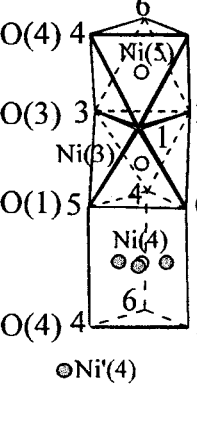
	O(2) <sub>1</sub> -O(2) <sub>2</sub> 2,85(2) O(5) <sub>1</sub> -O(5) <sub>2</sub> 2,53(5) O(2) <sub>1</sub> -O(5) <sub>2</sub> 2,85(3) O(2) <sub>2</sub> -O(5) <sub>1</sub> 2,80(3) O(2) <sub>1</sub> -O(2) <sub>6</sub> 2,96(5) O(2) <sub>2</sub> -O(2) <sub>4</sub> 2,96(5)	O(2) <sub>1</sub> -Ni(2)-O(2) <sub>2</sub> 86(1) O(5) <sub>1</sub> -Ni(2)-O(5) <sub>2</sub> 82(1) O(2) <sub>1</sub> -Ni(2)-O(5) <sub>2</sub> 97(2) O(2) <sub>2</sub> -Ni(2)-O(5) <sub>1</sub> 95(2) O(2) <sub>1</sub> -Ni'(1)-O(2) <sub>2</sub> 81(2) O(2) <sub>4</sub> -Ni'(1)-O(2) <sub>6</sub> " O(2) <sub>1</sub> -Ni'(1)-O(2) <sub>6</sub> 99(2) O(2) <sub>2</sub> -Ni'(1)-O(2) <sub>4</sub> "
	O(4) <sub>4</sub> -O(4) <sub>5</sub> 2,60(4) O(3) <sub>3</sub> -O(3) <sub>2</sub> 2,54(4) O(4) <sub>4</sub> -O(3) <sub>3</sub> 2,75(2) O(4) <sub>5</sub> -O(3) <sub>2</sub> 2,68(3) O(1) <sub>5</sub> -O(1) <sub>6</sub> 2,62(2) O(3) <sub>3</sub> -O(1) <sub>5</sub> 2,78(3) O(3) <sub>2</sub> -O(1) <sub>6</sub> " O(1) <sub>5</sub> -O(4) <sub>4</sub> 3,17(4) O(1) <sub>6</sub> -O(4) <sub>5</sub> "	O(4) <sub>4</sub> -Ni(5)-O(4) <sub>5</sub> 91(2) O(3) <sub>3</sub> -Ni(5)-O(3) <sub>2</sub> 83(2) O(4) <sub>4</sub> -Ni(5)-O(3) <sub>3</sub> 95(2) O(4) <sub>5</sub> -Ni(5)-O(3) <sub>2</sub> 91(2) O(1) <sub>5</sub> -Ni(3)-O(1) <sub>6</sub> 87(1) O(3) <sub>3</sub> -Ni(3)-O(1) <sub>5</sub> 94(2) O(3) <sub>2</sub> -Ni(3)-O(1) <sub>6</sub> " O(3) <sub>3</sub> -Ni(3)-O(3) <sub>2</sub> 84(2) O(1) <sub>5</sub> -Ni'(4)-O(4) <sub>4</sub> 100(2) O(1) <sub>6</sub> -Ni'(4)-O(4) <sub>5</sub> " O(1) <sub>5</sub> -Ni'(4)-O(1) <sub>6</sub> 79(2) O(4) <sub>4</sub> -Ni'(4)-O(4) <sub>5</sub>

tableau 1.4 : Principales distances interatomiques, en Å et angles en ° pour Sr<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

Cette structure s'apparente à celle des composés de la famille des pérovskites hexagonales  $AMX_3$  ( $A=Ca, Sr, Ba, M=\text{métal de transition et } X=O \text{ ou halogène}$ ) qui résultent de l'empilement de couches  $AX_3$  entre lesquelles se forment des sites octaédriques occupés par les atomes  $M$ . Les couches se superposent selon les règles d'un empilement compact et elles se placent de façon à établir une distance maximale entre les atomes  $A$  de deux couches successives, de manière à diminuer les répulsions électrostatiques. On peut ainsi rencontrer trois types de couches : A, B ou C (fig. 1.6). La séquence ABC correspond à la structure pérovskite cubique, dans laquelle les octaèdres sont reliés par les sommets. Les octaèdres sont reliés par faces lorsque seulement deux types de couches alternent : ABABA..., la maille est dans ce cas hexagonale avec un paramètre  $a$  égal à la somme des diamètres de  $A$  et  $X$ .

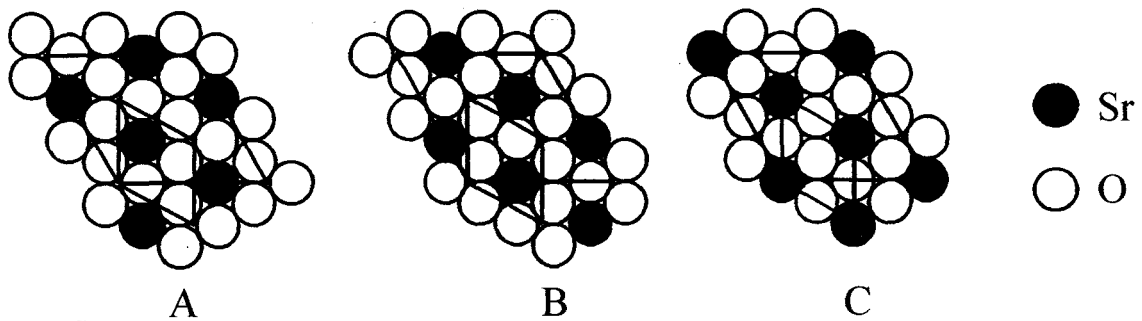


fig. 1.6 : Couches A, B et C rencontrées dans les pérovskites

$Sr_4Ni_3O_9$  résulte de l'empilement ABAB..., mais, contrairement aux structures pérovskites  $AMX_3$ , il est lacunaire en oxygène. Pour certaines couches ( $A'$ ,  $B'_1$ ,  $B'_2$ ) la vacance de trois atomes d'oxygène par couche crée un espace occupé par un atome de nickel. Ces lacunes engendrent la formation de sites constitués d'atomes d'oxygène faisant partie d'un même type de couche, donc à l'aplomb les uns des autres formant ainsi des prismes à base triangulaire. L'atome de nickel du centre de la lacune occupe le centre du prisme. On obtient une couche  $Sr_3NiO_6$  au lieu de  $Sr_3O_9$ . Ce changement oblige à multiplier le paramètre  $a$  de la structure pérovskite par  $\sqrt{3}$  (fig. 1.7). Nous notons ces couches  $A'$  ou  $B'$ . La succession des couches dans  $Sr_4Ni_3O_9$  est :  $AB'_1A'B'_2$ , les deux couches  $B'$  sont différenciées par les positions occupées par les lacunes en oxygène (fig. 1.7), les trois prismes par maille créés par les couches lacunaires se situent sur chacune des trois colonnes  $(NiO_3)_\infty$ , en  $0,0,z$ ;  $1/3,2/3,z$  et  $2/3,1/3,z$ . Trois sites octaédriques sont formés entre deux couches  $Sr_3O_9$ , deux entre  $Sr_3O_9$  et

$\text{Sr}_3\text{NiO}_6$  ou entre deux couches  $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$ . Les colonnes sont donc constituées de la succession de deux octaèdres et un prisme.

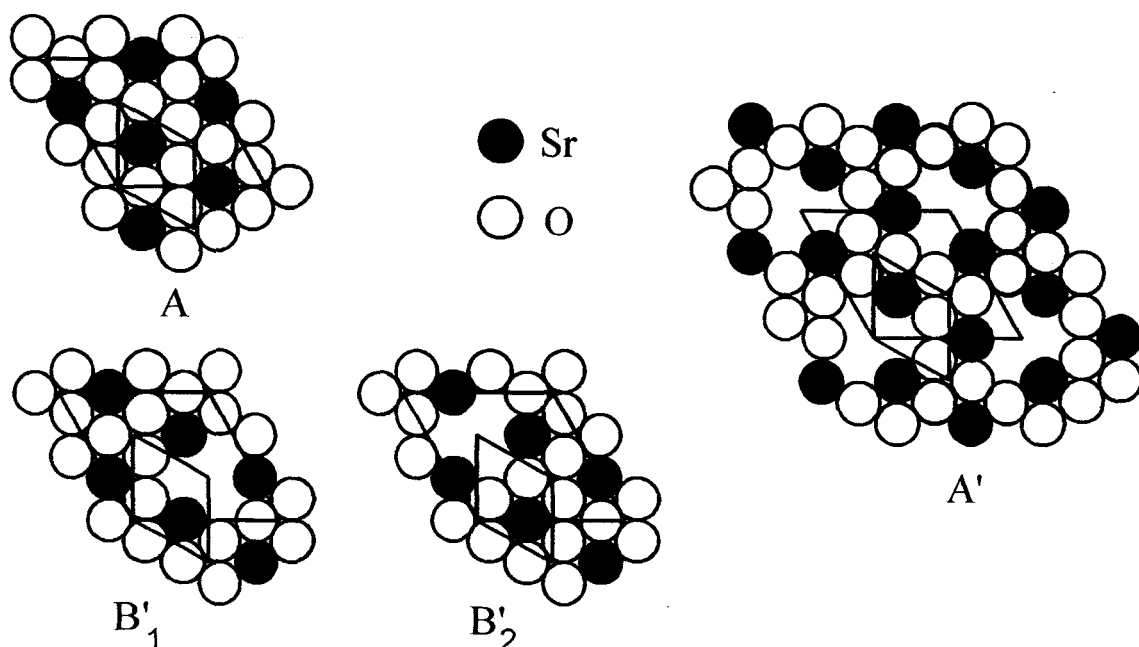


fig. 1.7 : Couches A, A', B<sub>1</sub>' et B<sub>2</sub>' constituant la structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ .

La projection de la structure selon  $[11\bar{2}0]$  superpose les colonnes d'un même type (fig. 1.8). La distance Ni-Ni entre deux sites octaédriques vaut de 2,44 à 2,52 Å. La distance moyenne entre deux couches ( $c/4=1,95$  Å) est trop courte pour avoir des chaînes constituées uniquement d'octaèdres reliés par les faces dans lesquelles la distance Ni-Ni serait égale à la distance intercouches. La présence des sites prismatiques permet l'allongement des octaèdres (tableau 1.4) et donc engendre des distances métal métal supérieures à  $c/4$ .

Parallèlement à notre étude, la structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  a été étudiée par Strunk et Müller-Buschbaum. Les cristaux sont obtenus dans un tube d'argent scellé, en utilisant un flux de  $\text{K}_2\text{O}$ . Leurs résultats confirment les nôtres, cependant ces auteurs ne délocalisent pas les atomes de nickel situés au centre des prismes mais envisagent une occupation partielle des sites correspondants. La formule obtenue est alors  $\text{Sr}_{12}\text{Ni}_{7,5}\text{O}_{27}$  soit  $\text{Sr}_4\text{Ni}_{2,5}\text{O}_9$ , il faut cependant remarquer que leurs résultats d'affinement, dans ces conditions, sont nettement moins bons ( $R=0,072$ ).

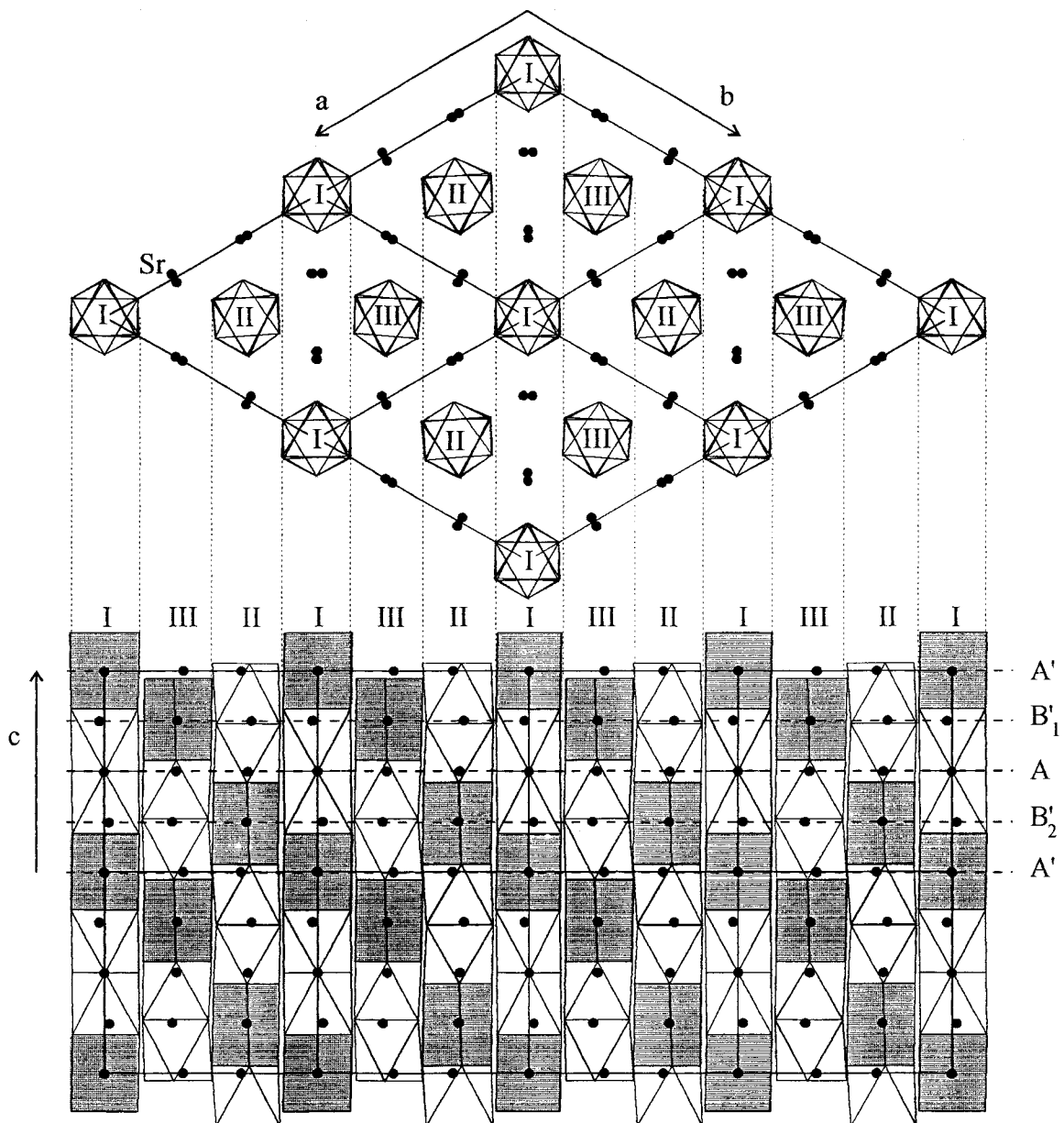


fig. 1.8: Projection de la structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  suivant  $[11\bar{2}0]$ .

#### 2.4. Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre

Connaissant les paramètres de maille de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , nous avons entrepris une étude en diffraction des rayons X sur poudre. Le diagramme de diffraction des cristaux broyés (fig. 1.9) est mesuré sur un diffractomètre Siemens D5000.

Après s'être heurté à certaines difficultés pour sélectionner un monocristal de bonne qualité pour l'étude précédente, il semble impossible d'affiner correctement les paramètres de maille à partir des indexations des raies du diagramme. Les largeurs des raies ne sont pas

homogènes et certaines raies semblent dédoublées. Les raies  $hk0$  sont bien définies de largeur égale à  $0,06^\circ$  alors que les raies  $hkl$  sont beaucoup plus larges largeur ( $0,10^\circ$ ), les écart-types des résultats de l'affinement sont médiocres.

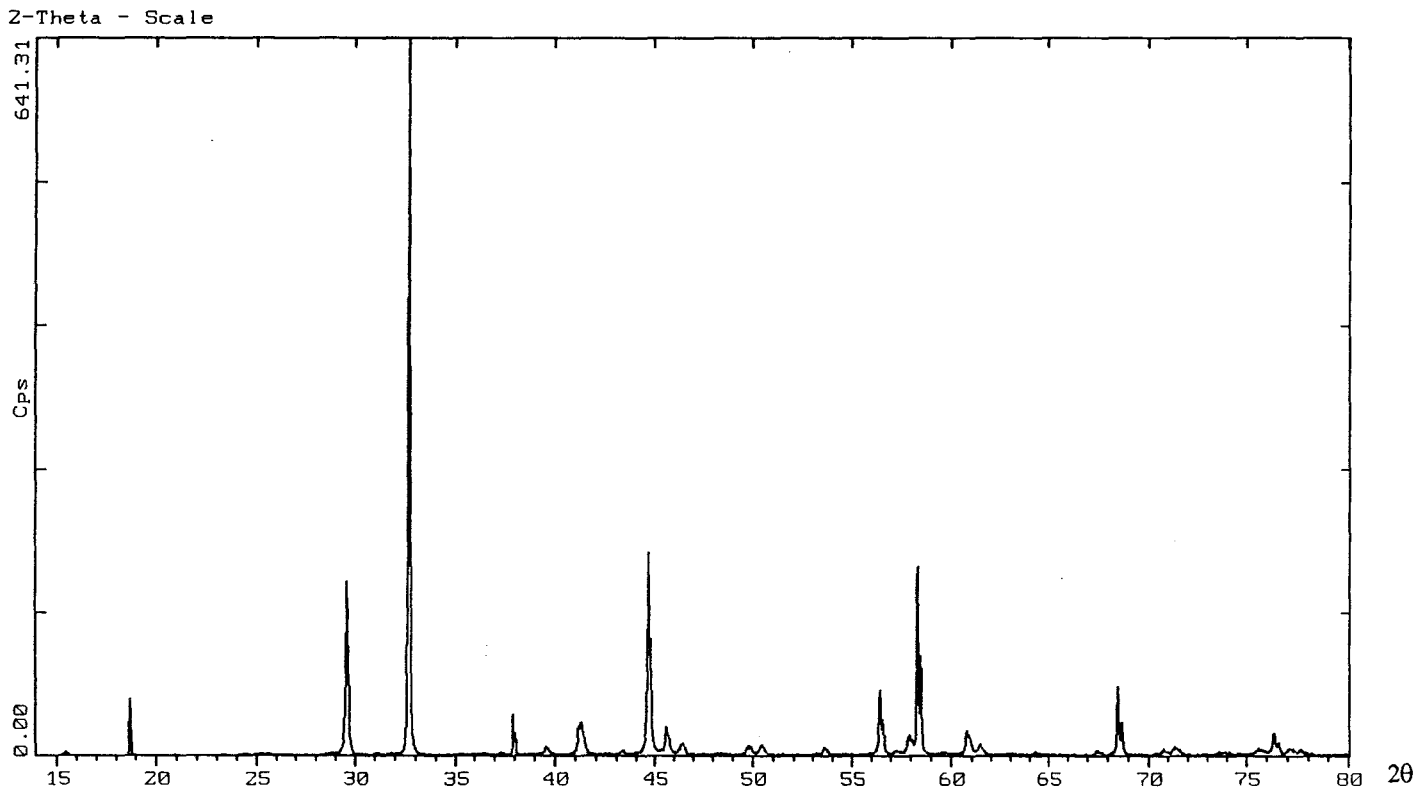


fig. 1.9: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de  $Sr_4Ni_3O_9$

Nous retrouvons les problèmes rencontrés lors de la sélection du monocristal, la préparation n'est pas homogène. Dans tous les cas, les paramètres  $a$  et  $b$  sont corrects mais le paramètre  $c$  est mal défini.

Ceci nous laisse présager une modification de la succession des couches par rapport à la structure de base déterminée par la résolution structurale.

Nous avons donc entrepris l'étude de  $Sr_4Ni_3O_9$  en diffraction électronique et microscopie électronique à transmission haute résolution.

## 2.5. Etude en microscopie électronique à transmission

Les échantillons sont préparés à partir de cristaux broyés, collés sur une grille de cuivre. La diffraction électronique est réalisée à l'aide d'un microscope Jeol 200 CX du Centre Commun de Microscopie de l'U.S.T.L. et les images haute résolution sur un microscope Jeol 4000 EX du laboratoire E.M.A.T. de l'Université d'Anvers.

L'étude porte sur les cristaux initiaux bruts de synthèse mais aussi après recuit à 600°C sous une pression d'oxygène de 80b, et sur les cristaux bruts de synthèse chauffés dans le microscope.

Les clichés de diffraction obtenus pour toutes les phases observées sont apparentés. Ils peuvent ainsi être interprétés par la méthode du "fractional shift" qui permet de retrouver la structure d'un composé à partir de la comparaison de son cliché de diffraction à celui d'une structure de base, connue.

### 2.5.1. Diffraction électronique

Les clichés de diffraction [0001] (fig. 1.10) et  $[11\bar{2}0]$  (fig. 1.11) sont particulièrement intéressants. Le premier permet de vérifier si l'axe trois est conservé, le second correspond à la projection de la structure suivant  $[11\bar{2}0]$  (fig. 1.8) qui superpose les colonnes d'un même type. La structure en trois dimensions peut être reconstituée à partir de cette projection puisque les trois types de colonnes sont distincts. Les images haute résolution associées aux zones de diffraction  $[11\bar{2}0]$  donneront donc des informations significatives sur la structure.

Les paramètres de maille déduits des diagrammes de diffraction électronique de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  sont en accord avec les résultats de l'étude structurale. Les plans [0001] confirment la symétrie



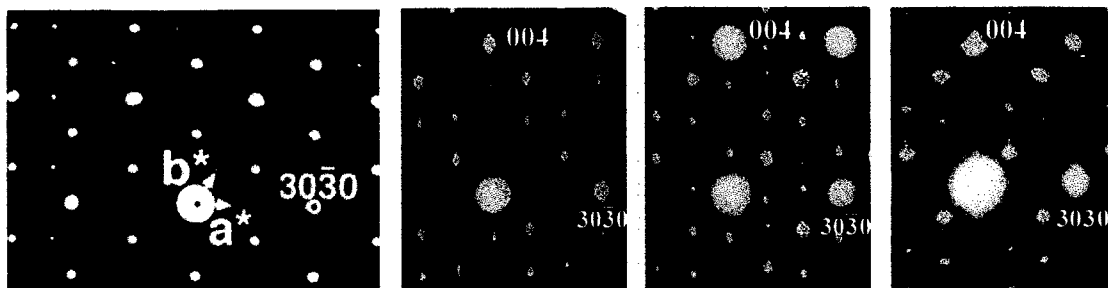


fig. 1.10 : Zone [0001] commune à toutes les phases.

fig. 1.11 : Exemples de diagrammes  $[11\bar{2}0]$  de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  incommensurables rencontrés.

Les zones de diffraction  $[11\bar{2}0]$  des cristaux bruts de synthèse sont perturbées. La majorité des clichés observés est celui présenté fig. 1.12a, mais ils sont quelquefois encore plus complexes (fig. 1.11). En fait, ces perturbations sont de nature incommensurable (fig. 1.12a).

La majorité des diagrammes de diffraction  $[11\bar{2}0]$  de la préparation chauffée sous oxygène est devenue commensurable (fig. 1.12b). De même, le chauffage des cristaux brut de synthèse dans le microscope, sur un porte échantillon chauffant, provoque alors une modification des zones de diffraction  $[11\bar{2}0]$ . La majorité des cristallites présente alors les clichés présentés fig. 1.12c, on observe moins souvent les clichés présentés fig. 1.12d.

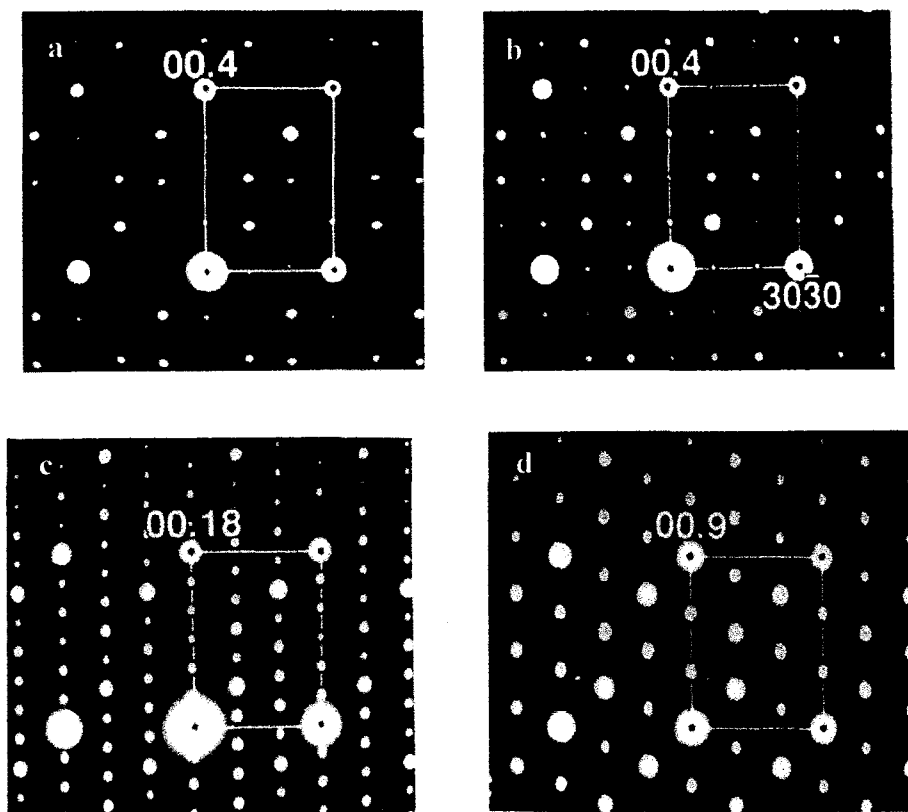


fig. 1.12: Zones  $[1\bar{2}10]$  des phases 4H incommensurable (a), 4H commensurable (b), 18R (c) et 9R (d).

Les zones de diffraction  $[0001]$  de toutes ces phases sont similaires (fig. 1.10). On peut remarquer que le premier hexagone est beaucoup moins intense que le second qui correspond à une maille hexagonale de paramètre  $a/\sqrt{3}$ , c'est à dire à la maille pérovskite de base, définie par l'empilement de couches  $\text{SrO}_3$ .

Les clichés de diffraction  $[11\bar{2}0]$  présentent également un sous réseau de taches plus intenses, commun à toutes les phases. Suivant  $a^*$ , ce sous-réseau correspond à la maille pérovskite de base. Suivant  $c^*$ , il correspond à la hauteur d'une intercouche  $\text{SrO}_3$ , c'est à dire à la hauteur d'un octaèdre. L'indice  $l$  de la tache intense définit le nombre de couches qui constituent la maille. La maille de la préparation chauffée sous oxygène correspond à un empilement de 4 couches et sa symétrie est hexagonale, nous l'appellerons 4H commensurable (fig. 1.12b) et correspond bien à la structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  précédemment déterminée par diffraction X sur monocristal, nous appellerons les cristaux bruts de synthèse 4H incommensurable (fig. 1.12a). Les clichés correspondant aux cristaux bruts de synthèse chauffés dans le microscope présentent une symétrie rhomboédrique, en effet, la condition d'existence des réflexions est  $-h+k+l=3n$  (ou  $h-k+l=3n$ ), l'un résulte d'un empilement de 18

couches (fig. 1.12c) et l'autre résulte d'un empilement de 9 couches (fig. 1.12d) nous les appellerons 18R et 9R respectivement.

### 2.5.2. Interprétation des diagrammes de diffraction

#### a Méthode du "fractional shift"

Les zones de diffraction  $[11\bar{2}0]$  peuvent être interprétées en appliquant la méthode du "fractional shift" [15]. Cette méthode s'applique aux structures modulées. Le cliché de diffraction observé est comparé à celui d'une structure de base, de structure connue. Les taches de diffraction de la structure modulée correspondent alors à des rangées linéaires de spots, satellites des taches de diffraction de la structure de base choisie (les taches de diffraction de la structure de base ne sont pas obligatoirement toutes communes au cliché de diffraction de la structure modulée). Le cliché de diffraction des structures modulées est relié à celui de la structure de base par le vecteur  $\vec{h}$ . Ce vecteur  $\vec{h}$  associé aux satellites permet de passer des taches de diffraction de la structure de base aux taches satellites, correspondant à la structure modulée. Il est défini par :  $\vec{h} = \frac{1}{\Delta}(m - \vec{g} \cdot \vec{R})\vec{e}_n$ ,

$\vec{e}_n$  : vecteur unitaire, perpendiculaire aux interfaces,

$\Delta$  : séparation entre deux interfaces perpendiculaires à  $\vec{e}_n$ ,

$m$  : entier qui définit l'ordre de la tache satellite,

$\vec{g}$  : vecteur de diffraction de la structure de base,  $\vec{g} = h\vec{A}'_1 + k\vec{A}'_2$ ,  $h$  et  $k$  sont les indices de la réflexion et  $\vec{A}'_1$  et  $\vec{A}'_2$  sont les vecteurs réciproques de la structure de base,

$\vec{R}$  : vecteur de déplacement des interfaces,

$\vec{g} \cdot \vec{R}$  : "fractional shift".

L'intensité des satellites est inversement proportionnelle à la distance qui les sépare de la tache de base, conformément à la théorie [15]. La structure de base est choisie de façon à ce qu'elle conserve les taches du sous réseau et que ses taches de diffraction correspondent au barycentre des taches de diffraction de la structure modulée.

La direction du vecteur  $\vec{h}$  est perpendiculaire aux interfaces suivant lesquelles les modulations s'opèrent. Le vecteur  $\vec{R}$  et les interfaces sont déduits du module et de la direction des vecteurs  $\vec{h}$  mesurés sur le diagramme de diffraction. Les glissements successifs

suivant  $\vec{R}$  des blocs délimités par les interfaces de la structure de base donnent la structure modulée associée au diagramme de diffraction observé.

Nous allons illustrer cette méthode en l'appliquant à la phase 4H commensurable, de structure connue. Les zones de diffraction des phases 18R et 9R seront ensuite interprétées.

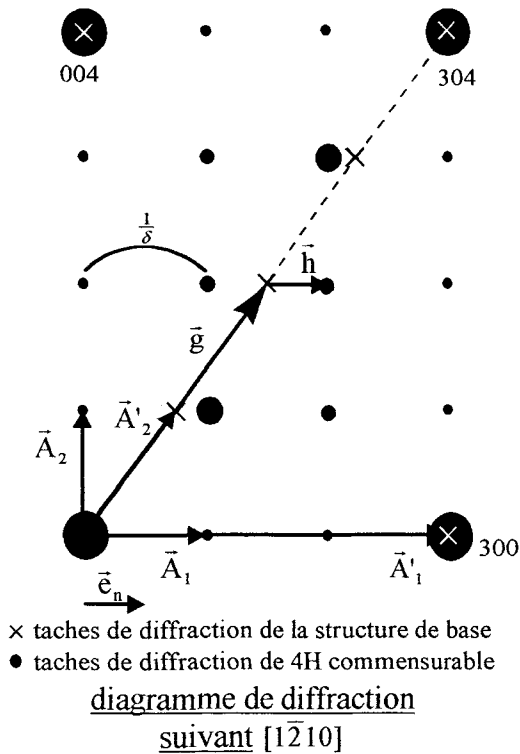
Les clichés de diffraction suivant  $[11\bar{2}0]$  correspondent à la projection de la structure suivant  $[1\bar{1}00]$  (fig. 1.8). Pour plus de clarté, les dessins de structure sont simplifiés, les prismes sont stylisés par des rectangles gris et les octaèdres ne sont pas représentés.

### b 4H commensurable

Les taches du cliché de diffraction de 4H commensurable sont d'autant plus intenses qu'elles sont proches de la diagonale du rectangle formé par les taches 000, 004, 300 et 304 correspondant au sous réseau. La structure de base est choisie de façon à ce que les taches de diffraction qu'elle produirait se placent sur cette diagonale (fig. 1.13), elle est constituée de colonnes formées d'octaèdres et de prismes suivant la séquence : deux octaèdres - un prisme. La projection de cette structure suivant  $[11\bar{2}0]$  est représentée fig. 1.13. Sur ce schéma, les prismes sont représentés par des rectangles gris et les octaèdres sont omis. Les arêtes des prismes ne sont pas représentées car la méthode du "fractional shift" ne considère que deux dimensions : celles de la projection de la structure correspondant au cliché de diffraction. La maille est définie par les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , associés aux vecteurs réciproques  $\vec{A}_1$  et  $\vec{A}_2$ . Le cliché de diffraction de la structure de base est représenté par des croix, celui de 4H commensurable, schématisé par des points, est défini par les vecteurs réciproques  $\vec{A}_1$  et  $\vec{A}_2$ . Chaque tache de base est caractérisée par le vecteur  $\vec{g} = h\vec{A}_1 + k\vec{A}_2$ . Le vecteur  $\vec{h}$  est ici parallèle à  $\vec{A}_1$ , les interfaces sont donc perpendiculaires à  $\vec{A}_1$  ou parallèles à  $\vec{a}_2$  dans l'espace direct. Le vecteur de déplacement  $\vec{R}$  vaut  $-\frac{1}{4}\vec{a}_2$  et  $\Delta$ , la distance entre les interfaces est égale à trois fois la largeur d'une colonne, les calculs permettant de déterminer  $\vec{R}$  et  $\Delta$  sont détaillés sur la figure 1.13. Les intensités observées vérifient bien la théorie, les taches sont d'autant plus intenses qu'elles sont proches de la diagonale, c'est à dire des taches de la structure de base.

Le glissement des interfaces de la structure de base du vecteur  $\vec{R}$  aboutit à la structure 4H commensurable caractérisée par les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ .

Les images haute résolution correspondant à la zone de diffraction  $[11\bar{2}0]$  peuvent être interprétées grâce à la simulation d'images calculées à l'aide du programme Mac Tempas et à partir des positions atomiques de l'affinement structural, pour différentes épaisseurs de cristallite et pour différentes valeurs de défocalisation (fig. 1.14). La superposition des images simulées et observées (fig. 1.15) est parfaite pour une épaisseur de  $50\text{\AA}$  et une défocalisation  $\Delta f$  de  $-700\text{\AA}$  ce qui confirme la validité de la structure. Dans ces conditions, les points blancs les plus intenses représentent la superposition d'un atome de strontium et d'un atome de nickel dans un prisme. Les points moins intenses représentent les atomes de strontium. On retrouve bien la séquence de quatre couches qui définit la maille. Les taches intenses sont alignées par groupe de trois, conformément à la projection de la structure dans cette direction (fig. 1.8), sur laquelle les prismes sont alignés par groupe de trois.



Méthode du "fractional shift":

$$\vec{h} = \frac{1}{\delta}(m - \vec{g} \cdot \vec{R})\vec{e}_n$$

on déduit le vecteur  $\vec{R}$  à partir de  $\vec{h}$  et  $\vec{g}$ , choisis pour une tache de diffraction donnée.

exemple :

$$\vec{g} = h \times \vec{A}'_1 + k \times \vec{A}'_2 = 2\vec{A}'_2$$

$$\vec{R} = x \times \vec{a}'_1 + y \times \vec{a}'_2, \quad x \text{ et } y \text{ réels}$$

par définition :  $\vec{A}'_i \cdot \vec{a}'_j = 1$  si  $i = j$

$$\vec{A}'_i \cdot \vec{a}'_j = 0 \text{ si } i \neq j$$

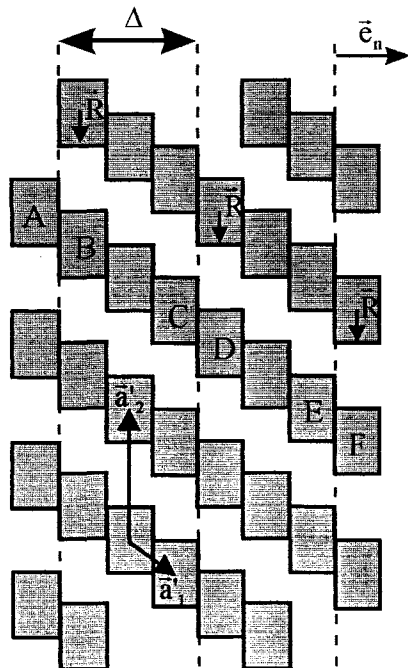
$$\Rightarrow \vec{g} \cdot \vec{R} = 2\vec{A}'_2 \cdot (x\vec{a}'_1 + y\vec{a}'_2) = 2y$$

$$\vec{h} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\delta} \vec{e}_n = -2y \times \frac{1}{\delta} \vec{e}_n$$

$$\Rightarrow y = -\frac{1}{4} \quad \boxed{\vec{R} = -\frac{1}{4} \vec{a}'_2}$$

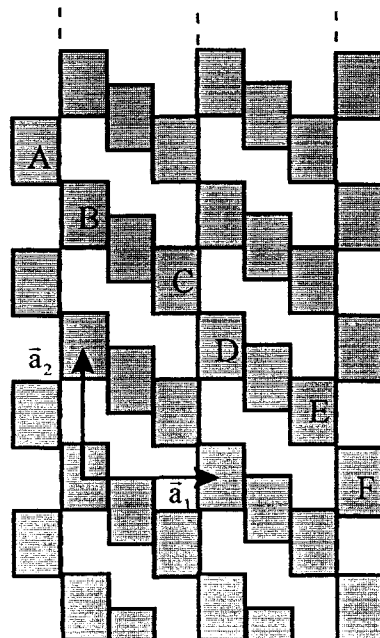
$$\Delta = \delta - \vec{R} \cdot \vec{e}_n = \delta$$

Application à la structure de base de la modulation du vecteur  $\vec{R}$  suivant les interfaces :



----- interfaces

structure de base



structure modulée : structure 4H

fig. 1.13 : Interprétation de la zone de diffraction [112̄0] de la phase 4H commensurable.

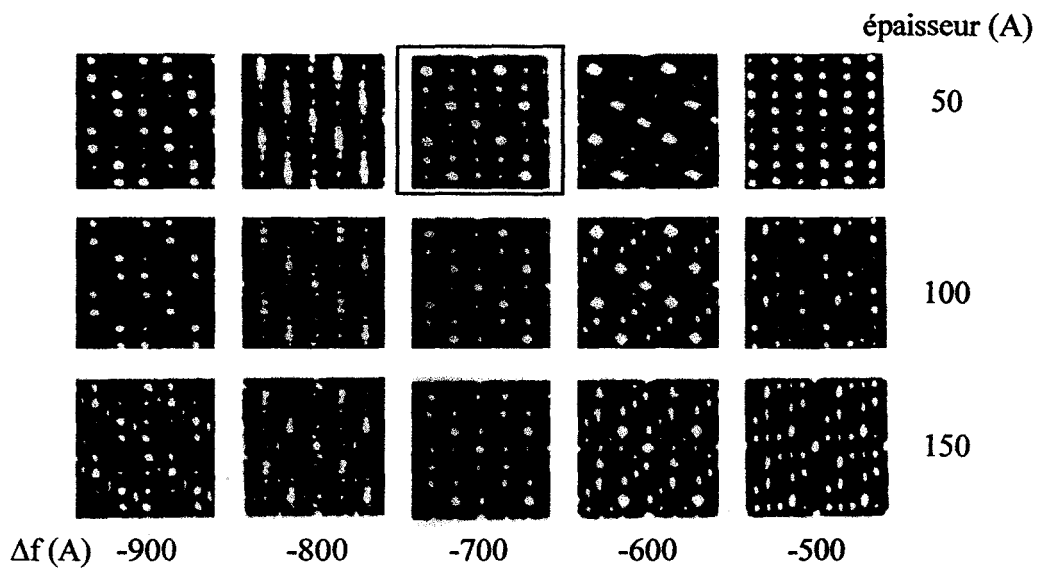


fig. 1.14 : Simulation des images haute résolution pour différentes épaisseurs et différentes défocalisations.

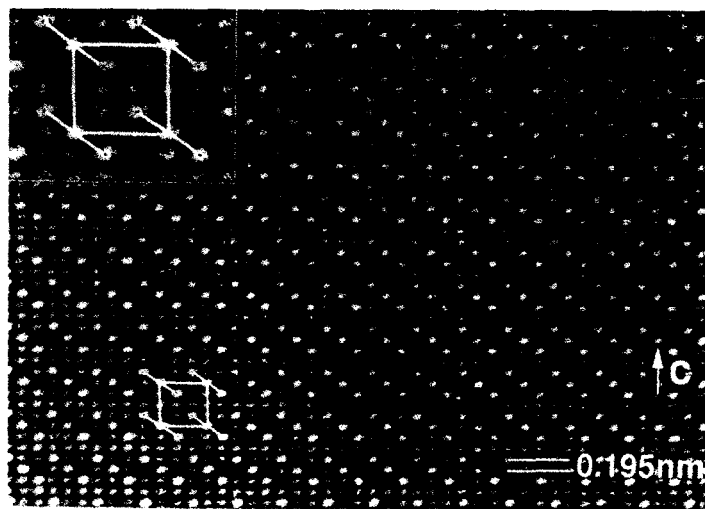


fig. 1.15 : Image haute résolution de la structure 4H commensurable suivant  $[11\bar{2}0]$ .

c 18R et 9R

La phase 4H incommensurable chauffée dans le microscope à 650°C, sur un porte échantillon chauffant, subit des transformations qui conduisent à la formation de nouvelles phases : 9R et 18R. La phase 18R est la plus fréquemment rencontrée.

Les clichés de diffraction  $[11\bar{2}0]$  des phases 18R (fig. 1.12c) et 9R (fig. 1.12d) présentent les conditions d'existence des réflexions d'un système rhomboédrique :

$-h+k+\ell=3n$  (ou  $h-k+\ell=3n$ ). Une sous condition est que les réflexions  $000\ell$  ne sont présentes que si  $\ell$  est multiple de trois.

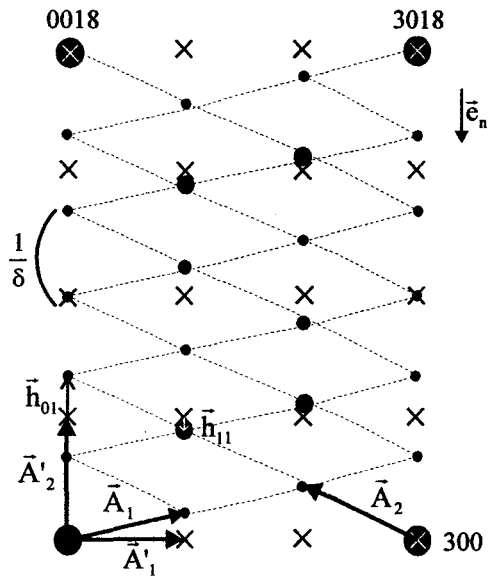
La zone de diffraction peut être interprétée par la méthode du "fractional shift". La phase 4H commensurable peut être choisie comme structure de base. Les diagrammes de la structure de base et de la structure modulée sont superposés, celui de la structure 4H est représenté par des croix (fig. 1.16 et 1.18).  $\bar{A}'_1$  et  $\bar{A}'_2$  sont les vecteurs réciproques associés aux vecteurs  $\bar{a}'_1$  et  $\bar{a}'_2$  de la phase 4H.

### *Structure 18R*

Les vecteurs  $\bar{A}_1$  et  $\bar{A}_2$  sont les vecteurs réciproques associés à la structure 18R (fig. 1.16). Le vecteur  $\bar{h}$  est parallèle à  $\bar{A}_2$ , les interfaces sont donc perpendiculaires à  $\bar{a}'_2$ , elles sont espacées de  $\Delta = 2a'_2$ . Le vecteur de déplacement  $\bar{R}$  vaut  $-\frac{2}{3}\bar{a}'_1 + \frac{1}{2}\bar{a}'_2$  (calculs fig. 1.16). La structure modulée (fig. 1.16) est formée de colonnes constituées de la succession : POOOPOOOPOOPOO, P représente un prisme et O un octaèdre. Les prismes sont séparés les uns des autres par deux ou trois octaèdres. Les vecteurs  $\bar{a}_1$  et  $\bar{a}_2$  représentent la maille rhomboédrique, les vecteurs  $\bar{a}_h$  et  $\bar{c}_h$  sont les vecteurs de la maille hexagonale qui lui est associée (fig. 1.16). Le paramètre  $c_h$  vaut environ  $35,1\text{\AA}$ . Une des colonnes est représentée avec les octaèdres pour mieux visualiser la séquence d'empilement. On peut remarquer sur cette figure que la méthode utilisée ne tient pas compte de la localisation d'une des arêtes du prisme puisque la projection de la structure suivant  $[1\bar{1}00]$  les assimile à des rectangles. La représentation en 3 dimensions des octaèdres et des prismes le long d'une chaîne montre que l'on peut rencontrer deux types de prismes, un type pour lequel l'arête est visible (schématisé sur le dessin par un trait plein) et un second pour lequel l'arête est caché (schématisé en pointillé). Pour cette structure, la prise en compte de la troisième dimension ne modifie pas  $\bar{c}_h$ .

Cette structure peut se décrire par la succession de couches  $\text{SrO}_3$  (A ou B) et  $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$  (A' ou B'). Trois types de couches lacunaires A' ou B' sont distincts, suivant la localisation de la lacune, nous les notons A' ou B' lorsque la lacune est centrée en  $0,0,z$ , A'\_1 ou B'\_1 lorsqu'elle est centrée en  $2/3,1/3,z$  et enfin A'\_2 ou B'\_2 si elle est centrée en  $1/3,2/3,z$ . La figure 1.17 montre la séquence d'empilement de la phase 18R





× taches de diffraction de la structure de base  
 • taches de diffraction de la phase 18R

diagramme de diffraction  
 suivant  $[1\bar{1}20]$

Méthode du "fractional shift":

$$\bar{h} = \frac{1}{\Delta} (m - \bar{g} \cdot \bar{R}) \bar{e}_n$$

tache 01;  $h = 0$  et  $k = 1$

$$\bar{g} = h \times \bar{A}'_1 + k \times \bar{A}'_2 = \bar{A}'_2, \quad \bar{R} = x \times \bar{a}'_1 + y \times \bar{a}'_2, \quad x \text{ et } y \text{ réels}$$

$$\Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{R} = \bar{A}'_2 \cdot (x\bar{a}'_1 + y\bar{a}'_2) = y$$

$$\bar{h}_{01} = -\frac{1}{2} \times \frac{1}{\delta} \bar{e}_n = \frac{1}{\delta} \times (-y) \bar{e}_n \Rightarrow y = \frac{1}{2}, \quad \bar{R} = x\bar{a}'_1 + \frac{1}{2}\bar{a}'_2$$

tache 11;  $h = 1$  et  $k = 1$

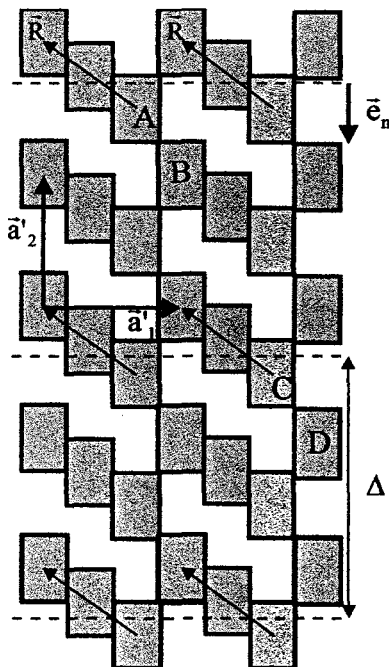
$$\bar{g} = \bar{A}'_1 + \bar{A}'_2, \quad \Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{R} = (\bar{A}'_1 + \bar{A}'_2) \cdot (x\bar{a}'_1 + \frac{1}{2}\bar{a}'_2) = x + \frac{1}{2}$$

$$\bar{h}_{11} = \frac{1}{6} \times \frac{1}{\delta} \bar{e}_n = \frac{1}{\delta} \times \left(-\left(x + \frac{1}{2}\right)\right) \bar{e}_n \Rightarrow x = -\frac{2}{3}, \quad \boxed{\bar{R} = -\frac{2}{3}\bar{a}'_1 + \frac{1}{2}\bar{a}'_2}$$

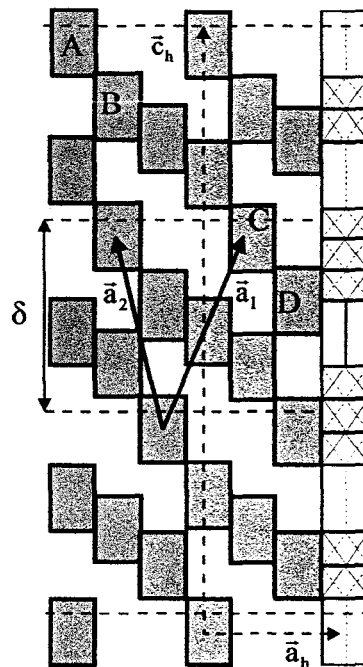
$$\frac{1}{\delta} = \frac{2}{3} A'_2, \quad \delta = \frac{3}{2} a'_2$$

$$\Delta = \delta \cdot \bar{R} \cdot \bar{e}_n = \frac{3}{2} a'_2 - \left(-\frac{2}{3}\bar{a}'_1 + \frac{1}{2}\bar{a}'_2\right) \cdot \bar{e}_n, \quad \bar{e}_n = -\frac{\bar{a}'_2}{|\bar{a}'_2|}$$

$$\boxed{\Delta = 2a'_2}$$



structure de base



structure modulée : structure 18R

$a_1, a_2$  : vecteur de la maille rhomboédrique  
 $a_h, c_h$  : vecteur de la maille hexagonale associée

fig. 1.16: Interprétation du diagramme  $[11\bar{2}0]$  de la phase 18R

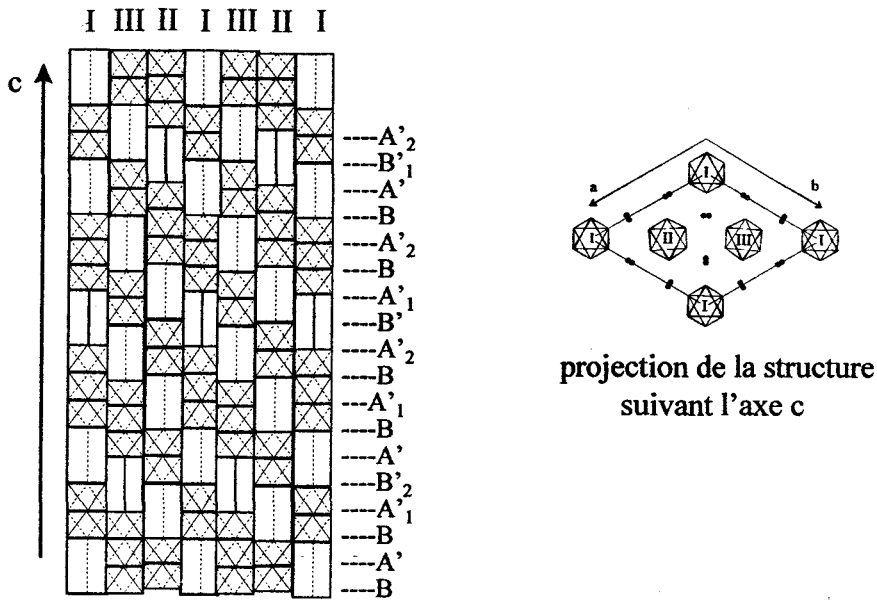
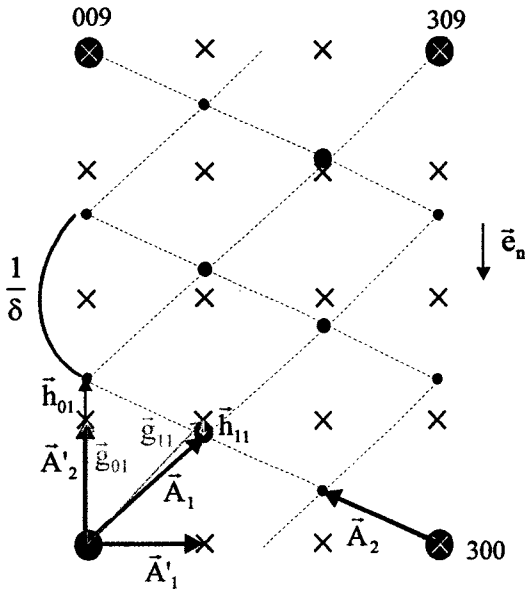


fig. 1.17 : Séquence d'empilement de la phase 18R

### Structure 9R

Le diagramme de diffraction de la phase 9R peut être interprété de la même manière. Le vecteur de déplacement  $\vec{R}$  vaut maintenant  $-\frac{1}{3}\vec{a}'_1 + \frac{1}{4}\vec{a}'_2$  et  $\Delta$  vaut  $a'_2$  (fig. 1.18). La maille rhomboédrique est définie par les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , associés aux vecteurs  $\vec{a}_h$  et  $\vec{c}_h$  de la maille hexagonale lui correspondant. Les colonnes sont constituées de la succession POOOPOO. Le cliché de diffraction  $[11\bar{2}0]$  indique une succession de 9 couches mais la phase 9R résulte de l'empilement de couches A, A', B ou B'. Etant donné que deux couches du même type ne peuvent se succéder, le nombre de couches est obligatoirement pair. La séquence des couches représentée figure 1.19 montre que la structure est décrite par une séquence de 18 couches.

De plus, si la structure est schématisée avec les octaèdres et donc en tenant compte du sens des prismes (fig. 1.18), on peut constater que l'on doit multiplier le nombre de couches de la structure 9R par deux pour retrouver une périodicité. La phase 9R est par conséquent une phase 18R, le paramètre  $c$  vaut en fait environ 35,1 Å. Nous continuerons de l'appeler 9R pour la différencier de la phase précédente.



- × taches de diffraction de la structure de base
- taches de diffraction de la phase 9R

diagramme de diffraction  
suyant [11-20]

Méthode du "fractional shift":

$$\bar{h} = \frac{1}{\delta}(m - \bar{g} \cdot \bar{R})\bar{e}_n$$

tache 01;  $h = 0$  et  $k = 1$

$$\bar{g}_{01} = h \times \bar{A}'_1 + k \times \bar{A}'_2 = \bar{A}'_2, \quad \bar{R} = x \times \bar{a}'_1 + y \times \bar{a}'_2, \quad x \text{ et } y \text{ réels}$$

$$\Rightarrow \bar{g}_{01} \cdot \bar{R} = \bar{A}'_2 \cdot (x\bar{a}'_1 + y\bar{a}'_2) = y$$

$$\bar{h}_{01} = -\frac{1}{4} \times \frac{1}{\delta} \bar{e}_n = \frac{1}{\delta} \times (-y) \bar{e}_n \Rightarrow y = \frac{1}{4}, \quad \bar{R} = x\bar{a}'_1 + \frac{1}{4}\bar{a}'_2$$

tache 11;  $h = 1$  et  $k = 1$

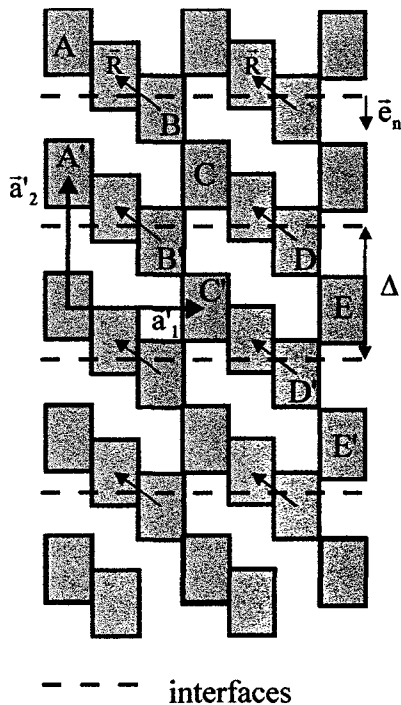
$$\bar{g}_{11} = \bar{A}'_1 + \bar{A}'_2, \quad \Rightarrow \bar{g}_{11} \cdot \bar{R} = (\bar{A}'_1 + \bar{A}'_2) \cdot (x\bar{a}'_1 + \frac{1}{4}\bar{a}'_2) = x + \frac{1}{4}$$

$$\bar{h}_{11} = \frac{1}{12} \times \frac{1}{\delta} \bar{e}_n = \frac{1}{\delta} \times (-(x + \frac{1}{4})) \bar{e}_n \Rightarrow x = -\frac{1}{3}, \quad \bar{R} = -\frac{1}{3}\bar{a}'_1 + \frac{1}{4}\bar{a}'_2$$

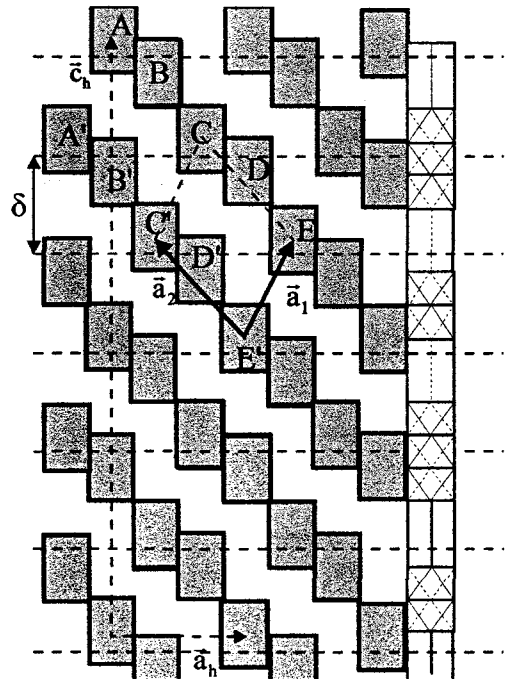
$$\frac{1}{\delta} = \frac{4}{3} A'_2 \quad \delta = \frac{3}{4} a'_2$$

$$\Delta = \delta \cdot \bar{R} \cdot \bar{e}_n = \frac{3}{4} a'_2 \cdot (-\frac{1}{3}\bar{a}'_1 + \frac{1}{4}\bar{a}'_2) \cdot \bar{e}_n, \quad \bar{e}_n = -\frac{\bar{a}'_2}{|\bar{a}'_2|}$$

$$\Delta = a'_2$$



structure de base



structure modulée : structure 9R

$a_1, a_2$  : vecteur de la maille rhomboédrique  
 $a_h, c_h$  : vecteur de la maille hexagonale associée

fig. 1.18: Interprétation du diagramme [11-20] de la phase 9R.

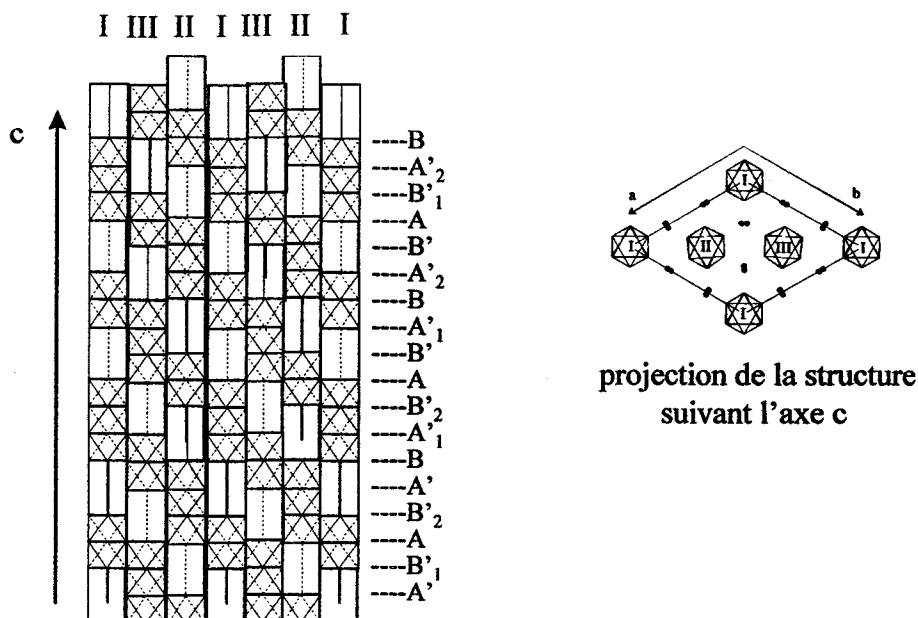


fig. 1.19 : Séquence d'empilement de la structure 9R.

La formule des phases 18R et 9R est la même :  $\text{Sr}_{18}\text{Ni}_{14}\text{O}_{42}$  soit  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ . Ces phases sont plus riches en nickel et en oxygène que  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ . La différence de stœchiométrie est compensée par l'apparition de bande de structure différente (fig. 1.20). Ces zones sont trop étroites pour obtenir un cliché de diffraction leur correspondant. La simulation des images de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  a montré que les atomes de nickel dans les prismes apparaissent sous la forme de points blancs intenses. Si ces zones sont interprétées d'après ce codage, la séquence des octaèdres et prismes des chaînes qui constituent leur structure est : un octaèdre-un prisme, cette structure est isotype de celle de  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  [16]. La stœchiométrie de ces zones serait donc  $\text{Sr}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$  donc moins riche en nickel et oxygène que  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ . La transformation de la phase 4H incommensurable en phases 18R ou 9R ne nécessiterait pas obligatoirement de changement global de stœchiométrie.

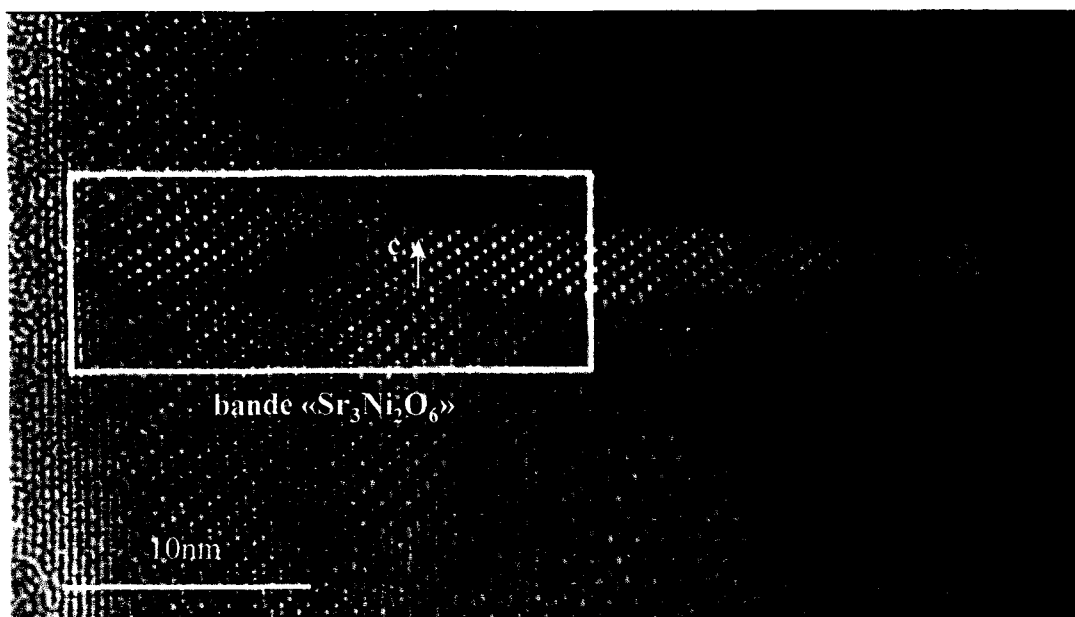


fig. 1.20 : Image haute résolution suivant  $[11\bar{2}0]$  de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  chauffé dans le microscope.

### 2.5.3. 4H incommensurable

Le cliché de diffraction suivant  $[11\bar{2}0]$  de 4H incommensurable (fig. 1.12a) se rapproche de celui de 4H commensurable. La différence réside dans l'inclinaison des taches par rapport à l'horizontale qui rend le cliché incommensurable (fig. 1.21). La zone de diffraction  $[11\bar{2}0]$  présente toutefois un sous réseau commensurable correspondant au sous réseau commun aux phases 4H, 18R et 9R, décrit dans le paragraphe "b)diffraction électronique". Les phases 4H, 18R et 9R ont des structures voisines, elles se différencient par la séquence des octaèdres et des prismes dans les colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  mais le squelette de la structure, constitué par les atomes de strontium est inchangé. En effet, la succession des couches est ABAB..., l'apparition de lacunes en oxygène ne modifie pas le sous réseau formé par les atomes de strontium. On peut attribuer le sous réseau de taches de diffraction aux atomes de strontium.

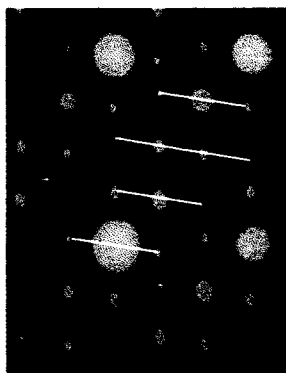


fig. 1.21 : Cliché de diffraction de 4H incommensurable suivant  $[11\bar{2}0]$ .

Le sous-réseau commensurable du cliché de diffraction suivant  $[11\bar{2}0]$  de 4H incommensurable peut être attribué aux atomes de strontium. La structure de 4H incommensurable résultent d'un empilement ABAB... de couches  $\text{Sr}_3\text{O}_9$  et  $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$ , elle est constituée de colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  parallèles à l'axe  $c$ . Le caractère incommensurable est lié à la succession des octaèdres et des prismes dans les colonnes, qui n'est pas périodique donc la succession des couches (lacunaires ou non en oxygène) n'est pas périodique.

La simulation d'images de la structure 4H commensurable a montré que, pour une épaisseur de 50 Å et une défocalisation de -700 Å, les taches intenses représentent les atomes de nickel dans les prismes. Les images haute résolution de 4H incommensurable sont moins faciles à interpréter. On peut observer des zones correspondant à 4H commensurable accolées à des zones incommensurables (fig. 1.22). Les images observées ressemblent aux images de 4H commensurable. Bien que le contraste des images ne permette pas de localiser avec certitude la position des prismes, il est clair que les irrégularités suivant  $\bar{c}$ , liées à une modification du nombre d'octaèdres entre les prismes apparaissent (fig. 1.23). On peut imaginer l'apparition de prismes séparés par un ou trois octaèdres au lieu de deux, de façon aperiodique.

L'augmentation de la proportion d'octaèdres par rapport aux prismes augmente le rapport Ni/Sr et aussi O/Sr. En effet, la formule de ces composés peut être donnée par  $\text{Sr}_m\text{Ni}_{m-n}\text{O}_{3(m-n)}$ ,  $m$  représente le nombre de couches et  $n$  le nombre de prismes par colonne sur une maille. Si  $n$  diminue, les rapports Ni/Sr et O/Sr augmentent, inversement si  $n$  augmente. La transformation à 600°C et sous pression d'oxygène de la phase 4H incommensurable en 4H commensurable est possible, sans changement de la stœchiométrie

moyenne, si le nombre de dimères est compensé par la présence de prismes séparés par un seul octaèdre.

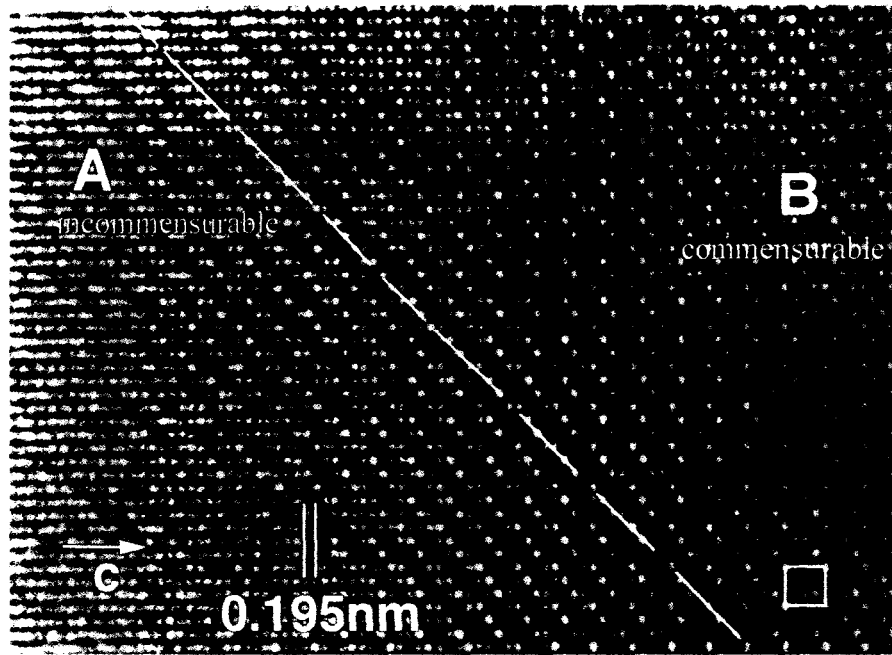


fig.1.22 : Exemple d'image haute résolution de 4H incommensurable suivant  $[11\bar{2}0]$  où deux zones se distinguent.

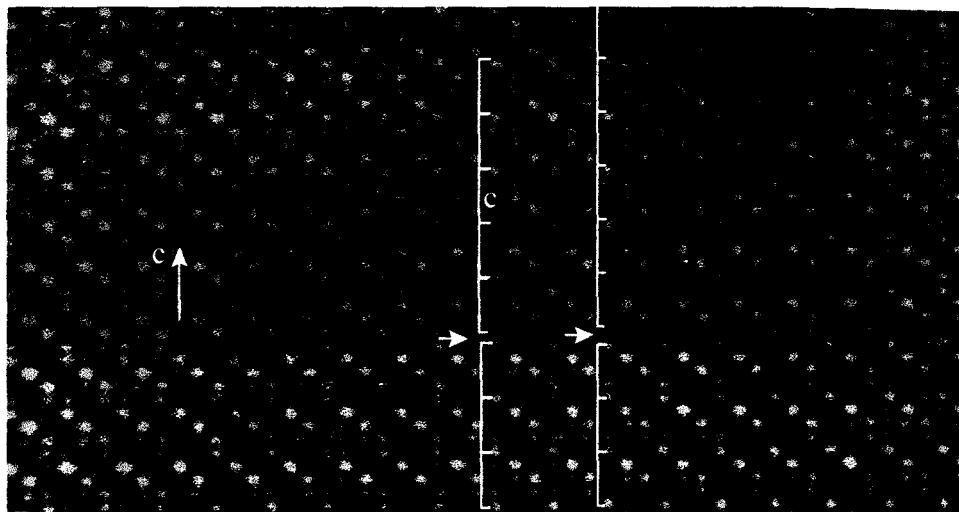


fig.1.23 : Image haute résolution suivant  $[11\bar{2}0]$  de 4H incommensurable, les flèches blanches indiquent une modification de l'intervalle entre deux sites prismatiques (points blancs intenses).



## 2.6. Discussion

L'étude de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  par microscopie électronique montre que la préparation synthétisée dans KOH n'est pas homogène, la majorité des cristaux est incommensurable.

Le chauffage des cristaux sous pression d'oxygène ou dans le microscope entraîne une modification de la structure. La phase 4H incommensurable devient commensurable après recuit sous pression d'oxygène. Le chauffage dans le microscope fait apparaître des zones 9R et 18R entre lesquelles s'intercalent des bandes supposées de structure de type  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$ .

Ces transformations nécessitent le déplacement des atomes de nickel et d'oxygène. Toutes ces structures sont constituées de colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  parallèles à  $c$ , elles résultent donc de l'empilement alterné de couches de type A et B, mais elles se différencient par la succession des octaèdres et prismes dans les colonnes. Les prismes sont créés par les couches lacunaires en oxygène. Ainsi, le passage d'une structure à l'autre implique le déplacement des lacunes. La succession des couches de la structure 4H commensurable est  $\text{AB}'_1\text{A}'\text{B}'_2$ , elle est  $\text{BA}'_1\text{B}'_2\text{A}'\text{BA}'_1\text{BA}'_2\text{B}'\text{A}'_1\text{BA}'_2\text{BA}'\text{B}'_1\text{A}'_2\text{BA}'$  (fig. 1.17) pour la structure 18R et  $\text{BA}'_1\text{B}'_2\text{AB}'\text{A}'_1\text{BA}'_2\text{B}'\text{AB}'_1\text{A}'_2\text{BA}'\text{B}'_1\text{AB}'_2$  pour la structure 9R (fig. 1.19).

Lors des transformations d'une phase à l'autre, l'emplacement des lacunes peut être modifiée, une couche  $\text{B}'_1$  peut, par exemple, donner une couche  $\text{B}'_2$ , cette transformation ne modifie pas la stœchiométrie de la couche mais la vacance en oxygène est déplacée, le prisme est alors déplacé sur une colonne voisine. Une couche A ( $\text{Sr}_3\text{O}_9$ ) peut devenir  $\text{A}'$  ( $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$ ), en cédant une partie de ses atomes d'oxygène à une couche  $\text{B}'$  voisine, qui devient par conséquent B. Un site prismatique centré sur  $\text{A}'$  est donc créé, les atomes d'oxygène formant ce site appartiennent aux couches de type B situées de part et d'autre de  $\text{A}'$ . Deux octaèdres reliés par les faces se transforment en un prisme. La stœchiométrie  $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$  de la couche  $\text{B}'$  qui reçoit les atomes d'oxygène de la couche A devient  $\text{Sr}_3\text{O}_9$ , le site prismatique centré sur la couche  $\text{B}'$  disparaît pour laisser place à deux octaèdres reliés par une face. L'un est occupé par l'atome de nickel du site prismatique, l'autre est occupé par l'atome de nickel d'un des deux sites octaédriques transformé en prisme.

On voit donc que les phases du système Sr-Ni-O sont très sensibles aux conditions de synthèse car il est relativement facile de passer d'une structure à l'autre. La littérature illustre d'ailleurs bien ce phénomène. Le composé  $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,64}\text{O}_{21}$  a récemment été étudié par Campa et al [7]. Le groupe d'espace est  $\text{R}\bar{3}c$  avec  $a=9,467(2)$  Å et  $c=35,87(5)$  Å. Les colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  sont constituées de la succession POOOPOO. La synthèse est effectuée dans KOH à 880°C.

Les auteurs remarquent que les extinctions systématiques varient d'un monocristal à l'autre, leur préparation n'est pas homogène. Ils ont pu néanmoins isoler un cristal qui leur a permis de déterminer la structure de ce nouvel oxyde mixte. La valeur élevée du facteur d'agitation thermique des atomes de nickel occupant les prismes a amené les auteurs à affiner le taux d'occupation de ces atomes à la valeur de 82% les amenant à la formule  $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,64}\text{O}_{21}$  au lieu de  $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$  si les sites prismatiques sont occupés à 100% par les atomes de nickel. Ce composé correspond à la phase 9R. L'augmentation de la température de synthèse dans KOH permet d'augmenter le nombre d'octaèdres entre les prismes, le degré d'oxydation moyen du nickel augmente donc.

Les travaux de R.J. Marcisak et al [1] et Y. Takeda et al [17] montrent également l'importance de la température sur l'évolution des paramètres de maille des composés du système Sr-Ni-O. La température, mais aussi l'atmosphère sont déterminantes. Les phases obtenues cristallisent toujours dans un système hexagonal de paramètre  $a=5,65\text{\AA}$  ou  $\sqrt{3}\times 5,65\text{\AA}$  mais le paramètre  $c$  varie. Cette variation traduit une évolution de la succession des couches en fonction des conditions de synthèse. Plus le milieu est oxydant, plus la proportion de couches  $\text{Sr}_3\text{O}_9$  (couches non lacunaires) augmente et donc plus la proportion d'octaèdres augmente par rapport au nombre de prismes.

Par contre, les structures des composés  $\text{Sr}_3\text{M}_2\text{O}_6$  contenant des colonnes constituées de la succession un octaèdre-un prisme, isostructurales de  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$ , ne semblent pas présenter de défauts. Les composés  $\text{Sr}_3\text{NiMO}_6$  ( $M=\text{Pt}$  [3],  $\text{Yb}$  [5],  $\text{Ir}$  [4]) adoptent tous une structure de type  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  et leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur poudre.

Le système Sr-Ni-O est nettement plus complexe et les composés obtenus sont très sensibles aux conditions de synthèse. D'ailleurs, lors d'une préparation de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , nous avons pu isoler une phase différente dont le spectre des cristaux broyés ressemble à la phase  $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  reportée par Takeda et al [17] et qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3. Etude de $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$ .

#### 3.1. Synthèse

Lors d'une préparation de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ , nous avons isolé une phase différente dont le cliché de diffraction à celui de  $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  [17] qui cristallise dans une maille hexagonale de paramètre  $a_m=5,48\text{Å}$  et  $c_m=4,10\text{Å}$  donc avec une base hexagonale comparable à celle de la famille des composés précédents. Ayant démontré dans les paragraphes précédents l'intérêt de la méthode du "fractional shift" pour la déduction d'un modèle structural à partir des clichés de diffraction électronique, nous avons donc entrepris l'étude de ces cristaux par diffraction électronique. Dans un premier temps une étude photographique par diffraction X a été réalisée.

#### 3.2. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg

Le cristal choisi est une aiguille noire de section hexagonale, l'axe de rotation du cristal est parallèle à l'axe de l'aiguille. Les diagrammes du cristal tournant et de Weissenberg permettent de reconstruire le réseau réciproque, la maille hexagonale  $a_m=5,48\text{Å}$ ,  $c_m=4,10\text{Å}$  est confirmée mais une surstructure qui implique une multiplication du paramètre  $c$  par 5 et le paramètre  $a$  par  $\sqrt{3}$  est observée (fig.1.24). La maille est en fait hexagonale, de paramètres  $a=\sqrt{3}a_m=9,49\text{Å}$  et  $c=5c_m=20,5\text{Å}$ . Les paramètres de la maille moyenne correspondent aux paramètres de maille de  $\text{Sr}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ .

La symétrie est trigonale et la condition d'existence des réflexions  $h\bar{h}0\ell$   $\ell=2n$  apparaît et les groupes d'espace les plus probables pour ce composé sont donc  $P\bar{3}c1$  et  $P3c1$ . Une analyse par diffraction électronique a donc ensuite été réalisée sur quelques cristaux broyés.

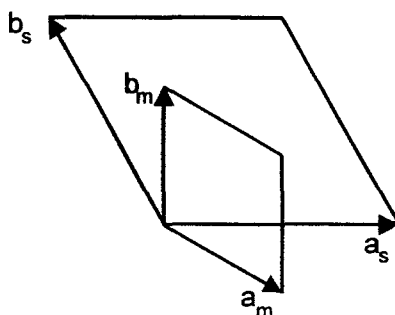


fig. 1.24: Relation entre la maille moyenne et la maille de surstructure.

### 3.3. Diffraction électronique

Les diagrammes de diffraction de  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$  permettent de reconstituer la maille hexagonale, de paramètres  $a=9,47\text{\AA}$  et  $c=20,5\text{\AA}$ . Le diagramme de diffraction  $[11\bar{2}0]$  (fig. 1.25) confirme la condition d'existence des réflexions :  $h\bar{h}0\ell$   $\ell=2n$ . Il faut compter cinq taches suivant  $c^*$  pour arriver au sous réseau de taches plus intenses, en tenant compte des extinctions, la tache intense est indexée (0010), la structure est donc constituée d'une séquence de 10 couches. Nous appellerons cette phase 10H. La méthode du "fractional shift" peut être utilisée pour interpréter les diagrammes de diffraction et ainsi déduire la structure de cette phase 10H.

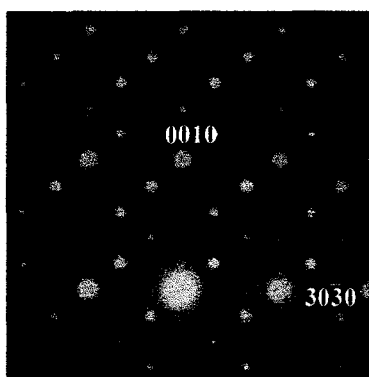
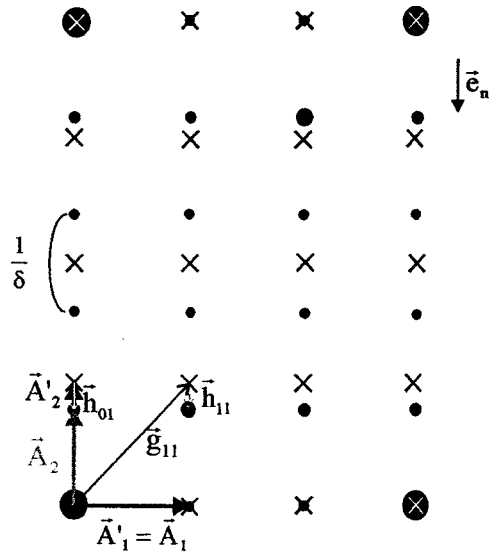


fig. 1.25: Zone de diffraction  $[11\bar{2}0]$  de  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$ .

La zone de diffraction  $[11\bar{2}0]$  est interprétée à partir de la phase 4H commensurable.  $\vec{A}'_1$ ,  $\vec{A}'_2$  et  $\vec{A}_1$ ,  $\vec{A}_2$  sont les vecteurs réciproques des phases 4H et 10H respectivement (fig. 1.26). Les interfaces sont perpendiculaires aux colonnes et le vecteur  $\vec{R}$  vaut  $-\frac{1}{4}\vec{a}'_2$ .  $\Delta$ , distance entre les interfaces est égale à  $a'_2$  (calculs sur la fig. 1.26). Le déplacement des interfaces du vecteur  $\vec{R}$  sur la structure 4H conduit à la structure de 10H. La succession des octaèdres et des prismes des colonnes de la structure modulée 10H est POOO. Le paramètre  $a_2$  de cette phase vaut  $10,2\text{\AA}$ , mais les extinctions ne sont pas prises en compte pour l'interprétation des zones de diffraction car la projection de la structure ne permet pas de différencier les deux types de prismes présents dans une chaîne (fig. 1.26). Il faut multiplier le paramètre  $a_2$  par deux pour retrouver le motif en trois dimensions. La séquence d'empilement des couches est  $B'ABA'_1B'_2A'BAB'_1A'_2$  (fig. 1.27), elle mène à la formule  $\text{Sr}_{10}\text{Ni}_8\text{O}_{24}$  soit  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$ .



× taches de diffraction de la structure de base  
 ● taches de diffraction de la phase 10H

diagramme de diffraction  
 suivant  $[1\bar{2}10]$

Méthode du "fractional shift":

$$\bar{h} = \frac{1}{\Delta} (m - \bar{g} \cdot \bar{R}) \bar{e}_n$$

tache 01;  $h = 0$  et  $k = 1$

$$\bar{g} = h \times \bar{A}'_1 + k \times \bar{A}'_2 = \bar{A}'_2, \quad \bar{R} = x \times \bar{a}'_1 + y \times \bar{a}'_2, \quad x \text{ et } y \text{ réels}$$

$$\Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{R} = \bar{A}'_2 \cdot (x\bar{a}'_1 + y\bar{a}'_2) = y$$

$$\bar{h}_{01} = \frac{1}{4} \times \frac{1}{8} \bar{e}_n = \frac{1}{8} \times (-y) \bar{e}_n \Rightarrow y = -\frac{1}{4}, \quad \bar{R} = x\bar{a}'_1 - \frac{1}{4}\bar{a}'_2$$

tache 11;  $h = 1$  et  $k = 1$

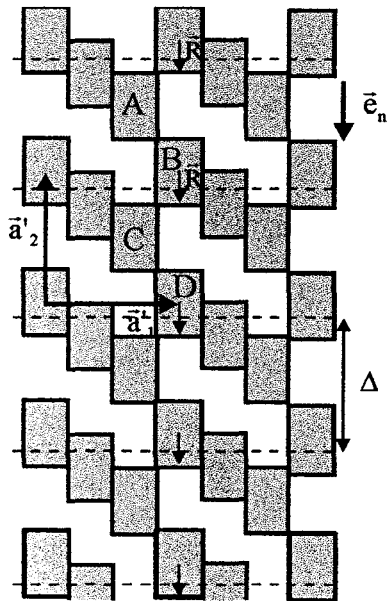
$$\bar{g} = \bar{A}'_1 + \bar{A}'_2, \quad \Rightarrow \bar{g} \cdot \bar{R} = (\bar{A}'_1 + \bar{A}'_2) \cdot (x\bar{a}'_1 - \frac{1}{4}\bar{a}'_2) = x - \frac{1}{4}$$

$$\bar{h}_{11} = \frac{1}{4} \times \frac{1}{8} \bar{e}_n = \frac{1}{8} \times (-(x + \frac{1}{4})) \bar{e}_n \Rightarrow x = 0, \quad \boxed{\bar{R} = -\frac{1}{4}\bar{a}'_2}$$

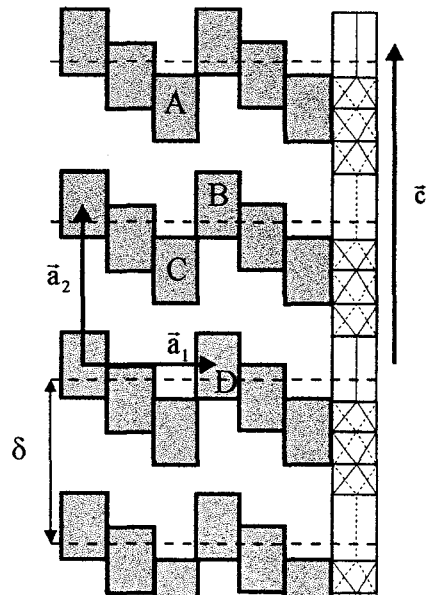
$$\frac{1}{8} = \frac{4}{3} A'_2 \quad \delta = \frac{5}{4} a'_2$$

$$\Delta = \delta - \bar{R} \cdot \bar{e}_n = \frac{5}{4} a'_2 - (-\frac{1}{4}\bar{a}'_2) \cdot \bar{e}_n, \quad \bar{e}_n = -\frac{\bar{a}'_2}{|\bar{a}'_2|}$$

$$\boxed{\Delta = a'_2}$$



structure de base, structure 4H



structure modulée : structure 10H

fig. 1.26 : Application de la méthode du "fractional shift" à  $Sr_5Ni_4O_{12}$ , phase 10H.

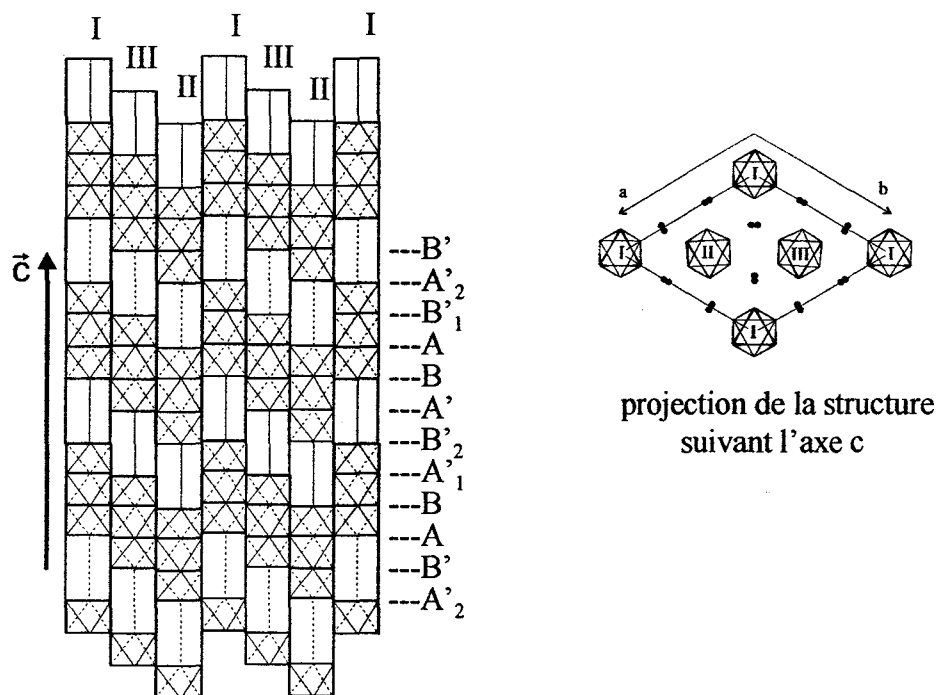


fig. 1.27 : Séquence d'empilement dans  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$ , de structure 10H.

#### 4. Conclusion

Les phases du système Sr-Ni-O sont très délicates à étudier par diffraction X sur poudre ou sur monocristal. Dans ce cas, la diffraction et la microscopie électronique se révèlent être des outils très performants. De nombreuses phases de compositions différentes doivent pouvoir être préparées en variant légèrement les conditions expérimentales. De plus pour une même composition, plusieurs polytypes sont obtenus selon les conditions, ce qui complique davantage l'étude de ce système.

## 5. Bibliographie

- [1] R. J. MARCISAK and L. KATZ, *J. Solid State Chem.* **24**, 295-300 (1978)
- [2] J. S. LANDER, *Acta Crystallogr.* **4**, 148 (1951)
- [3] T. N. NGUYEN, D. M GIAQUINTA, and H.-C. zur LOYE, *Chem. Mater.* **6**, 1642-1646 (1994)
- [4] T. N. NGUYEN and H.-C. zur LOYE, *J. Solid State Chem.* **117**, 300-308 (1995)
- [5] M. JAMES and J. P. ATTFIELD, *J. Mater. Chem.* **4**(4), 575-578 (1994)
- [6] C. DUSSARRAT, J. FOMPEYRINE and J. DARRIET, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **32**, 3-14 (1995)
- [7] J. CAMPA, E. GUTIERREZ- PUEBLA, A. MONGE, I. RASINES, and RUIZ-VALERO, *J. Solid State Chem* **126**, 27-32 (1996)
- [8] J. LEE AND G. F. HOLLAND, *J. Solid State Chem* **93**, 267-271 (1991)
- [9] M. STRUNK UND HK. MULLER-BÜSCHBAUM, *J. Alloys Comp.* **209**, 189-192 (1994)
- [10] J. DE MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Crystallogr.*, **19**, 1014 (1965)
- [11] "Crystallographic Computing 3", Eds. G. M. SHELDRIK, C. KRUGER and R. GODDARD, Oxford University Press, pp. 175-189 (1985)
- [12] R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976)
- [13] A. P. WILKINSON and A. K. CHEETHAM, W. KUNNMAN and A. KVICK, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 453-459 (1991)
- [14] J. L. HODEAU, H. Y. TU, P. BORDET, T. FOURNIER, P. STROBEL and M. MAREZIO, and G. V. CHANDRASHEKHAR, *Acta Crystallogr.* **B48**, 1-11 (1992)
- [15] S. AMELINCKX, J. VAN LANUYT and G. VAN TENDELOO IN "MODULATED STRUCTURE MATERIALS", Eds. T. Tsakalakos, Dordrecht Martinus Nijhoff Publ. p.183 (1984)
- [16] J. DARRIET and A. SUBRAMANIAN, *J. Mater. Chem.* **5**(4), 543-552 (1995)
- [17] Y. TAKEDA, T. HASHINO, H. MIYAMOTO, F. KANAMARU, S. KUME and K. KOIZUMI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1599-1601 (1972)

## Chapitre II

Nouveaux oxydes de strontium et ruthénium  
obtenus par synthèses hydrothermales.



## 1. Introduction

Le ruthénium présente la série complète des états d'oxydation de 0 à VIII. Dans les oxydes simples les états rencontrés sont le degré IV ( $\text{RuO}_2$ ) et VIII ( $\text{RuO}_4$ ), mais les degrés intermédiaires ont été mis en évidence notamment en solution où les anions ruthénate  $\text{RuO}_4^{2-}$  et perruthénate  $\text{RuO}_4^-$  ont pu être stabilisés. L'étude du système Sr-Ru-O est extrêmement intéressante car des composés contenant du ruthénium à différents degrés d'oxydation ont été isolés. Le ruthénium est tétravalent dans  $\text{SrRuO}_3$  [1],  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  [2] et  $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [3], il est au degré +5 dans  $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$  [4] et au degré +6 dans  $\text{SrRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5]. La structure de ce dernier oxyde n'est pas connue, mais par comparaison au composé  $\text{BaRuO}_3(\text{OH})_2$  [6], sa formulation pourrait être  $\text{SrRuO}_3(\text{OH})_2$ . Au niveau structural ce composé hydroxylé doit être considéré à part. L'intérêt de cette famille est que la structure de tous ses composés peut être décrite par la succession de couches formées d'atomes de strontium et d'oxygène, dérivées de celles de la structure pérovskite, entre lesquelles s'intercalent les atomes de ruthénium en sites octaédriques. Ce type de description peut laisser envisager une famille très vaste d'oxydes où le ruthénium peut être présent à des degrés d'oxydation mixtes et élevés.

Les composés précédents sont synthétisés sous pression atmosphérique. Afin d'obtenir de nouveaux oxydes de strontium et ruthénium, nous avons exploité la méthode des synthèses sous pression. L'autoclave utilisé (fig. 2.1) permet d'atteindre une pression de 4000 bars et une température de 700°C. L'utilisation d'une pression dans la fourchette de 1 à 10 kbars permet de stabiliser des composés dans lesquels le métal de transition présente un degré d'oxydation mixte ou élevé comme par exemple  $\text{LaCu}^{3+}\text{O}_3$  [7, 8] ou  $\text{Na}_2\text{Ni}^{4+}\text{F}_6$  [9]. Pour de nombreuses réactions, l'utilisation de l'eau et d'un agent oxydant comme milieu réactionnel augmente la cinétique [10].

La synthèse se déroule en tubes d'or scellés. En faisant varier les conditions expérimentales, nous avons pu isoler trois nouveaux oxydes de strontium et ruthénium :  $\text{SrRuO}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  et  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .

Ce chapitre présente les synthèses et les études structurales par diffraction des rayons X de ces nouveaux oxydes. Une étude en microscopie électronique, ainsi que des mesures de conductivité en fonction de la température, complètent la caractérisation de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .

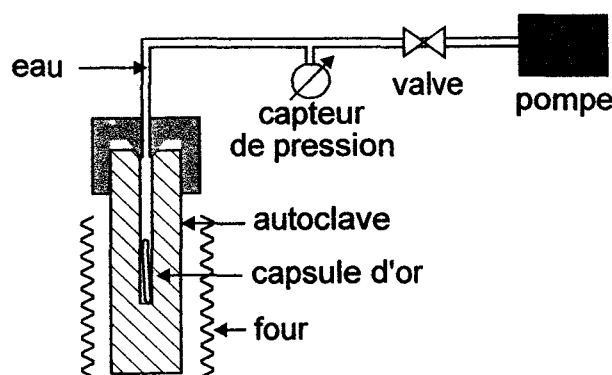


fig. 2.1 : Autoclave utilisé pour les synthèses sous pression.

## 2. SrRuO<sub>4</sub>

### 2.1. Préparation

SrRuO<sub>4</sub> est préparé sous conditions hydrothermales. Une millimole de Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O et 0,25 millimoles de RuO<sub>2</sub> sont intimement mélangées puis introduites dans une capsule en or qui est ensuite remplie à 50% de son volume d'une solution d'hypochlorite de sodium 1,68·10<sup>-3</sup> mol/L. La capsule est scellée, portée à 480°C et 1800 bars pendant 4 jours puis à 630°C, 2100 bars pendant 7 heures. Après retour à température ambiante et pression atmosphérique, le contenu de la capsule est lavé à l'eau distillée, filtré et séché. Nous récupérons des cristaux gris, de forme octaédrique (fig. 2.2), mélangés à de la poudre grise. Nous avons entrepris l'étude des cristaux par diffraction des rayons X.

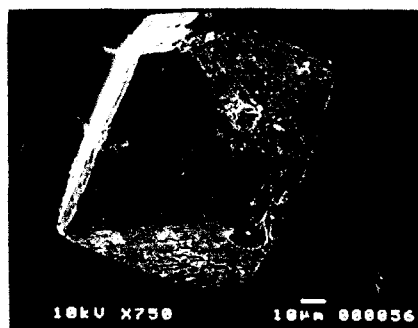


fig. 2.2 : Image de microscopie électronique à balayage d'un cristal de SrRuO<sub>4</sub>

## 2.2. Détermination de la structure

Le cristal sélectionné pour l'étude structurale est un octaèdre très légèrement allongé de 0,036 cm de haut et 0,024 cm d'arête.

La recherche automatique de la maille à partir de 25 réflexions mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100 indique une maille quadratique I de paramètres :  $a=5,368(3)\text{Å}$  et  $c=11,97(1)\text{Å}$ . Le réseau et les paramètres de maille sont voisins de ceux de  $\text{KRuO}_4$  [11] qui cristallise dans une maille quadratique I,  $a=5.609(2)\text{Å}$   $c=12.901(2)\text{Å}$ .

### 2.2.1. Collecte des intensités

Les intensités sont collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100. L'exploration d'une demi-sphère de l'espace réciproque délimitée par  $\theta$  compris entre 2 et 30° permet la collecte de 995 réflexions. Seules les 817 réflexions telles que l'intensité  $I$  est supérieure ou égale à  $3 \times \sigma(I)$  sont retenues pour la suite de l'étude structurale. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz, de la polarisation et des effets d'absorption en utilisant la méthode de De Meulenaer et Tompa [12]. Les faces du monocristal sont indexées à l'aide du diffractomètre automatique ; le coefficient d'absorption, calculé pour la formule  $\text{SrRuO}_4$ , vaut  $183 \text{ cm}^{-1}$ . Les réflexions sont regroupées par équivalentes dans le groupe de Laue 4/m, le facteur de regroupement  $R_{\text{int}}$  vaut 0,032. Les réflexions  $hk0$  pour lesquelles  $h$  est impair et  $00\ell$  pour lesquelles  $\ell$  n'est pas multiple de 4 sont absentes, ces conditions d'existence définissent le groupe d'espace  $I4_1/a$ . Les conditions de la collecte des intensités sont regroupées dans le tableau 2.1.

<u>Données cristallographiques</u>											
Système	quadratique										
Groupe de Laue	4/m										
Groupe d'espace	I4 <sub>1</sub> /a										
Paramètres de maille	a=5,368(3)Å et c=11,97(1)Å										
Volume (Å <sup>3</sup> )	344,9										
Z	4										
Masse volumique calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	4,88										
<u>Collecte des intensités</u>											
Diffractomètre	Philips PW1100										
λ (MoK <sub>α</sub> ), Å	0,7107										
Mode de balayage (°)	ω-2θ										
Largeur de balayage (°)	1,2										
Domaine angulaire (θ °)	2-30										
Réflexions de référence	$\bar{1}14\ 0\bar{2}4\ 00\bar{4}$										
Espace réciproque exploré	-7 ≤ h ≤ 7 -7 ≤ k ≤ 7 0 ≤ l ≤ 16										
Nombre de réflexions mesurées	955										
Nombre de réflexions I > 3σ(I)	817										
Nombre de réflexions indépendantes	202										
μ (cm <sup>-1</sup> ) (pour λ (K <sub>α</sub> )=0,7107)	183,5										
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr><td>112</td><td rowspan="8" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td><td rowspan="8" style="vertical-align: middle;">0,01</td></tr> <tr><td>1<math>\bar{1}</math>2</td></tr> <tr><td><math>\bar{1}</math>12</td></tr> <tr><td><math>\bar{1}</math><math>\bar{1}</math>2</td></tr> <tr><td>11<math>\bar{2}</math></td></tr> <tr><td>1<math>\bar{1}</math><math>\bar{2}</math></td></tr> <tr><td><math>\bar{1}</math>1<math>\bar{2}</math></td></tr> <tr><td><math>\bar{1}</math><math>\bar{1}</math><math>\bar{2}</math></td></tr> </table>	112	}	0,01	1 $\bar{1}$ 2	$\bar{1}$ 12	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2	11 $\bar{2}$	1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	$\bar{1}$ 1 $\bar{2}$	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$
112	}	0,01									
1 $\bar{1}$ 2											
$\bar{1}$ 12											
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 2											
11 $\bar{2}$											
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$											
$\bar{1}$ 1 $\bar{2}$											
$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$											
Facteur de transmission mini et maxi	0,0656-0,1119										
Facteur de regroupement R <sub>int</sub>	0,032										
<u>Résultats de l'affinement</u>											
Nombre de paramètres affinés	15										
R	0,042										
R <sub>w</sub> (w=1)	0,046										

tableau 2.1: Caractéristiques cristallographiques, conditions de collecte des intensités et résultats de l'affinement de SrRuO<sub>4</sub>.

### 2.2.2. Affinement de la structure

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. L'exploitation de la fonction de Patterson permet de placer les atomes de strontium et de ruthénium en site 4a (0,1/4,1/8) et 4b (0,1/4,5/8) respectivement. L'affinement de ces positions et du facteur d'échelle aboutit à un facteur d'accord de 0,124. Les atomes d'oxygène, révélés par la synthèse de Fourier différence suivant l'affinement, se situent en position générale 16f ( $x=0,63$  ;  $y=0,01$  ;  $z=0,21$ ). Cette position est ajoutée à celle des atomes lourds dans le processus d'affinement, le facteur d'accord vaut 0,063. L'utilisation de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes et l'affinement du facteur d'extinction secondaire permettent finalement de baisser les facteurs d'accord aux valeurs de  $R=0,042$  et  $R_w=0,046$  (tableau 2.1).

Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les facteurs d'agitation thermique figurent respectivement dans les tableaux 2.2 et 2.3.

L'étude structurale confirme l'hypothèse sur la formule de ce composé, il s'agit donc d'un ruthénate de strontium de formule  $\text{SrRuO}_4$ .

Atome	site	x	y	z	$B_{\text{eq}} (\text{Å}^2)$
Sr	4a	0	1/4	1/8	0,38(3)
Ru	4b	0	1/4	5/8	0,57(3)
O	16f	0,635(1)	-0,011(1)	0,2063(6)	0,6(1)

tableau 2.2: Coordonnées et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $\text{SrRuO}_4$ ,

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sr	0,0053(7)	$=U_{11}$	0,0039(9)	0	0	0
Ru	0,0068(7)	$=U_{11}$	0,0082(9)	0	0	0
O	0,007(3)	0,010(3)	0,007(3)	-0,001(3)	0,003(3)	-0,003(3)

tableau 2.3 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope de  $\text{SrRuO}_4$ .

### **2.3. Description de la structure et discussion**

Les atomes de ruthénium sont en coordinence tétraédrique (fig.2.3), la distance Ru-O vaut  $1,766(6)\text{Å}$ . Les tétraèdres  $\text{RuO}_4$  sont isolés les uns des autres. Les atomes de strontium assurent la cohésion de la structure, leur indice de coordination est 8, ils relient 8 tétraèdres différents (fig. 2.4). La distance moyenne Sr-O vaut  $2,58\text{Å}$  (tableau 2.4).  $\text{SrRuO}_4$  adopte donc une structure de type scheelite et est isotype de  $\text{KRuO}_4$  [11], perruthénate de potassium, où le ruthénium est oxydé au degré +7. Le ruthénium est au degré +6 dans le ruthénate de strontium

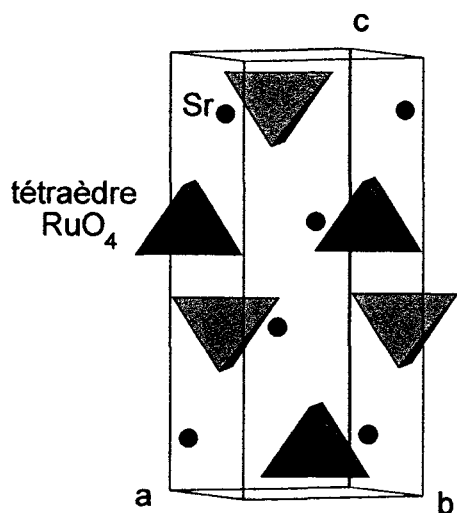


Fig. 2.3 : Vue en perspective de la structure de  $\text{SrRuO}_4$ .

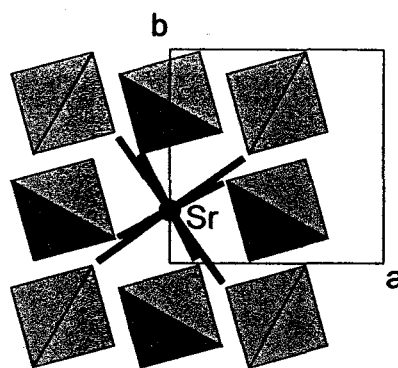


Fig. 2.4 : Environnement de strontium dans  $\text{SrRuO}_4$ .

Dans  $\text{SrRuO}_4$  les distances Ru-O valent  $1.766(6)\text{\AA}$ , elles sont plus courtes que dans  $\text{KRuO}_4$  ( $1.79\text{\AA}$ ), ce qui est contraire à la diminution du rayon ionique du ruthénium +6 à +7. Il faut cependant remarquer que la distance Ru-O dans  $\text{KRuO}_4$  est élevée, en effet la somme des rayons ioniques du ruthénium +7 en coordination IV et de l'ion  $\text{O}^{2-}$  en coordination III vaut  $1.74\text{\AA}$  ( $0,38+1,36$ ) [13].

A notre connaissance aucun ruthénate, composé du ruthénium VI contenant l'ion  $\text{RuO}_4^{2-}$ , n'a été isolé à ce jour. Il existe un ruthénate hydraté  $\text{SrRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [5] dont la structure n'a pas été déterminée, mais, par analogie avec le ruthénate de baryum hydraté  $\text{BaRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , il est vraisemblable qu'il s'agisse en fait d'un hydroxo-oxyde de strontium  $\text{SrRuO}_3 \cdot (\text{OH})_2$ . En effet, l'étude structurale de l'oxyde de baryum a montré que le ruthénium est en environnement bipyramidal à base triangulaire, la base de la pyramide est constituée de trois atomes d'oxygène et les sommets sont des atomes d'oxygène de groupements hydroxyde [6].

En dépit de nombreuses tentatives, il ne nous a malheureusement pas été possible de préparer  $\text{SrRuO}_4$  pur.

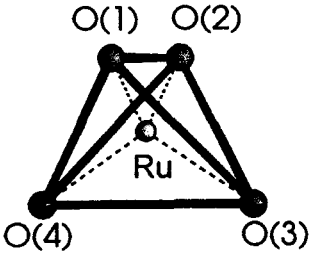
Sr-O	4×2,598(6) 4×2,562(7)	Ru-O	4×1,766(6)	 <p>tétraèdre RuO<sub>4</sub></p>
O <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	2,95(1)	angles		
O <sub>3</sub> -O <sub>4</sub>	2,95(1)	O <sub>1</sub> Ru O <sub>2</sub>	113,1(7)°	
O <sub>1</sub> -O <sub>3</sub>	2,85(1)	O <sub>3</sub> Ru O <sub>4</sub>	113,1(7)°	
O <sub>1</sub> -O <sub>4</sub>	2,85(1)	O <sub>1</sub> Ru O <sub>3</sub>	107,7(7)°	
O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2,85(1)	O <sub>1</sub> Ru O <sub>4</sub>	107,7(7)°	
O <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	2,85(1)	O <sub>2</sub> Ru O <sub>3</sub>	107,7(7)°	
		O <sub>2</sub> Ru O <sub>4</sub>	107,7(7)°	

tableau 2.4 : Principales distances interatomiques, en Å, et angles, en degrés, dans SrRuO<sub>4</sub>.

### 3. Sr<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

#### 3.1. Préparation

Un mélange d'hydroxyde de strontium Sr(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O et de dioxyde de ruthénium, en proportion 2:1 est broyé avec le phosphate de manganèse MnPO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O utilisé comme agent oxydant. Les réactifs sont introduits dans un tube en or rempli d'eau à 50% de son volume. Cette capsule d'or est scellée, placée dans l'autoclave, portée à une température de 460°C et une pression de 1800 bars pendant 72 heures. Le chauffage du four est ensuite coupé.

Le contenu du tube est rincé à l'eau distillée, filtré et séché. Nous obtenons un mélange de deux phases, l'une cristallise sous forme de très petits hexagones noirs, l'autre sous forme de plaquettes carrées, également noires. Seules les plaquettes sont suffisamment grandes pour entreprendre une étude structurale sur monocristal. Une analyse qualitative par EDS sur les cristaux carrés indique l'absence de manganèse. D'autres conditions expérimentales permettent d'obtenir des cristaux hexagonaux de taille convenable pour une étude structurale qui fera l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

#### 3.2. Etude structurale sur monocristal

##### 3.2.1. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg

Le cristal sélectionné est un plaquette de 0,04×0,10×0,12mm<sup>3</sup>.

L'axe de rotation du cristal correspond à une arête de la plaquette. La maille est reconstituée à partir des diagrammes du cristal tournant et de Weissenberg, elle est monoclinique ; a # 10,9Å, b # 5,6Å, c # 6,4Å et β# 105°. La seule condition d'existence des réflexions est h+k pair pour les réflexions hkl, le réseau est donc C.

### 3.2.2. Collecte des intensités

Les intensités sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD4. Les conditions de la collecte sont reportées dans le tableau 2.5. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz, de la polarisation et des effets d'absorption. La formule du composé étant inconnue au départ, le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  est calculé, dans un premier temps, pour la formule  $\text{SrRuO}_3$  en considérant quatre unités formulaires par maille,  $\mu$  vaut  $285 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur sera corrigée lorsque l'affinement de la structure permettra de définir la composition. Les réflexions sont regroupées par équivalentes dans le groupe de Laue 2/m, le facteur de regroupement vaut 0,052. L'absence de conditions d'existence des réflexions autres que  $h+k=2n$  laisse le choix entre les groupes d'espace  $C2/m$ ,  $Cm$  et  $C2$ .

### 3.2.3. Affinement de la structure

La position des atomes de strontium et de ruthénium est déterminée par l'exploitation de la fonction de Patterson dans le groupe d'espace  $C2/m$  centrosymétrique. Les atomes de ruthénium occupent un site 2a ( $x=0$  ;  $y=0$  et  $z=0$ ) et un site 4h ( $x=0$  ;  $y \neq 0,23$  et  $z=1/2$ ), les atomes de strontium un site 4i ( $x \neq 0,67$  ;  $y = 0$  ;  $z \neq 0,14$ ). Le facteur d'échelle et les coordonnées sont affinés, le facteur d'accord vaut 0,143. Les positions des atomes d'oxygène sont relevées sur la synthèse de Fourier différence. Les atomes d'oxygène se répartissent sur trois sites 4i et un site 8j. Les coordonnées correspondantes sont introduites dans le processus d'affinement. La synthèse de Fourier ne fait plus apparaître de maxima significatifs. La formule est  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  avec deux unités formulaires par maille. Le coefficient d'absorption vaut  $201 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant cette valeur le facteur de regroupement vaut 0,042.



<u>Données cristallographiques</u>	
Système	monoclinique
Groupe de Laue	2/m
Groupe d'espace	C2/m
Paramètres de maille	a=10,985(3) b=5,635(1) c=6,452(6) $\beta=105,3(4)^\circ$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	384,7
Z	2
Masse volumique calculée ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	5,51
<u>Collecte des intensités</u>	
Diffractomètre	Nonius CAD4
$\lambda$ ( $\text{MoK}_\alpha$ ), $\text{\AA}$	0,7107
Mode de balayage ( $^\circ$ )	$\omega$ -2 $\theta$
Largeur de balayage ( $^\circ$ )	$1+0,34 \times \tan\theta$
Domaine angulaire ( $\theta$ $^\circ$ )	2-33
Réflexions de référence	$4\bar{2}1$ 002 $4\bar{2}\bar{1}$ $2\bar{2}\bar{1}$ $2\bar{2}0$ 200
Espace réciproque exploré	$-16 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 8$ $-9 \leq l \leq 9$
Nombre de réflexions mesurées	1611
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	1504
Nombre de réflexions indépendantes	931
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (pour $\lambda$ ( $\text{K}_\alpha$ )=0,7107)	201
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	$\left. \begin{array}{l} 100 \\ \bar{1}00 \end{array} \right\} 0,002$ $\left. \begin{array}{l} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{array} \right\} 0,005$ $\left. \begin{array}{l} 001 \\ 00\bar{1} \end{array} \right\} 0,006$
Facteur de transmission mini et maxi	0,185-0,469
Facteur de regroupement $R_{\text{int}}$	0,043
<u>Résultats de l'affinement</u>	
Nombre de paramètres affinés	44
R	0,032
$R_w$ ( $w=1/\sigma(F_o)$ )	0,042

tableau 2.5 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats de l'affinement pour  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ .

L'introduction d'une agitation thermique anisotrope pour tous les atomes et l'affinement du coefficient d'extinction secondaire permet de diminuer les facteurs d'accord aux valeurs finales  $R=0,032$  et  $R_w=0,042$ . Les coordonnées affinées et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans les tableaux 2.6 et 2.7.

Atome	position	x	y	z	$B_{eq}$
Ru(1)	2a	0	0	0	0,33(2)
Ru(2)	4h	0	0,2299(1)	$\frac{1}{2}$	0,29(2)
Sr	4i	0,67081(9)	0	0,1455	0,62(2)
O(1)	8j	-0,0193(4)	0,2458(8)	0,1915(7)	0,57(9)
O(2)	4i	0,1918(7)	0	0,116(1)	0,8(1)
O(3)	4i	0,3839(6)	0	0,475(1)	0,5(1)
O(4)	4i	0,8611(6)	0	0,459(1)	0,7(1)

tableau 2.6 : Coordonnées des atomes et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $Sr_2Ru_3O_{10}$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ru(1)	0,0065(4)	0,0031(4)	0,0042(4)	0	0,0036(3)	0
Ru(2)	0,0044(3)	0,0036(3)	0,0042(3)	0	0,0030(2)	0
Sr	0,0068(4)	0,0078(4)	0,0100(4)	0	0,0043(3)	0
O(1)	0,013(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,001(2)	0,005(2)	-0,002(2)
O(2)	0,008(3)	0,017(3)	0,007(3)	0	0,004(2)	0
O(3)	0,002(3)	0,006(3)	0,011(3)	0	0,002(2)	0
O(4)	0,003(3)	0,008(3)	0,0014(3)	0	0,003(2)	0

tableau 2.7 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope pour  $Sr_2Ru_3O_{10}$ .

### 3.3. Description de la structure et discussion

La figure 2.5 représente une vue en perspective de la structure de  $Sr_2Ru_3O_{10}$ . Les atomes de ruthénium occupent deux types d'octaèdres :  $Ru(1)O_6$  et  $Ru(2)O_6$ . Les octaèdres  $Ru(2)O_6$  sont reliés par les arêtes pour former des chaînes de type rutile  $(RuO_4)_\infty$  parallèles à l'axe  $\bar{b}$  de la maille. Les octaèdres  $Ru(1)O_6$  relient les chaînes de type rutile. Chaque octaèdre  $Ru(1)O_6$  met en commun deux oxygènes d'une arête avec deux sommets libres d'une chaîne rutile et les deux oxygènes de l'arête opposée avec deux sommets de la chaîne rutile voisine (fig. 2.6). Cet assemblage forme un feuillet parallèle au plan (100). Le vecteur de translation  $(\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b})$ , du réseau C, permet de déduire les feuillets les uns des autres.

Les atomes de strontium sont en coordinence 9 (fig. 2.7). Ils relient deux feuillets d'octaèdres et partagent 7 atomes d'oxygène avec l'un et deux avec l'autre (fig. 2.8). Ces

deux dernières liaisons sont plus courtes (2,54(1) et 2,488(8)Å) que les sept précédentes (tableau 2.8).

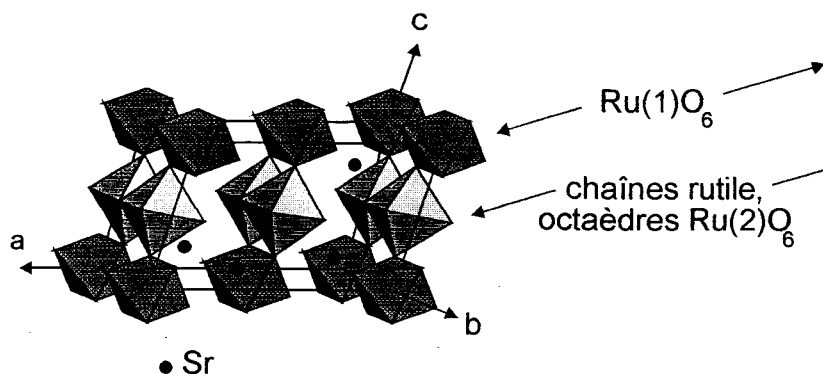


fig. : 2.5 : Vue en perspective de la structure de  $Sr_2Ru_3O_{10}$ .

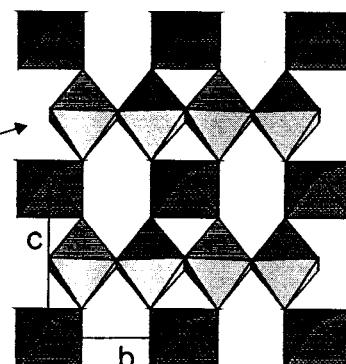


fig. 2.6 : Feuilles d'octaèdres.

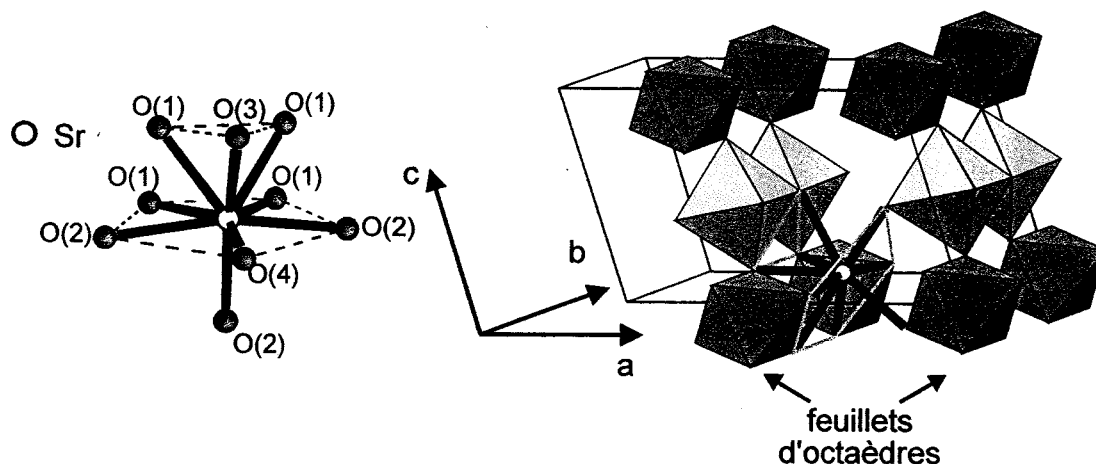


fig. 2.7 : Polyèdre de coordination du strontium dans  $Sr_2Ru_3O_{10}$ .

fig. 2.8 : Atome de strontium entre deux feuilles.

Les octaèdres  $Ru(2)O_6$  des chaînes de type rutile sont fortement déformés (fig.2.9). Les distances Ru-Ru le long d'une chaîne sont alternativement courtes (2,590(1)Å) et longues (3,042(1)Å). Cette situation est analogue à celle rencontrée dans les oxydes  $MO_2$  à structure rutile déformée telle que  $VO_2$ -basse température [14].

Le rapprochement des atomes de ruthénium l'un vers l'autre se traduit par un écartement des atomes d'oxygène de l'arête commune ( $O(4)-O(4) = 2,95(1)Å$ ) ; inversement l'éloignement des atomes de ruthénium se traduit par un rapprochement des atomes d'oxygène ( $O(3)-O(3) = 2,48Å$ ). La distance  $O(3)-O(3)$ , nettement inférieure à deux fois le rayon ionique de l'ion  $O^{2-}$  révèle le caractère covalent marqué de l'interaction entre ces deux atomes. Les

valeurs obtenues sont comparables à celles observées dans  $\text{RuO}_2$  : la distance O-O des arêtes communes aux octaèdres vaut 2,47Å alors que la distance entre atome de ruthénium le long de la chaîne rutile vaut 3,11Å.

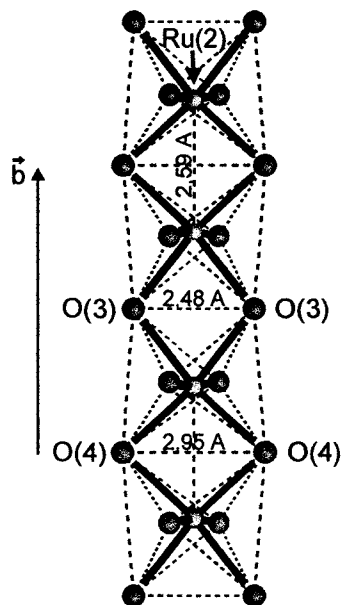


fig. 2.9 : Chaîne rutile  $(\text{RuO})_\infty$  déformée.

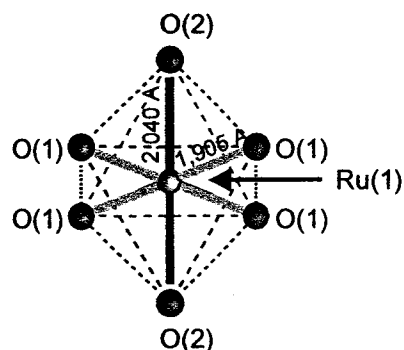


fig. 2.10 : Octaèdre  $\text{Ru(1)O}_6$

La distance courte Ru-Ru le long des chaînes rutile dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  est légèrement inférieure à celle rencontrée dans le ruthénium métallique (2,65 Å). Ceci témoigne de la présence d'une forte interaction entre atomes de ruthénium, la chaîne rutile peut être considérée comme une succession de dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  reliés par des arêtes.

Toutefois la distance métal-métal n'est pas un critère absolu pour rendre compte de l'existence d'une interaction [15] surtout lorsque les atomes sont séparés par un pont anionique. Dans ce dernier cas, il convient d'apprécier l'importance de l'interaction par le calcul du coefficient  $\alpha$  : rapport entre la distance des atomes d'oxygène du pont et la moyenne des autres distances O-O de l'octaèdre. L'interaction métallique entraînant un écartement des atomes d'oxygène communs, la valeur de  $\alpha$  est non seulement une indication de l'existence d'une liaison métal-métal, mais aussi de l'ordre de cette liaison [16]. Ce paramètre est proche de 0,9 dans les oxydes de structure rutile (0,87 dans  $\text{RuO}_2$ ) où les atomes métalliques n'établissent pas de liaison directe ; il vaut approximativement 1 lorsqu'une liaison simple est envisagée et il est supérieur à 1,1 dans les oxydes où l'on soupçonne l'existence d'une double liaison.

Dans le cas des atomes de ruthénium interdimère,  $\alpha$  vaut 0,89, valeur qui confirme l'absence de liaison métal-métal. Par contre,  $\alpha$  vaut 1,07 dans les dimères, ce qui indique l'existence d'une liaison métal-métal.

Le cas des octaèdres appartenant à deux dimères consécutifs se retrouve dans  $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  [17] dont la structure est constituée de l'assemblage tridimensionnel de dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  (formés par deux octaèdres reliés par une arête), reliés par les sommets. Dans ce composé, l'arête O-O mise en commun dans les dimères est courte, la distance O-O vaut 2,474(9)Å, alors que la distance moyenne O-O dans l'octaèdre vaut 2,76 Å. La distance Ru-Ru vaut de ce fait 2,997(1)Å et  $\alpha$  vaut 0,87.

Les dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  caractérisés par une distance Ru-Ru courte se retrouvent dans les composés  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  [18] et  $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$  [19]. Leur structure est bâtie sur le même assemblage tridimensionnel de dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  que  $\text{La}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  mais, cette fois, les octaèdres sont déformés de façon à créer une liaison Ru-Ru de 2,488(1)Å dans  $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$  et de 2,60Å dans  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ . Les distances O-O des arêtes mises en commun valent en effet 2,997(4) et 2,98Å respectivement et le coefficient  $\alpha$  est de 1,08 dans  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$  et 1,09 dans  $\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ .

La distance Ru-Ru égale à 2,590(1)Å rencontrée dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  est très proche de celle calculée dans  $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ .

Les octaèdres  $\text{Ru}(1)\text{O}_6$  sont également déformés (fig. 2.10). Quatre des six liaisons Ru(1)-O sont plus courtes (1,905(5)Å) que la distance Ru(1)-O moyenne (1,95Å). Les atomes d'oxygène impliqués dans ces liaisons courtes font partie de l'environnement de Ru(2). Par contre, les atomes d'oxygène des liaisons plus longues (2,040(7)Å) ne sont communs à aucun autre octaèdre.

Le degré d'oxydation moyen du ruthénium vaut +5,33 dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ . Les distances moyennes Ru(1)-O et Ru(2)-O valent respectivement 2,95Å et 2,96Å, elles sont trop proches pour définir une répartition de ruthénium +5 et +6 entre les sites Ru(1) et Ru(2).

Au vu de la multiplicité des sites, on peut tout au plus émettre l'hypothèse de ruthénium +5 dans les sites Ru(2) et de ruthénium +6 dans les sites Ru(1). Cependant le degré d'oxydation non entier pourrait aussi traduire une délocalisation électronique par le biais des atomes d'oxygène communs aux différents octaèdres.

Ru(1) -O(2) 2×2,040(7)	Ru(2) -O(1) 2×1,947(5)	Sr -O(1) 2×2,613(9)
-O(1) 4×1,905(5)	-O(3) 2×1,964(4)	-O(1) 2×2,761(6)
	-O(4) 2×1,964(5)	-O(2) 2,54(1)
	-Ru(2) <sub>ii</sub> 2,590(1)	-O(2) 2×2,836(1)
	-Ru(2) <sub>ii</sub> <sup>010</sup> 3,042(1)	-O(3) 2,672(9)
		-O(4) 2,488(8)

octaèdre Ru(1)O<sub>6</sub>

O(1) <sub>i</sub> -O(1) <sub>ii</sub> 2,769(9)	O(1) <sub>i</sub> Ru(1) O(1) <sub>ii</sub> 93,2(5)°
O(1) <sub>iii</sub> -O(1) <sub>iv</sub> "	O(1) <sub>iii</sub> Ru(1) O(1) <sub>iv</sub> "
O(1) <sub>ii</sub> -O(1) <sub>iv</sub> 2,62(1)	O(1) <sub>ii</sub> Ru(1) O(1) <sub>iv</sub> 86,7(2)°
O(1) <sub>i</sub> -O(1) <sub>iii</sub> "	O(1) <sub>i</sub> Ru(1) O(1) <sub>iii</sub> "
O(1) <sub>i</sub> -O(2) <sub>i</sub> 2,852(8)	O(1) <sub>i</sub> Ru O(2) <sub>i</sub> 95,5(4)°
O(1) <sub>iv</sub> -O(2) <sub>iii</sub> "	O(1) <sub>iv</sub> Ru O(2) <sub>iii</sub> "
O(1) <sub>ii</sub> -O(2) <sub>i</sub> "	O(1) <sub>ii</sub> Ru O(2) <sub>i</sub> "
O(1) <sub>iii</sub> -O(2) <sub>iii</sub> "	O(1) <sub>iii</sub> Ru O(2) <sub>iii</sub> "
O(1) <sub>iv</sub> -O(2) <sub>i</sub> 2,728(7)	O(1) <sub>iv</sub> Ru O(2) <sub>i</sub> 87,5(4)°
O(1) <sub>i</sub> -O(2) <sub>iii</sub> "	O(1) <sub>i</sub> Ru O(2) <sub>iii</sub> "
O(1) <sub>ii</sub> -O(2) <sub>iii</sub> "	O(1) <sub>ii</sub> Ru O(2) <sub>iii</sub> "
O(1) <sub>iii</sub> -O(2) <sub>i</sub> "	O(1) <sub>iii</sub> Ru O(2) <sub>i</sub> "

octaèdre Ru(2)O<sub>6</sub>

O(1) <sub>i</sub> -O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> 2,750(8)	O(1) <sub>i</sub> Ru O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> 89,3(4)°
O(1) <sub>i</sub> -O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> "	O(1) <sub>i</sub> Ru O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> "
O(1) <sub>i</sub> -O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> 2,821(6)	O(1) <sub>i</sub> Ru O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> 92,3(3)°
O(1) <sub>i</sub> -O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> "	O(1) <sub>i</sub> Ru O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> "
O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> -O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> 2,681(6)	O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> Ru O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> 86,7(3)°
O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> -O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> "	O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> Ru O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> "
O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> -O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> 2,793(8)	O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> Ru O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> 91,1(4)°
O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> -O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> "	O(1) <sub>iii</sub> <sup>001</sup> Ru O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> "
O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> -O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> 2,48(1)	O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> Ru O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> 78,5(1)°
O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> -O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> 2,827(1)	O(3) <sub>v</sub> <sup>-100</sup> Ru O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> 92,0(2)°
O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> -O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> "	O(3) <sub>vii</sub> <sup>001</sup> -O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> "
O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> -O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> 2,95(1)	O(4) <sub>i</sub> <sup>-100</sup> -O(4) <sub>iii</sub> <sup>101</sup> 97,5(2)°

tableau 2.8 : Principales distances interatomiques, en Å, et angles en °, dans Sr<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>10</sub>.  
(symétries : i = x, y, z ; ii = x, -y, z ; iii = -x, y, -z ; iv = -x, -y, -z ; v = x+0,5, y+0,5, z ; vi = x+0,5, 0,5-y, z+0,5 ; vii = 0,5-x, 0,5+y, -z ; viii = 0,5-x, 0,5-y, -z).

### 3.3.1. Description de la structure de $Sr_2Ru_3O_{10}$ en termes de couches $Sr_pO_q$

Les structures des composés du système Sr-Ru-O dans lesquels les atomes de ruthénium sont en coordinence 6 sont construites à partir de l'empilement de couches  $Sr_pO_q$  (p et q entiers) dérivées de la structure pérovskite (tableau 2.9).

Les couches  $Sr_pO_q$  de ces composés sont bâties par l'assemblage compact des atomes d'oxygène et de strontium. Dans une couche  $SrO_3$ , chaque atome de strontium est entouré de 6 atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de 2 atomes de strontium et 4 atomes d'oxygène. Les couches  $Sr_3O_6$  sont construites de la même manière que les couches  $Sr_3O_9$  ( $SrO_3$ ) mais elles sont lacunaires en oxygène. Ces couches s'empilent en suivant les lois d'un empilement compact.  $SrRuO_3$  et  $Sr_4Ru_2O_9$  ont au moins un axe de symétrie d'ordre trois et dérivent directement de la structure pérovskite.

Par contre les oxydes  $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$  avec  $n=1$  ou  $2$  ne conservent pas d'axe d'ordre trois, leur maille est quadratique. Leur structure peut néanmoins être décrite par l'empilement de couches  $Sr_pO_q$ . Ces couches sont formées de bandes de type pérovskite (assemblage compact)  $Sr_{n+1}O_{3n+1}$  constituées de  $2n+1$  rangées d'atomes :  $n+1$  rangées SrO entre lesquelles s'intercalent  $n$  rangées d'atomes d'oxygène. Les bandes sont espacées de la largeur d'une rangée d'atomes (tableau 2.9). Lorsque  $n$  tend vers l'infini,  $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$  peut alors s'écrire  $SrRuO_3$ , la bande pérovskite, d'une largeur de  $2n+1$  rangées d'atomes, est infinie et les couches  $SrO_3$  retrouvent une symétrie hexagonale.

Dans tous ces composés, les atomes d'oxygène de deux couches successives créent des sites octaédriques occupés par les atomes de ruthénium.

La projection de la structure de  $Sr_2Ru_3O_{10}$  suivant l'axe **b** permet de distinguer des couches  $Sr_pO_q$  entre lesquelles se placent les atomes de ruthénium (fig. 2.11). Ces couches sont parallèles au plan  $(\bar{2}01)$ .

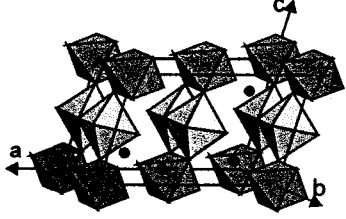
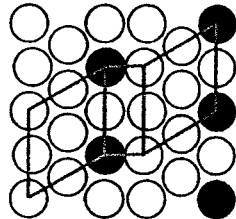
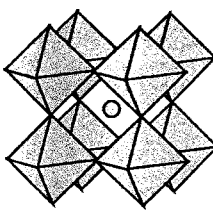
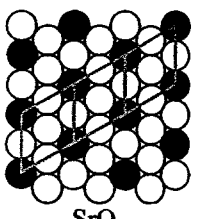
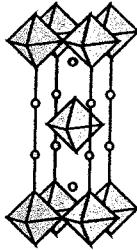
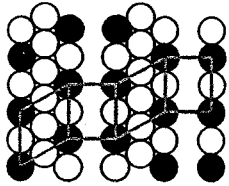
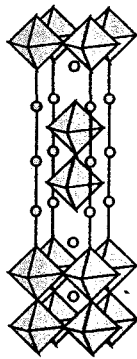
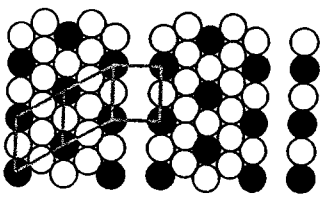
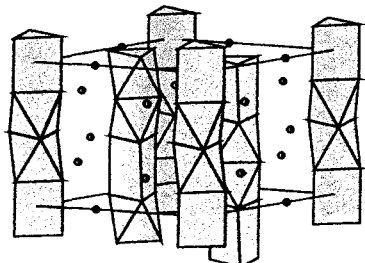
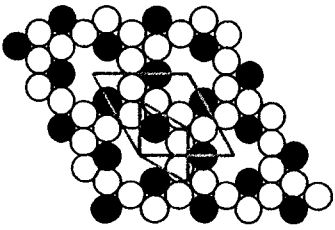
Composé	système et paramètres de maille( en Å)	structure	couche Sr-O ● :Sr ○ : O
$\text{Sr}_2\text{Ru}_2^{\text{V}}\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_{10}$	monoclinique a=10,985(3) b=5,635(1) c=6,452(6), $\beta=105,3(4)^\circ$		 SrO <sub>5</sub>
$\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n^{\text{IV}}\text{O}_{3n+1}$ , n→∞ SrRuO <sub>3</sub> [1]	cubique a=3,94 orthorhombique a=5,573 b=7,856 c=5,538		 SrO <sub>3</sub>
$\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ , n=1 Sr <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> [2]	quadratique a=3,8694 c=12,746		 Sr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
$\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ , n=2 Sr <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [3]	quadratique a=3,8887(5) c=20,697(2)		 Sr <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
$\text{Sr}_4\text{Ru}_2^{\text{V}}\text{O}_9$ [4]	hexagonal a=9,642 c=8,104		 Sr <sub>3</sub> O <sub>6</sub>

tableau 2.9 : Composés du système Sr-Ru-O



Les couches  $\text{SrO}_3$  d'une structure pérovskite sont formées par l'assemblage compact de rangée  $\text{SrO}$  et  $\text{O}$  en alternance (tableau 2.9, structure de  $\text{SrRuO}_3$ ). Par contre, dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ , les couches sont constituées de bandes de type pérovskite de trois rangées d'atomes : deux rangées d'oxygène et une rangée  $\text{SrO}$ . La rangée  $\text{SrO}$  est face à une rangée d'atomes d'oxygène de la bande pérovskite voisine, ainsi chaque atome de strontium est lié à un seul oxygène de la bande voisine. La symétrie hexagonale n'existe plus.

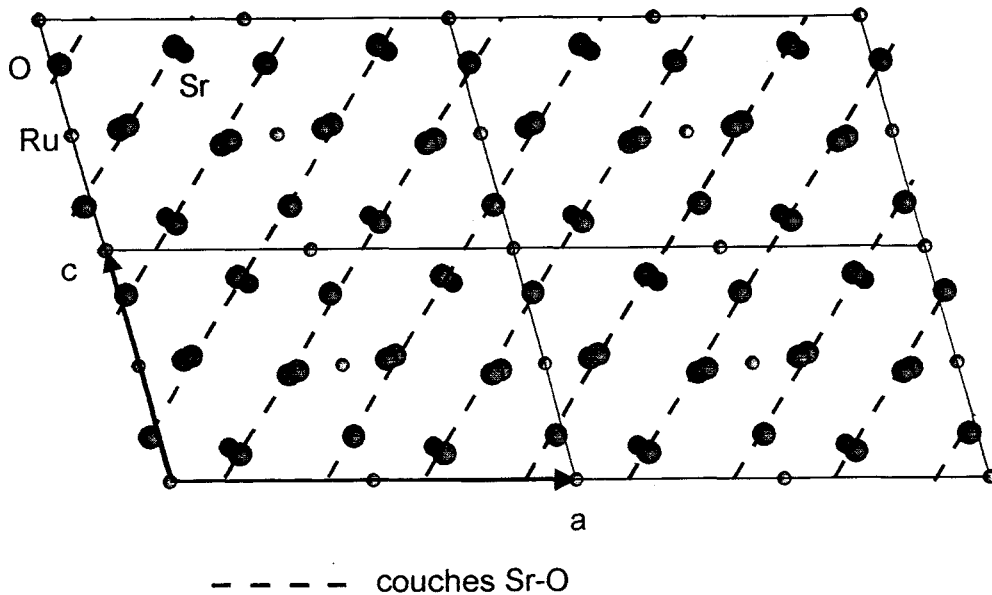


fig. 2.11 : Projection suivant b de la structure de  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

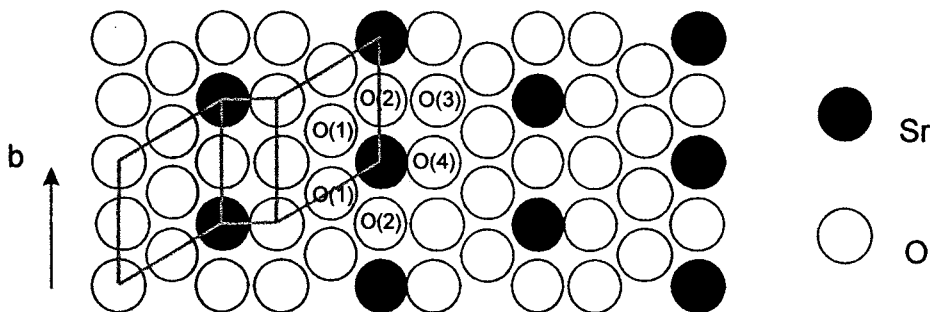


fig. 2.12 : Couche  $\text{SrO}_5$ .

La stœchiométrie des couches est  $\text{SrO}_5$  (fig. 2.12). Dans une couche, chaque atome de strontium est entouré de cinq atomes d'oxygène, les atomes  $\text{O}(2)$  sont entourés de deux atomes de strontium et trois atomes d'oxygène, les atomes  $\text{O}(1)$  sont entourés d'un atome de strontium et cinq atomes d'oxygène, les atomes  $\text{O}(3)$  de cinq atomes d'oxygène, enfin les atomes  $\text{O}(4)$  sont voisins d'un atome de strontium et de quatre atomes d'oxygène.

Nous pouvons définir une nouvelle maille, quasiment orthorhombique, qui facilite la description de la structure par l'empilement de couches. Les vecteurs  $\vec{a}_0$ ,  $\vec{b}_0$  et  $\vec{c}_0$  de la maille orthorhombique sont choisis pour que les couches soient parallèles au plan (001) et s'empilent suivant  $\vec{c}_0$ . Ainsi  $\vec{a}_0 = \vec{a} + 2\vec{c}$ ,  $\vec{b}_0 = -\vec{b}$  et  $\vec{c}_0 = \vec{a} - \vec{c}$  (fig. 2.13). Dans cette nouvelle maille, les couches  $\text{SrO}_5$  sont parallèles au plan (001) et les rangées d'atomes des bandes pérovskites sont parallèles à  $\vec{b}_0$ . La maille est définie par une séquence de six couches  $A_i$  et  $A'_i$  qui s'alternent. Les couches A et A' se distinguent par la position des atomes de strontium (fig. 2.14). La succession des couches est  $A_1A'_1A_2A'_2A_3A'_3$ . Une translation de  $\frac{2}{3}\vec{a}_0 + \frac{1}{3}\vec{c}_0$  permet de passer d'une couche  $i$  à une couche  $i+1$ .

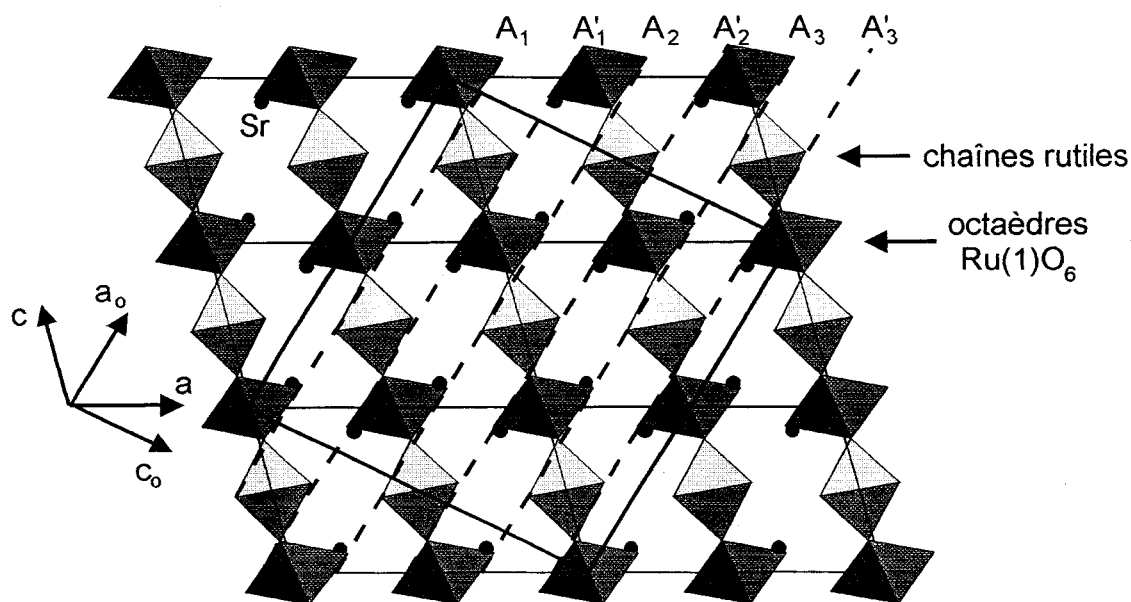


fig. 2.13 : Relation entre les mailles monoclinique et quasi quadratique dans  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ .

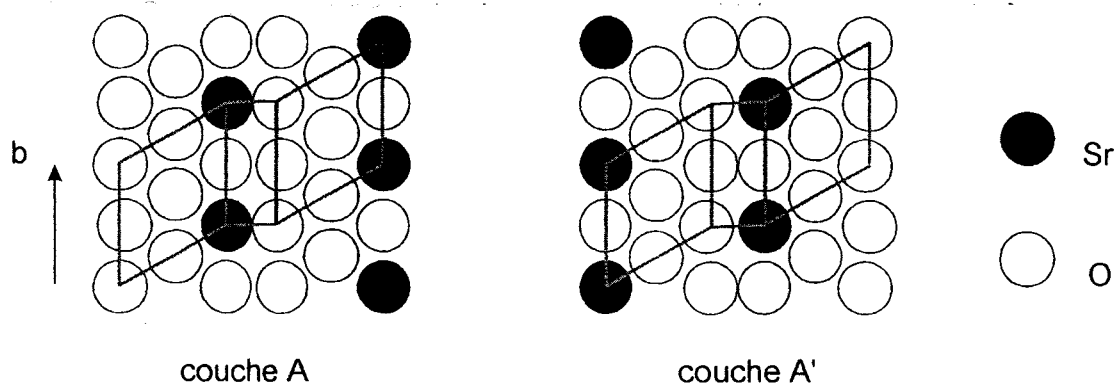


fig. 2.14 : Couches A et A'

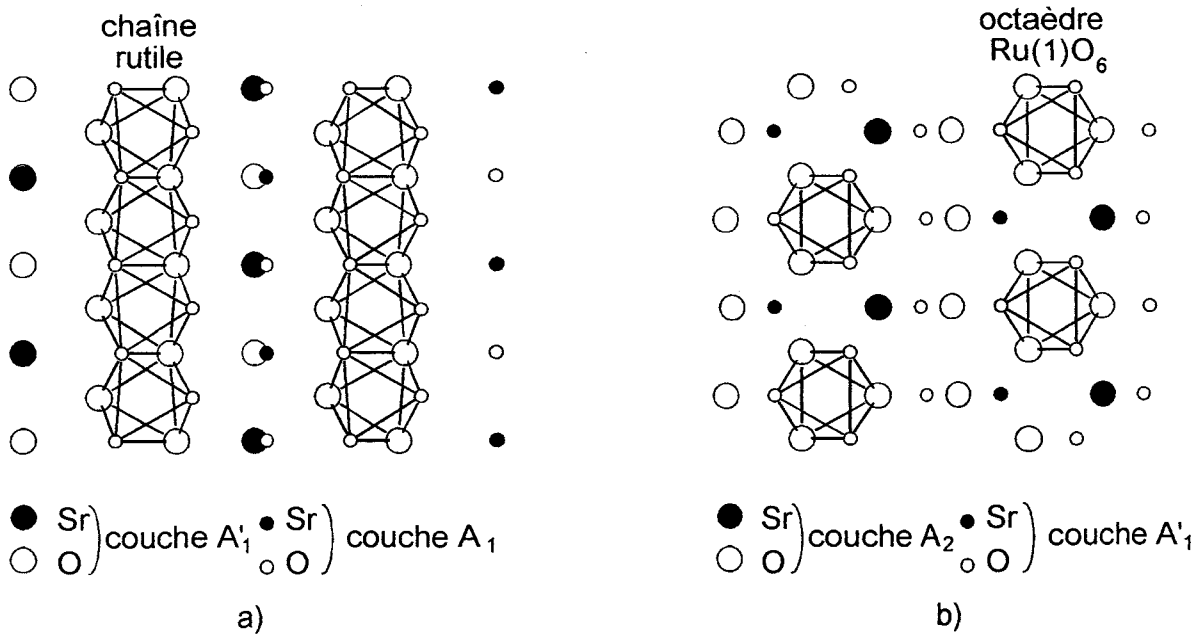


fig. 2.15 : Formation des octaèdres entre les couches.

Les couches  $A_i$  et  $A_i'$  se superposent de façon à former des chaînes rutiles  $(Ru(2)O_4)_\infty$  (fig. 2.15a). Les octaèdres créés entre les couches  $A_i'$  et  $A_{i+1}$  sont occupés par les atomes Ru(1) (fig. 1.15b). Les plans d'octaèdres créés par les chaînes rutiles et les octaèdres  $Ru(1)O_6$  sont parallèles au plan (101) dans la maille orthorhombique.

$Sr_2Ru_3O_{10}$  se singularise des autres composés du système Sr-Ru-O par son rapport Ru/Sr supérieur à un. La composition des couches des structures dérivées de la structure pérovskite est  $Sr_3O_{9-\delta}$ ,  $\delta=0$  pour  $SrRuO_3$ ,  $\delta=0$  ou 3 pour  $Sr_4Ru_2O_9$  et dans  $Sr_{n+1}Ru_nO_{3n+1}$   $\delta=3$  pour  $n=1$  et  $\delta=2$  pour  $n=2$ . Le rapport O/Sr est inférieur ou égal à trois, il se forme au plus un site octaédrique entre deux couches  $SrO_3$ .

Dans  $Sr_2Ru_3O_{10}$ , la "substitution" des atomes de strontium par des atomes d'oxygène dans une rangée des bandes pérovskite augmente le rapport O/Sr, égal à 5. Cet apport d'oxygène permet la création de sites octaédriques supplémentaires. Alors qu'entre deux couches  $SrO_3$  un site octaédrique est formé, deux sites octaédriques entre  $A_i$  et  $A_i'$  ou un site octaédrique entre  $A_i'$  et  $A_{i+1}$  apparaissent. En moyenne 1,5 sites sont créés entre deux couches  $SrO_5$ .

Tous les sites octaédriques sont occupés par les atomes de ruthénium, la stœchiométrie est donc  $SrRu_{1,5}O_5$  soit  $Sr_2Ru_3O_{10}$ , le rapport Ru/Sr est égal à 1,5.

Les fluorures de baryum  $Ba_2M_3F_{10}$ ,  $M=Ni$ [20],  $Cu$ [21] ou  $Zn$ [22] présentent une stœchiométrie analogue à celle de  $Sr_2Ru_3O_{10}$ . Leur structure (fig. 2.16), également basée sur

l'empilement de couches, est toutefois différente. Elle repose sur la succession de couches  $BaF_7$  et  $BaF_3$  (fig. 2.18). On retrouve des chaînes rutiles, ici  $(MF_4)_\infty$ , qui sont séparées les unes des autres par deux rangées d'octaèdres reliées par les sommets, cet assemblage forme des plans parallèles à (100) (fig. 2.17). Mais, contrairement à  $Sr_2Ru_3O_{10}$ , ces plans sont joints entre eux par d'autres octaèdres  $MF_6$ . Les atomes de baryum s'intercalent entre les octaèdres.

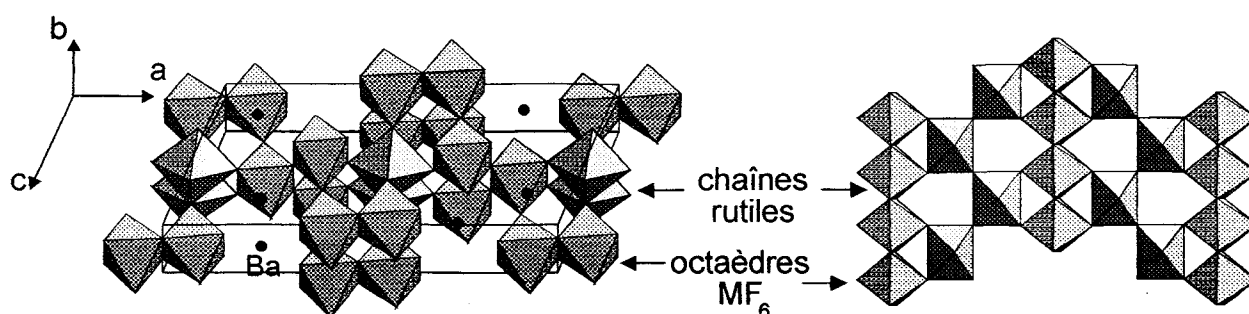


fig. 2.16 : Vue en perspective de la structure de  $Ba_2M_3F_{10}$ .

fig. 2.17 : Feuillet d'octaèdres.

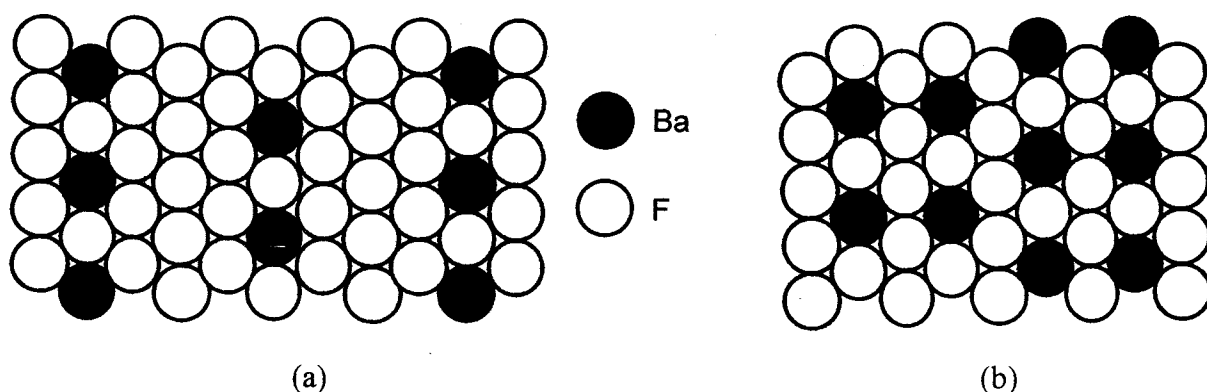


fig. 2.18 : Couches  $BaF_7$  (a) et  $BaF_3$  (b) dans  $Ba_2M_3F_{10}$ .

## 4. $Sr_4Ru_{3,1}O_{12}$

### 4.1. Synthèse des cristaux

Les cristaux sont préparés également en conditions hydrothermales. Un mélange d'hydroxyde de strontium  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ , d'oxyde de ruthénium  $RuO_2$  et de chlorate de potassium  $KClO_3$  en proportion 2 : 1 : 1 est introduit dans un tube en or, rempli ensuite à moitié d'eau distillée et scellé. Le tube est inséré dans l'autoclave, porté à  $480^\circ C$ , 1800 bars pendant 72 heures puis  $630^\circ C$ , 2100 bars pendant sept heures. Le chauffage est alors coupé.

Le contenu du tube est lavé à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès de carbonate de strontium, filtré et séché. Les cristaux ainsi préparés se présentent sous forme de plaquettes hexagonales noires biseautées, les plus grands atteignent 100µm de large et 40 µm d'épaisseur.

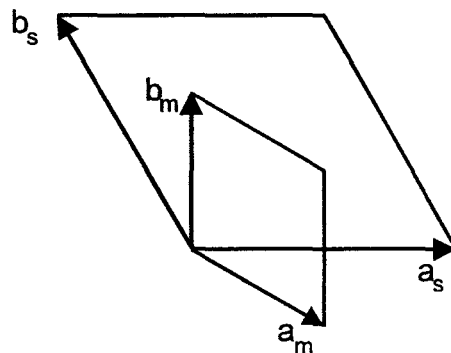
Ces cristaux peuvent également être obtenus, soit par la méthode de synthèse décrite dans 3.1, mais ils sont très petits et mélangés à la phase  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ , soit en remplaçant l'hydroxyde par du peroxyde de strontium, dans ce cas le chlorate de potassium n'est pas employé, soit encore en supprimant le chlorate dans le mélange d'hydroxyde de strontium et d'oxyde de ruthénium. L'expérience avec le chlorate de potassium est la seule qui permette de synthétiser des cristaux suffisamment grands pour en étudier la structure sur monocristal.

#### 4.2. Etude d'un cristal par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg

Le cristal choisi est une plaquette de 35µm d'épaisseur et 80µm de large.

L'étude d'un monocristal par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg indique une symétrie hexagonale et une maille de paramètres  $a_m \# 5,6 \text{ \AA}$ ,  $c_m \# 18,2 \text{ \AA}$ . Cependant l'existence de réflexions supplémentaires faibles traduit une maille de surstructure de paramètres  $a = \sqrt{3} a_m \# 9,7 \text{ \AA}$ ;  $c \# 18,2 \text{ \AA}$ . La relation entre la maille fondamentale et la maille de surstructure est :

$$\begin{pmatrix} \bar{a} \\ \bar{b} \\ \bar{c} \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} \bar{a}_m \\ \bar{b}_m \\ \bar{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{a}_m \\ \bar{b}_m \\ \bar{c}_m \end{pmatrix}.$$



Nous avons entrepris la détermination de la structure de cet oxyde par diffraction des rayons X sur monocristal.

#### 4.3. Détermination de la structure

##### 4.3.1. Collecte des intensités

La recherche automatique de la maille à partir de 25 réflexions mesurées sur le diffractomètre automatique Nonuis CAD4 confirme la maille hexagonale :  $a=9,651(6) \text{ \AA}$  et  $c=18,21(1) \text{ \AA}$ . L'exploration d'une demi sphère de l'espace réciproque délimitée par  $\theta$

compris entre 2 et 25° permet de collecter 6726 réflexions. Seules les 2128 réflexions pour lesquelles l'intensité  $I$  est supérieure à  $3 \times \sigma(I)$  sont considérées significatives. Un grand nombre de réflexions sont éliminées par ce critère, il s'agit en fait essentiellement de réflexions telles que  $(h+2k)/3$  n'est pas entier, c'est à dire des réflexions de surstructure. Celle-ci n'est en réalité imposée que par un petit nombre de réflexions.

Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation. Le coefficient d'absorption linéaire est calculé pour la formule  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\mu$  vaut  $287 \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur sera corrigée en cours d'affinement, lorsque la stœchiométrie sera déterminée. Les faces du cristal sont indexées à l'aide du diffractomètre automatique (fig. 2.20). Les intensités sont corrigées des effets d'absorption. Les réflexions sont regroupées par équivalentes dans le groupe de Laue 6/mmm. Les conditions d'existence des réflexions,  $000\ell \ell=2n$  et  $h\bar{h}0\ell \ell=2n$ , limitent le choix des groupes d'espace à  $P6_3c2$ ,  $P6_3cm$  et  $P6_3/mcm$ .

Les conditions de la collecte des intensités sont regroupées dans le tableau 2.10.

La détermination de la structure a été effectuée en deux temps, d'abord dans la maille moyenne, puis dans la maille réelle. Pour la maille moyenne, 1535 réflexions ont été mesurées, 1196 ont une intensité  $I$  supérieure ou égale à  $3 \times \sigma(I)$  et sont considérées comme significatives. Les réflexions sont regroupées dans le groupe de Laue 6/mmm. Les groupes d'espace possibles sont  $P6_32c$ ,  $P6_3mc$  et  $P6_3/mmc$ .

	surstructure	maille moyenne
<u>Données cristallographiques</u>		
Système	hexagonal	hexagonal
Groupe de Laue	6/mmm	6/mmm
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub> cm	P6 <sub>3</sub> mc
Paramètres de maille	a=9,651(6)Å, c=18,21(1) Å	a=5,572(4)Å, c=18,21(1)Å
Volume (Å <sup>3</sup> )	1468,9	489,4
Z	6	2
Masse volumique calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	5,81	5,81
<u>Collecte des intensités</u>		
Diffractomètre	Nonius CAD4	
λ (MoK <sub>α</sub> ), Å	0,7107	
Mode de balayage (°)	ω-2θ	
Largeur de balayage (°)	1,1+0,34×tanθ	
Domaine angulaire (θ °)	2-25	
Réflexions de référence	11 $\bar{5}$ 115 $\bar{3}$ 00	
Espace réciproque exploré	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 0 ≤ l ≤ 23	
Nombre de réflexions mesurées	6726	1535
Nombre de réflexions I>3σ(I)	2128	1196
Nombre de réflexions indépendantes	364	186
μ (cm <sup>-1</sup> ) (pour λ (K <sub>α</sub> )=0,7107)	265	265
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	001 } 00 $\bar{1}$ } 2 $\bar{1}$ ±3 } 11±3 } $\bar{1}$ 2±3 } $\bar{2}$ 1±3 } $\bar{1}$ $\bar{1}$ ±3 } 1 $\bar{2}$ ±3 } 0,0017	001 } 00 $\bar{1}$ } 10±3 } 01±3 } $\bar{1}$ 1±3 } $\bar{1}$ 0±3 } 0 $\bar{1}$ ±3 } 1 $\bar{1}$ ± } 0,0031
Facteur de transmission mini et maxi	0,232-0,444	0,232-0,444
Facteur de regroupement R <sub>int</sub>	0,036	0,030
<u>Résultats de l'affinement</u>		
Nombre de paramètres affinés	54	28
R	0,082	0,060
R <sub>w</sub> (w=1/σ(F <sub>o</sub> ))	0,044	0,040

tableau 2.10 : Caractéristiques cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub>.

### 4.3.2. Affinement de la structure moyenne

La symétrie et les valeurs des paramètres de maille semblent indiquer une structure en couches de type  $\text{SrO}_3$ , en effet,  $a \cong 4 \times r_{\text{O}^{2-}}$  et  $c/a$  est proche de  $(2 r_{\text{O}^{2-}}) \times 0,816 \times 8$  ; la séquence d'empilement serait de 8 couches. Cette hypothèse est confortée par la fonction de Patterson qui révèle des maxima espacés de  $c/16$  selon  $c$ .

De nombreux composés du système Sr(Ba)-Ru-O adoptent des structures bâties sur l'empilement de couches pérovskite  $\text{Sr}(\text{Ba})\text{O}_3$  de type A, B ou C (fig. 2.19) entre lesquelles les atomes de ruthénium occupent les sites octaédriques créés par les atomes d'oxygène.

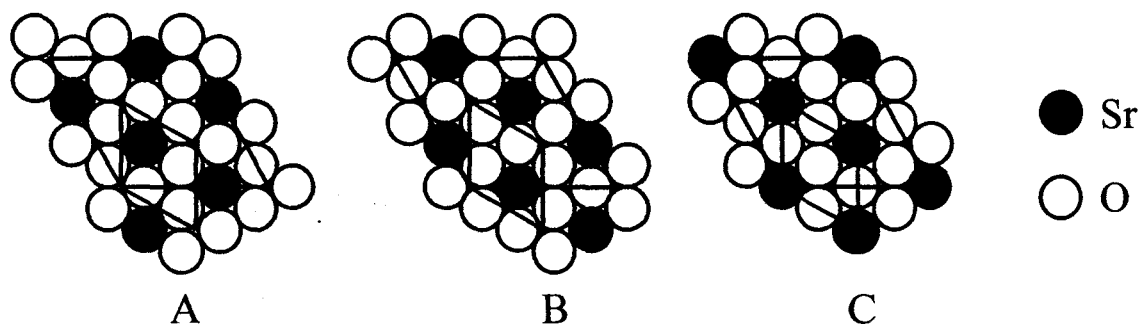


fig. 2.19 : Couches A, B ou C rencontrées dans les structures de type pérovskite.

A partir de ces modèles de structure, du nombre de couches et des axes de glissement imposés par les groupes spatiaux possibles, la seule séquence envisageable est : ABCBACBC soit  $(\text{cchc})_2$ .

Ce modèle de structure permet de placer tous les atomes. Les meilleurs résultats d'affinement sont obtenus dans le groupe d'espace  $\text{P6}_3\text{mc}$ . Les atomes de strontium occupent quatre sites : un site 1a (0 ; 0 ; z,  $z=0$  pour fixer l'origine selon  $c$ ) et trois sites 2b ( $1/3, 2/3, z$  avec  $z \neq 0,24 ; 0,63$  et  $0,86$ ), les atomes de ruthénium se répartissent sur deux sites 2a (0, 0, z ;  $z=0,17$  ou  $0,31$ ) et deux sites 2b ( $1/3, 2/3, z, z \neq 0,05$  ou  $0,42$ ). Les coordonnées atomiques de ces positions sont affinées. Les valeurs élevées des facteurs d'agitation thermique des atomes de ruthénium en sites 2a indiquent que ces sites ne sont vraisemblablement que partiellement occupés. Nous fixons leur taux d'occupation à 50%, le facteur d'accord vaut 0,132. Les taux d'occupation des sites des atomes de ruthénium sont fortement corrélés et très



sensibles à leur environnement, nous n'affinerons les taux d'occupation des sites 2a qu'après avoir introduit les atomes d'oxygène dans le processus d'affinement.

La synthèse de Fourier différence permet de placer les atomes d'oxygène sur six sites 6c. L'introduction de ces positions dans le processus d'affinement permet de diminuer le facteur d'accord à la valeur de 0,066. Les facteurs d'agitation thermique de Sr(2) et des atomes d'oxygène sont élevés, ils traduisent en fait la présence de la surstructure. La maille moyenne impose une position qui regroupe plusieurs positions de la maille réelle ou qui restreint les paramètres variables, ce qui se traduit par des facteurs d'agitation thermique élevés. Par contre, certains atomes de ruthénium présentent un facteur d'agitation thermique trop faible, voir négatif. L'affinement des taux d'occupation des sites 2a permet de les ramener tous à des valeurs positives, certains restent cependant relativement faibles. Les coordonnées affinées et les facteurs d'agitation thermique sont reportés dans le tableau 2.11.

Le coefficient d'absorption linéaire vaut  $265 \text{ cm}^{-1}$ , le facteur de regroupement vaut alors 0,030. La formule déduite de l'étude structurale est donc  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ . Ce résultat est en accord avec la perte de masse observée par thermogravimétrie sous hydrogène. La perte expérimentale est de 15,08% alors que la perte théorique pour la formule  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  est de 14,96%. Le résidu de l'analyse est constituée de SrO et Ru.

Atome	Site	taux d'occupation	x	y	z	B
Sr(1)	2a	1	0	0	0	1,4(1)
Sr(2)	2b	1	2/3	1/3	0,127(1)	3,5(3)
Sr(3)	2b	1	1/3	2/3	0,241(1)	1,2(1)
Sr(4)	2b	1	2/3	1/3	0,3574(9)	1,3(3)
Ru(1)	2b	1	1/3	2/3	0,0531(8)	0,1(1)
Ru(2)	2b	1	1/3	2/3	0,4289(7)	0,2(2)
Ru(3)	2a	0,45	0	0	0,1744(9)	0,5(4)
Ru(4)	2a	0,60	0	0	0,3092(9)	0,2(3)
O(1)	6c	1	0,517(7)	-0,517	-0,003(3)	2,8(6)
O(2)	6c	1	0,183(5)	-0,183	0,120(2)	2,9(9)
O(3)	6c	1	0,838(3)	-0,838	0,236(3)	2,2(5)
O(4)	6c	1	0,158(4)	-0,158	0,380(2)	2,8(9)

tableau 2.11 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope dans la maille moyenne de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .

### 4.3.3. Affinement de la maille réelle

La position des atomes de ruthénium et de strontium dans le groupe spatial P6<sub>3</sub>cm sont déduits des résultats de l'affinement dans la maille moyenne (tableau 2.12). L'affinement du facteur d'échelle et des coordonnées montre que la surstructure est imposée par la répartition des atomes de ruthénium Ru(3) et Ru(4). En effet, les sites (0 0 0,31) et (1/3 2/3 0,17) sont totalement occupés alors que la position (0 0 0,17) est occupée à 30% et que le site (1/3 2/3 0,31) est vide. Le taux d'occupation de Ru(3) n'est pas affiné, des essais successifs ont été réalisés, le taux d'occupation donnant les meilleurs résultats a été retenu.

Maille moyenne P6 <sub>3</sub> mc			Maille de surstructure P6 <sub>3</sub> cm			
Atome	site	x ; y ; z		Atome	site	x ; y ; z
Sr(1)	2a	0 ; 0 ; 0	→	Sr(1)	2a	0 ; 0 ; 0
				Sr(1)'	4b	1/3 ; 2/3 ; 0,0
Sr(2)	2b	2/3 ; 1/3 ; 0,13		Sr(2)	6c	0,67 ; 0 ; 0,13
Sr(3)	2b	1/3 ; 2/3 ; 0,24		Sr(3)	6c	0,33 ; 0 ; 0,24
Sr(4)	2b	2/3 ; 1/3 ; 0,36		Sr(4)	6c	0,67 ; 0 ; 0,36
Ru(1)	2b	1/3 ; 2/3 ; 0,05		Ru(1)	6c	0,33 ; 0 ; 0,05
Ru(2)	2b	1/3 ; 2/3 ; 0,43		Ru(2)	6c	0,33 ; 0 ; 0,43
Ru(3)	2a	0 ; 0 ; 0,17		Ru(3)	2a	0 ; 0 ; 0,17
				Ru(3)'	4b	1/3 ; 2/3 ; 0,17
Ru(4)	2a	0 ; 0 ; 0,31		Ru(4)	2a	0 ; 0 ; 0,31
				Ru(4)'	4b	1/3 ; 2/3 ; 0,31
O(1)	6c	0,51 ; -0,51 ; 0,001		O(1)	6c	0,51 ; 0 ; 0,001
				O(1)'	12d	0,33 ; 0,17 ; 0,001
O(2)	6c	0,18 ; -0,18 ; 0,12		O(2)	6c	0,18 ; 0 ; 0,12
				O(2)'	12d	0,50 ; 0,17 ; 0,12
O(3)	6c	0,82 ; -0,82 ; 0,24		O(3)	6c	0,82 ; 0 ; 0,24
			O(3)'	12d	0,50 ; 0,33 ; 0,24	
O(4)	6c	0,16 ; 0,16 ; 0,38	O(4)	6c	0,16 ; 0 ; 0,38	
			O(4)'	12d	0,50 ; 0,17 ; 0,38	

tableau 2.12 : Transformation des coordonnées de la maille moyenne à la maille de surstructure dans Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub>.

La synthèse de Fourier différence révèle les positions des atomes d'oxygène qui sont conformes à celles déduites de la structure moyenne. En fin d'affinement, les facteurs d'accord et d'accord pondéré valent respectivement 0,084 et 0,044. Les facteurs d'agitation thermique des atomes de strontium, compris entre 0,80 et 1,37 sont maintenant corrects. Par contre, les facteurs d'agitation thermique des atomes de ruthénium sont faibles voire négatifs alors que celui d'un des atomes d'oxygène (O(1)) reste élevé (tableau 2.13).

Atome	Site	taux d'occupation	x	y	z	B
Sr(1)	2a	1	0	0	0	1,3(5)
Sr(1)'	4b	1	1/3	2/3	-0,0201(9)	0,8(2)
Sr(2)	6c	1	0,686(1)	0	0,130(1)	1,3(2)
Sr(3)	6c	1	0,324(2)	0	0,240(1)	1,0(1)
Sr(4)	6c	1	0,656(1)	0	0,361(1)	1,4(2)
Ru(1)	6c	1	0,335(1)	0	0,052(1)	0,0(2)
Ru(2)	6c	1	0,329(1)	0	0,428(1)	0,0(2)
Ru(3)	2a	0,30	0	0	0,175(2)	0,9(8)
Ru(3)'	4b	1	1/3	2/3	0,175(2)	1,6(3)
Ru(4)	2a	1	0	0	0,310(1)	-0,5(2)
O(1)	6c	1	0,49(1)	0	0,003(4)	7(3)
O(1)'	12d	1	0,350(6)	0,186(7)	0,000(2)	1,9(9)
O(2)	6c	1	0,165(6)	0	0,104(3)	1(1)
O(2)'	12d	1	0,474(5)	0,162(4)	0,117(2)	0,7(8)
O(3)	6c	1	0,817(6)	0	0,264(3)	0,2(9)
O(3)'	12d	1	0,496(4)	0,310(4)	0,241(3)	0,6(7)
O(4)	6c	1	0,138(5)	0	0,390(3)	1(1)
O(4)'	12d	1	0,472(4)	0,171(4)	0,361(2)	0,6(7)

tableau 2.13 : Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotrope de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  (maille de surstructure).

Des essais d'affinement sont réalisés dans les groupes d'espace  $P6_3/mcm$ ,  $P6_3c2$  et même dans des groupes moins symétriques (groupe de Laue 6/m) : les meilleurs résultats restent ceux obtenus dans le groupe  $P6_3cm$ .

L'affinement de la structure moyenne est correct. Le travail effectué dans la maille réelle indique que la surstructure n'est imposée que par l'occupation des atomes de ruthénium Ru(3) et Ru(4). Cependant la qualité de l'affinement ne permet pas d'affirmer la répartition obtenue.

#### 4.4. Description de la structure

La structure de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  (fig. 2.20) est basée sur l'empilement de couches pérovskite de type  $\text{SrO}_3$ , suivant la séquence ABCBACBC, c'est à dire  $(cchc)_2$ . L'indice de coordination des atomes de strontium est 12, les polyèdres formés par les atomes d'oxygène sont de deux types, suivant la séquence des couches (fig. 2.21 a et b). Les distances Sr-O sont comprises entre 2,58(1)Å et 2,82(1)Å (tableau 2.14). Les atomes de ruthénium occupent deux types de sites octaédriques : les premiers,  $\text{Ru}(1)\text{O}_6$  et  $\text{Ru}(2)\text{O}_6$ , sont reliés entre eux par leur sommets ; les seconds,  $\text{Ru}(3)\text{O}_6$  et  $\text{Ru}(4)\text{O}_6$  partagent une face pour former des dimères  $\text{Ru}_x\text{O}_9$  ( $x$  = somme des taux d'occupation des sites Ru(3) et Ru(4)), les octaèdres qui les

constituent ne sont occupés que partiellement par le ruthénium. Nous rencontrons deux types de dimères :  $\text{Ru}\square\text{O}_9$  et  $\text{Ru}_{1,3}\square_{0,7}\text{O}_9$ , qui imposent la surstructure (fig. 2.22).

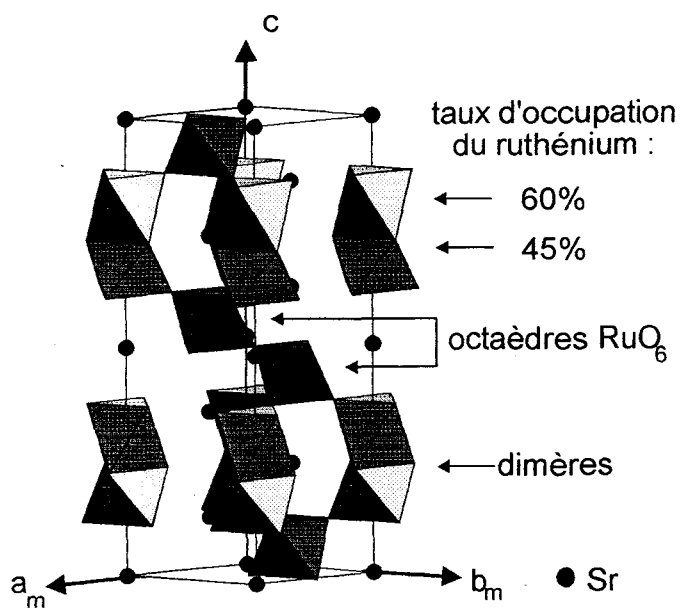


fig. 2.20 : Vue en perspective de la structure de la maille moyenne de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .

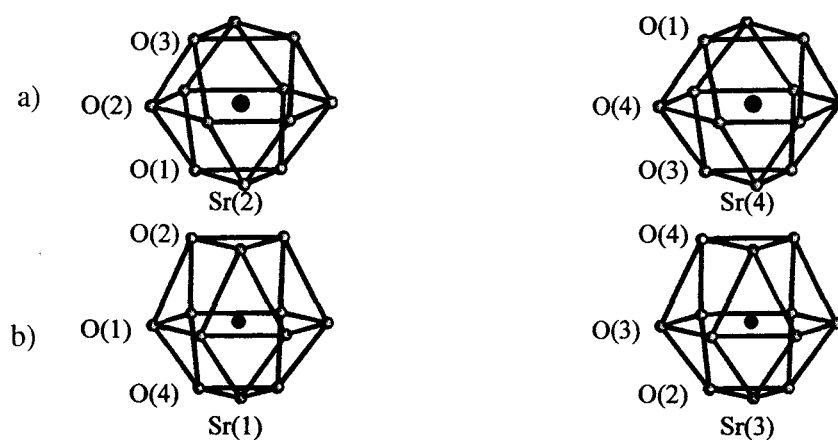


fig. 2.21 : Polyèdres de coordination des atomes de strontium.

Sr(1)	-O(1)	6×2,79(3)	Sr(2)	-O(1)	3×2,76(5)
	-O(2)	3×2,81(4)		-O(2)	6×2,79(3)
	-O(4)	3×2,66(3)		-O(4)	3×2,58(5)
Sr(3)	-O(2)	3×2,64(4)	Sr(4)	-O(1)	3×3,11(5)
	-O(3)	6×2,79(2)		-O(3)	3×2,76(5)
	-O(4)	3×3,04(4)		-O(4)	6×2,82(3)
Ru(1)	-O(1)	3×2,04(5)	Ru(2)	-O(1)	3×1,92(5)
	-O(2)	3×1,89(4)		-O(4)	3×1,91(3)
Ru(3)	-O(2)	3×2,02(4)	Ru(4)	-O(3)	2,06(4)
	-O(3)	3×1,92(4)		-O(4)	2,00(4)
Ru(3)	-Ru(4)	2,45(2)			

tableau 2.14 : Distances interatomiques (à partir des résultats de l'affinement dans la maille moyenne), en Å pour  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .

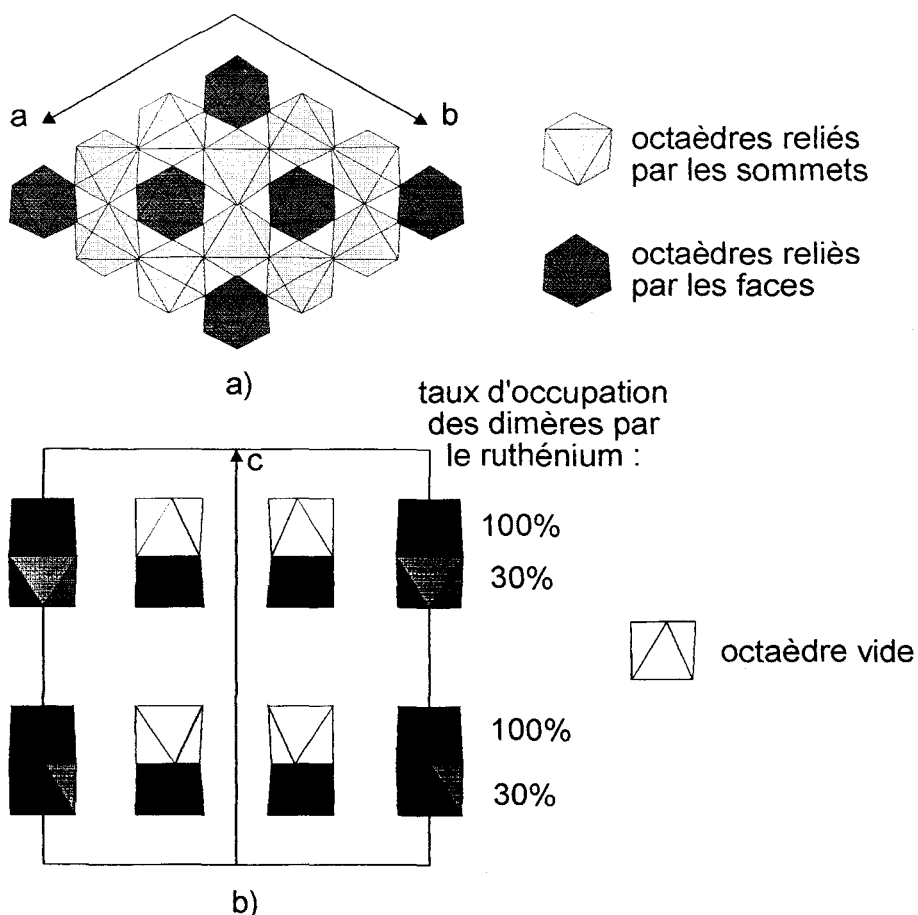


fig. 2.22 a) : Projection suivant l'axe c et b) : plan (110) de la maille réelle.

En utilisant les résultats d'affinement de la maille moyenne, les distances Ru-O varient de 1,89 à 2,05Å (tableau 2.14). Le degré d'oxydation moyen du ruthénium est +5,16. On ne remarque pas de différence de distance significative entre les octaèdres reliés par les faces et ceux reliés par les sommets. On peut noter que la distance Ru-Ru au sein des dimères est très courte, 2,45Å, comparée avec d'autres distances Ru-Ru rencontrés dans des composés contenant des dimères Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (de 2,473 à 2,781 ) (tableau 2.14).

Les difficultés rencontrées lors de l'affinement de la structure nous ont amenés à entreprendre l'étude de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> par diffraction électronique et microscopie à transmission haute résolution.

#### 4.5. Etude par microscopie électronique

La diffraction électronique confirme la maille cristallographique. Les clichés [0001] montre la présence de la surstructure (fig. 2.23 a) ; en effet, le premier hexagone est beaucoup moins intense que le second. Ces clichés ne présentent aucune anomalie, on retrouve le paramètre a qui vaut 9,6Å. Par contre, l'examen des clichés de diffraction [hki0] révèlent des défauts ; nous retrouvons bien le paramètre c\* en ne considérant que les taches les plus intenses mais des taches supplémentaires apparaissent le long de cet axe (fig. 2.23 b). On rencontre ce phénomène, plus ou moins accentué, pour un grand nombre de cristallites.

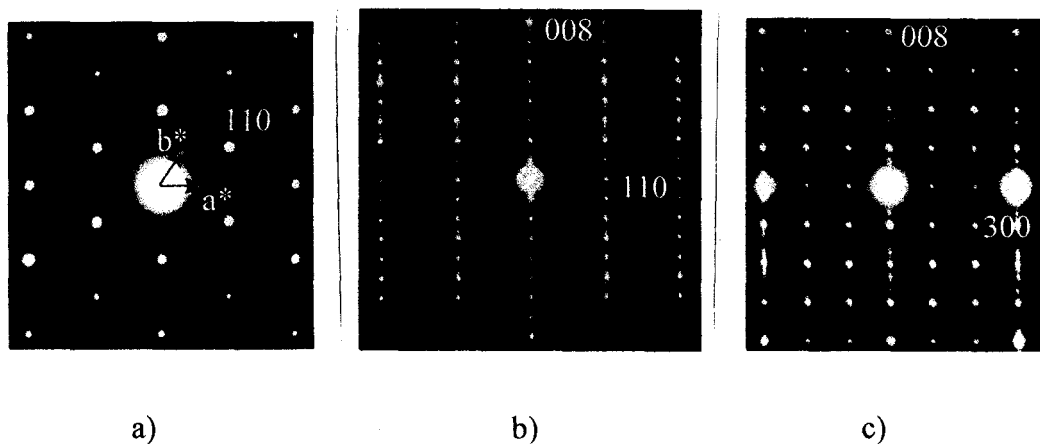


fig. 2.23 : Clichés de diffraction électronique suivant a) [0001] b) [1  $\bar{1}$  00] et c) [11  $\bar{2}$  0] de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub>.

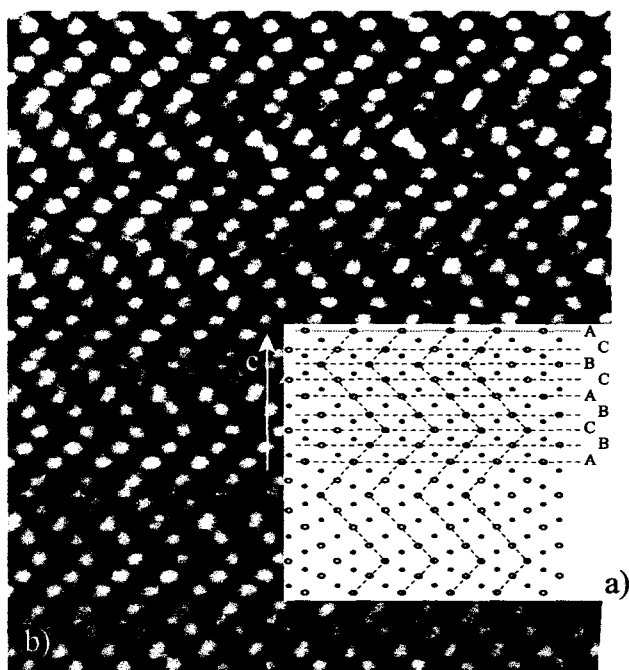


fig. 2.24 : a) Projection de la structure suivant  $[1\bar{1}00]$ , b) image de microscopie électronique haute résolution de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$

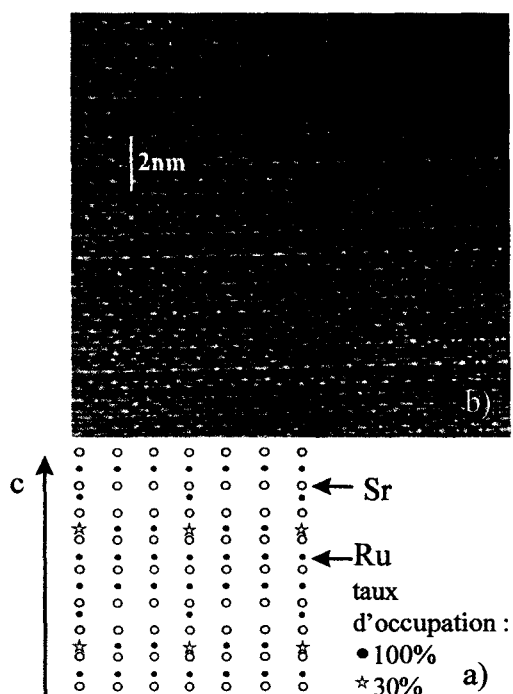


fig. 2.25 : a) Projection de la structure suivant  $[11\bar{2}0]$ , b) image de microscopie électronique haute résolution de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$

La projection de la structure suivant  $[1\bar{1}00]$  permet de visualiser les différentes couches  $\text{SrO}_3$ , A B ou C. La figure 2.24a représente la projection de la structure selon cette direction. Seuls Sr et Ru sont représentés car les images obtenues en microscopie électronique à transmission haute résolution ne font apparaître que les atomes lourds. On voit sur cette figure que les atomes de strontium forment des zigzags suivant l'axe c. Les couches A, B et C sont distinctes. Les images de microscopie à transmission haute résolution le long de  $[1\bar{1}00]$  sont régulières (fig. 2.24b), la succession des couches  $\text{SrO}_3$  n'est donc pas altérée, la séquence ABCBACBC est conservée, la structure est bien de type 8H.

Par contre, les images le long de  $[11\bar{2}0]$  montrent des perturbations (fig. 2.25 b). Comme le montre la figure 2.25 a), cette projection permet de séparer les deux types de dimères, en effet, seuls les dimères d'un même type se superposent. Nous constatons sur les images des différences de contraste qui dessinent des bandes plus ou moins sombres, il est alors impossible de définir un paramètre c.

La succession des couches ne paraît pas altérée, les défauts ne concernent ni les atomes de strontium, ni les atomes d'oxygène, la base de la structure n'est pas modifiée. Les défauts ne sont créés que par les atomes de ruthénium et vraisemblablement par ceux qui occupent les octaèdres reliés par les faces.

Ces observations expliquent les difficultés rencontrées lors de la détermination de la structure. Le cristal choisi pour l'étude structurale présente assez peu de défauts pour permettre d'affiner la position des atomes dans la maille moyenne, mais le désordre probable de l'occupation des dimères par les atomes de ruthénium rend délicat l'affinement dans la maille de surstructure.

#### 4.6. Discussion

Comme nous l'avons évoqué dans la deuxième partie de ce chapitre, les composés des systèmes Sr(Ba)-Ru-O adoptent une structure qui dérive de la pérovskite et sont construits sur l'empilement de couches  $\text{Sr}(\text{Ba})_m\text{O}_n$  (cf. chapitre 1). Tous les composés du système Ba-Ru-O :  $\text{BaRuO}_3$  9R[23, 24] ou 4H[25],  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ [26] mais aussi les composés  $\text{Ba}_x\text{MRu}_y\text{O}_z$  :  $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ [27]  $M=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}$  et  $\text{Ba}_4\text{MRu}_3\text{O}_{12}$ [28]  $M=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Zn}$ , contiennent des octaèdres reliés par les faces.  $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$  était jusqu'alors le seul oxyde de strontium et ruthénium dont la structure comporte des dimères  $\text{Ru}_2\text{O}_9$ . Les dimères de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  ne sont que partiellement occupés et la distance Ru-Ru est très courte par rapport à celle rencontrée habituellement (tableau 2.15). On retrouve de telles distances métal-métal dans  $\text{Ba}_8\text{Ta}_6\text{NiO}_{24}$ [29] (2,52Å) et  $\text{Ba}_8\text{Ta}_{7,04}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_{30}$ [30] (2,37Å). Il est intéressant de noter que le métal occupe les dimères à 87,5% et 56,0% respectivement, plus le taux d'occupation est faible plus la distance est courte. Ces deux composés ont fait l'objet d'une étude en microscopie électronique qui a révélé la présence de défauts. Ceux-ci apparaissent selon  $[10\bar{1}0]$  mais, contrairement à  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ , ils correspondent à une modification de la succession des couches  $\text{BaO}_3$  qui a pour effet de moduler le nombre d'octaèdres reliés par les sommets entre deux dimères.



composé	distance Ru-Ru, en Å
BaRuO <sub>3</sub> 9R [24]	2,55(2)
BaRuO <sub>3</sub> 4H [25]	2,537(1)
Ba <sub>5/6</sub> Sr <sub>1/6</sub> RuO <sub>3</sub> [31]	2,47(3)
Sr <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>9</sub> [4]	2,781(3)
Ba <sub>5</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>10</sub> [26]	2,735(8)
Ba <sub>4</sub> Ru <sub>3</sub> NaO <sub>12</sub> [28]	2,66(2)
Ba <sub>4</sub> Ru <sub>3</sub> LiO <sub>12</sub> [28]	(Ru-Li) 2,700(1)

tableau 2.15 : Quelques exemples de distances Ru-Ru rencontrées dans des dimères Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

De nombreux composés adoptent une structure dérivée de la pérovskite AMX<sub>3</sub>. Ils se forment plus ou moins facilement selon la nature de A (Sr, Ba ...), M(métal de transition) et X (O ou halogène). Le rayon ionique de Sr<sup>2+</sup>, plus petit que celui de Ba<sup>2+</sup>, impose une distance entre les couches Sr-O qui ne favorise pas la création d'octaèdres reliés par les sommets.

#### 4.7. Analyses thermiques

##### 4.7.1. Sous air

Une analyse DSC réalisée sur Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> fait apparaître un pic à 320°C (fig. 2.26). Le diagramme de diffraction des rayons X du produit après la DSC indique la disparition des raies de surstructure. Le thermodiffractogramme X confirme cette transformation (fig. 2.27). L'analyse thermogravimétrique montre qu'elle ne s'accompagne d'aucune perte de masse. Vers 320°C, Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> subit une transformation qui entraîne la disparition de la surstructure. Nous nommerons cette phase β-Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub>.

Un monocristal de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> est chauffé jusque 400°C et refroidi à température ambiante. Une étude de ce monocristal sur le diffractomètre automatique Philips PW1100 confirme l'absence des réflexions de surstructure. Malheureusement la structure de β-Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> à partir des intensités mesurées sur le monocristal n'a pu être menée à terme.

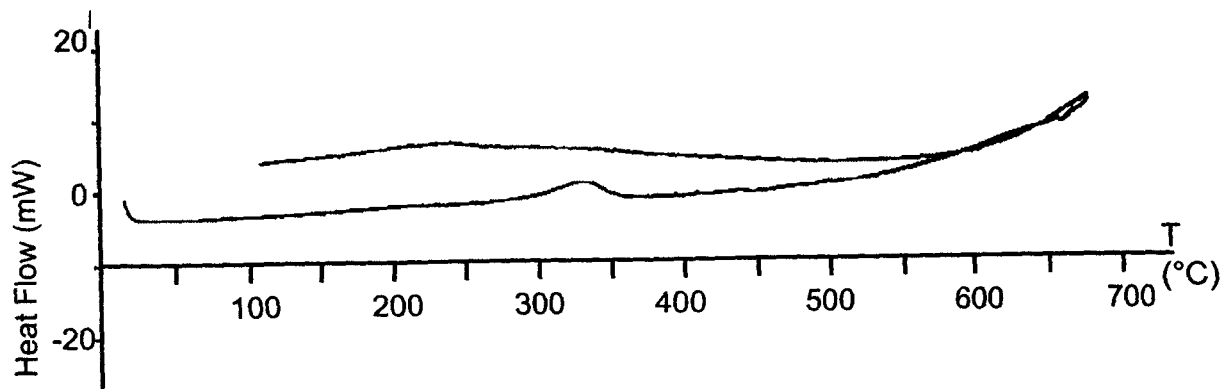


fig. 2.26 : Analyse D.S.C. de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub>.

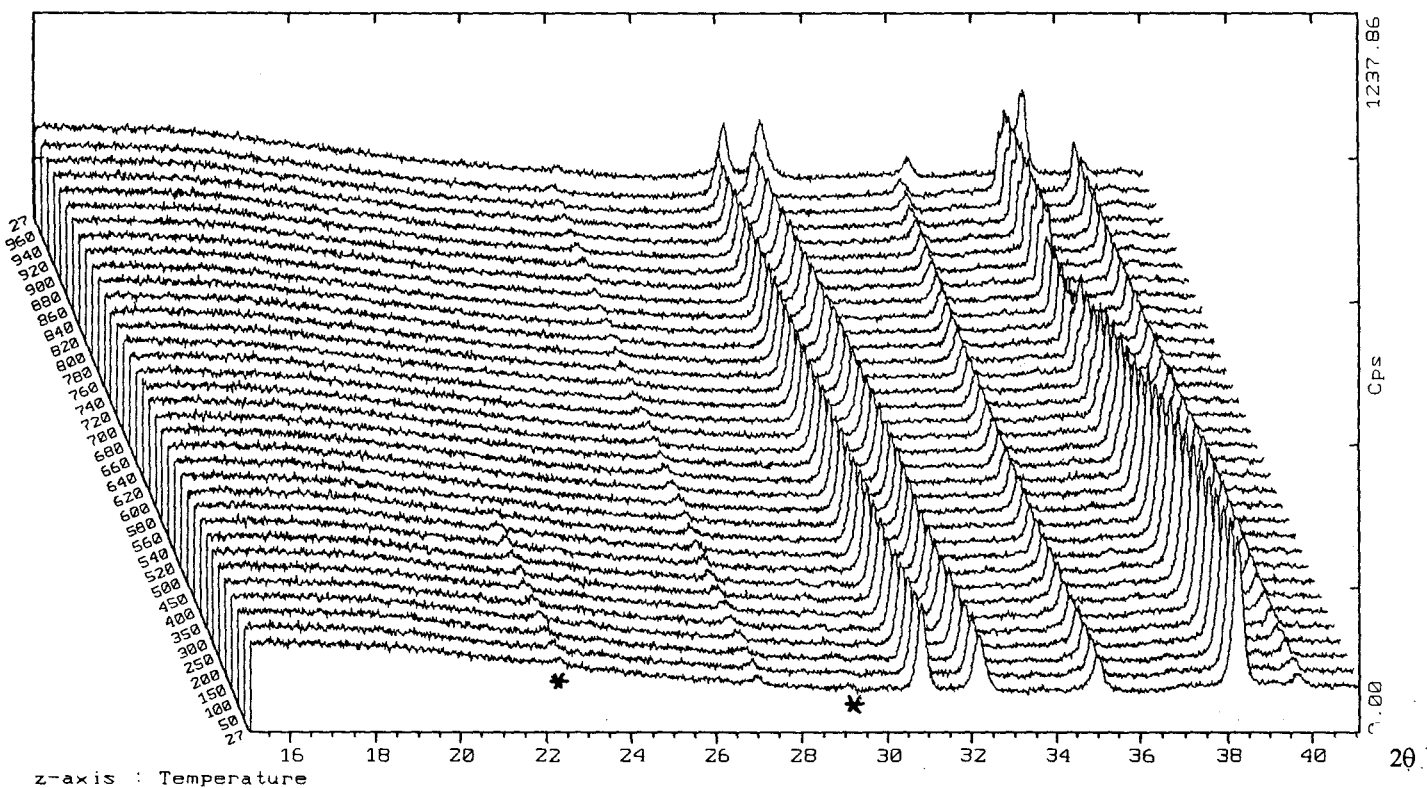


fig. 2.27 : Thermodiffractogramme de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> sous air, les étoiles indiquent les raies de surstructure.

#### 4.7.2. Sous atmosphère réductrice (10% H<sub>2</sub>, 90% N<sub>2</sub>)

L'analyse thermogravimétrique sous balayage d'un mélange de 10% d'hydrogène et 90% d'azote présente un palier entre 280°C et 340°C, qui correspond à une perte de masse de 8% (fig. 2.28). Le diagramme de diffraction des rayons X en fonction de la température et sous la même atmosphère corrobore les résultats de l'ATG sous H<sub>2</sub> (fig. 2.29). Les raies de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> disparaissent vers 220°C et de nouvelles raies apparaissent, elles subsistent jusqu'à 300°C. Ensuite nous observons une décomposition en ruthénium et oxyde de

strontium. La phase formée entre 220 et 300°C ne correspond à aucune phase connue du système Sr-Ru-O.

L'obtention de la phase intermédiaire et son étude constituent une prolongation de ce travail.

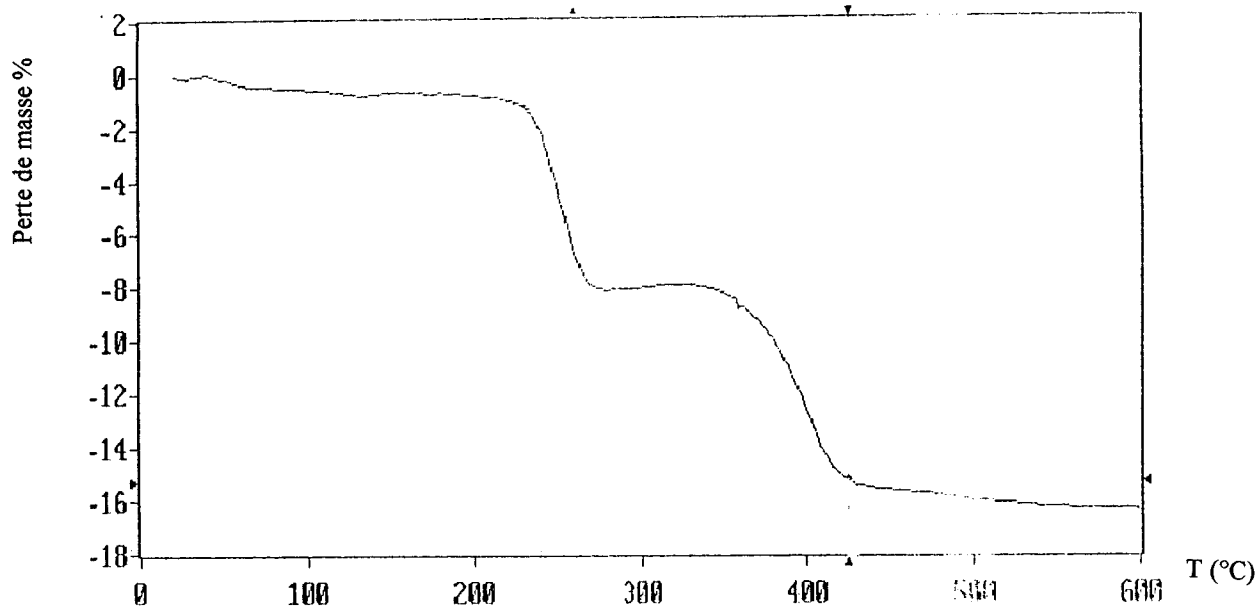


fig. 2.28 : Analyse thermogravimétrique de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> sous atmosphère réductrice (10% H<sub>2</sub> 90%N<sub>2</sub>).

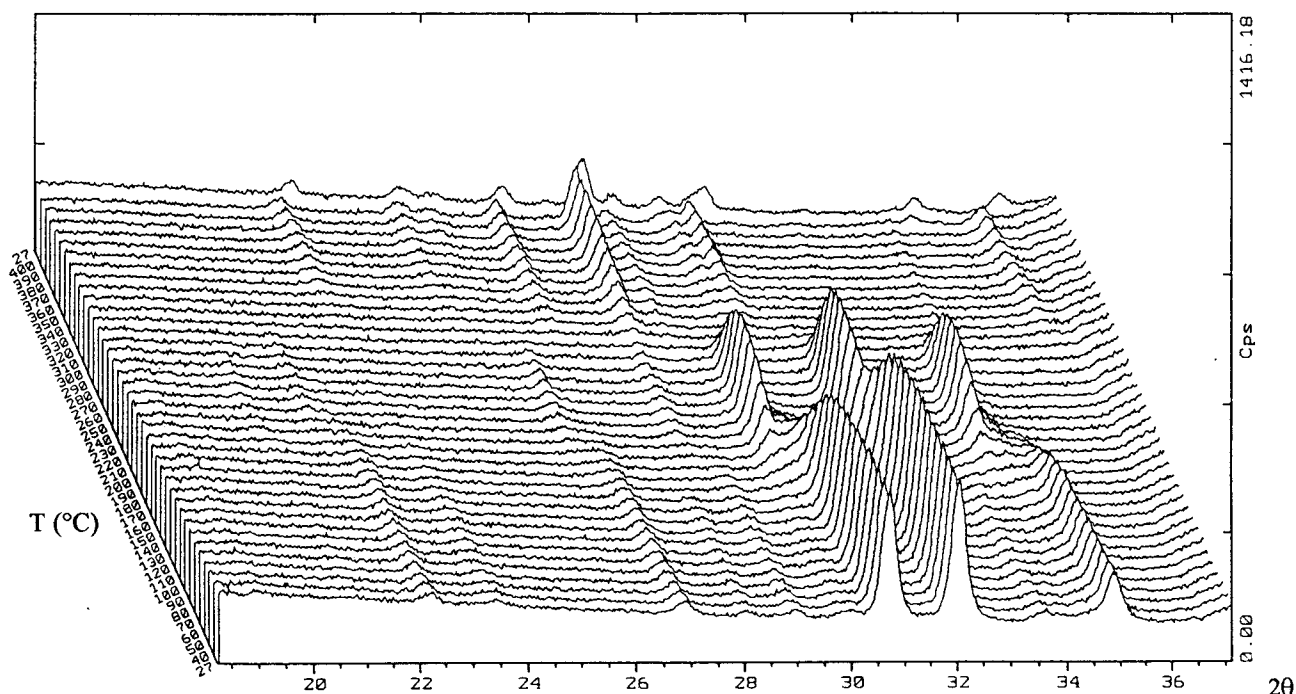


fig. 2.29 : Thermodiffractogramme de Sr<sub>4</sub>Ru<sub>3,1</sub>O<sub>12</sub> sous atmosphère réductrice (10% H<sub>2</sub> 90%N<sub>2</sub>).

#### 4.8. Mesures de conductivité

Nous avons réalisé des mesures de conductivité sur une pastille de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  par la méthode des impédances complexes de 300K à 1073K. Les cristaux de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  sont broyés puis pressés sous forme d'une pastille de 5mm de diamètre et 2,04 mm d'épaisseur. La pastille n'est pas frittée. La pastille est d'abord chauffée à jusque 800°C puis un cycle de refroidissement chauffage est effectué de 800°C à 30°C.

La courbe  $\log(\sigma)$  en fonction de  $1000/T$  est présentée sur la figure 2.30, elle présente une transition irréversible. Jusqu'à 200°C,  $\log(\sigma)$  est pratiquement linéaire en fonction de  $1/T$ ,  $\log(\sigma)$  diminue lorsque  $1/T$  augmente, la conductivité augmente donc avec la température, ce comportement est caractéristique des semi-conducteurs, l'énergie d'activation vaut 0,18eV. Au delà de 200°C, le comportement électrique change. Dans un premier temps,  $\log(\sigma)$  est croissant en fonction de  $1/T$  jusque 340°C, dans un second temps  $\log(\sigma)$  redevient décroissant en fonction de  $1/T$  pour atteindre un palier vers 700°C. Lors de la première descente en température, la conductivité varie très peu en fonction de T. Le cycle de chauffe suivant se superpose à cette première descente.

Les phénomènes intervenant au cours de la première montée en température peuvent être liés à une transition irréversible mais aussi au frittage de la pastille. La phase  $\beta$ - $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  se comporte pratiquement comme un conducteur métallique.

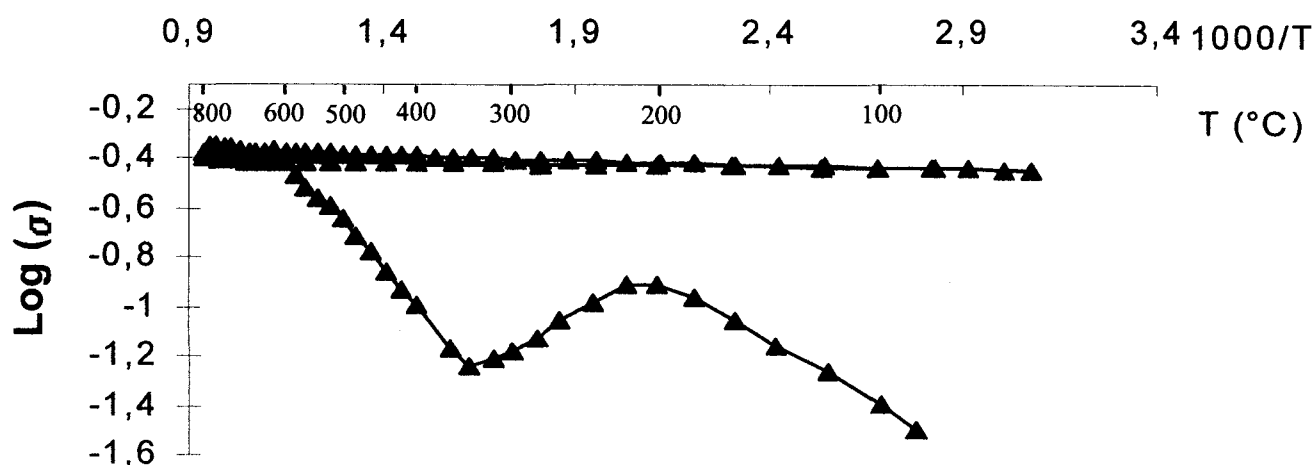


fig. 2.30 : Conductivité électrique de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  en fonction de la température.

#### 4.9. Analyse de $\beta\text{-Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$

$\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  est chauffé à 700°C à l'air pendant 24 heures. Les paramètres de maille de  $\beta\text{-Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  sont affinés à partir du diagramme de diffraction X enregistré sur un diffractomètre Siemens D5000 (fig. 2.31),  $a$  et  $c$  valent 5,578(1)Å et 18,073(6)Å respectivement. On peut remarquer que la disparition de la surstructure s'accompagne d'une légère diminution du paramètre  $c$ .

Afin de comprendre les phénomènes intervenus pendant le chauffage, nous avons examiné  $\beta\text{-Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  en diffraction électronique. Les clichés de diffraction permettent de reconstituer la maille cristalline et confirment la valeur des paramètres de maille. Le cliché [0001] (fig. 2.32 a) montre bien la disparition de la surstructure, en effet, le premier hexagone de très faible intensité visible sur le cliché [0001] de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  n'apparaît plus. Les clichés de diffraction [1  $\bar{1}$  00] et [11  $\bar{2}$  0] (fig. 2.32 b et c) font apparaître des lignes entre les taches de diffraction.

Ces résultats semblent indiquer que la structure reste celle de la maille moyenne de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  mais l'occupation des dimères est maintenant statistique, ceci se traduit par la disparition de la surstructure et l'apparition de traînées entre chaque tache de diffraction.

Le chauffage a permis une réorganisation des atomes de ruthénium. Il serait maintenant intéressant d'observer  $\beta\text{-Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  en microscopie haute résolution pour analyser plus finement cette phase. La résolution de sa structure sur poudre confirmerait les hypothèses avancées ici.

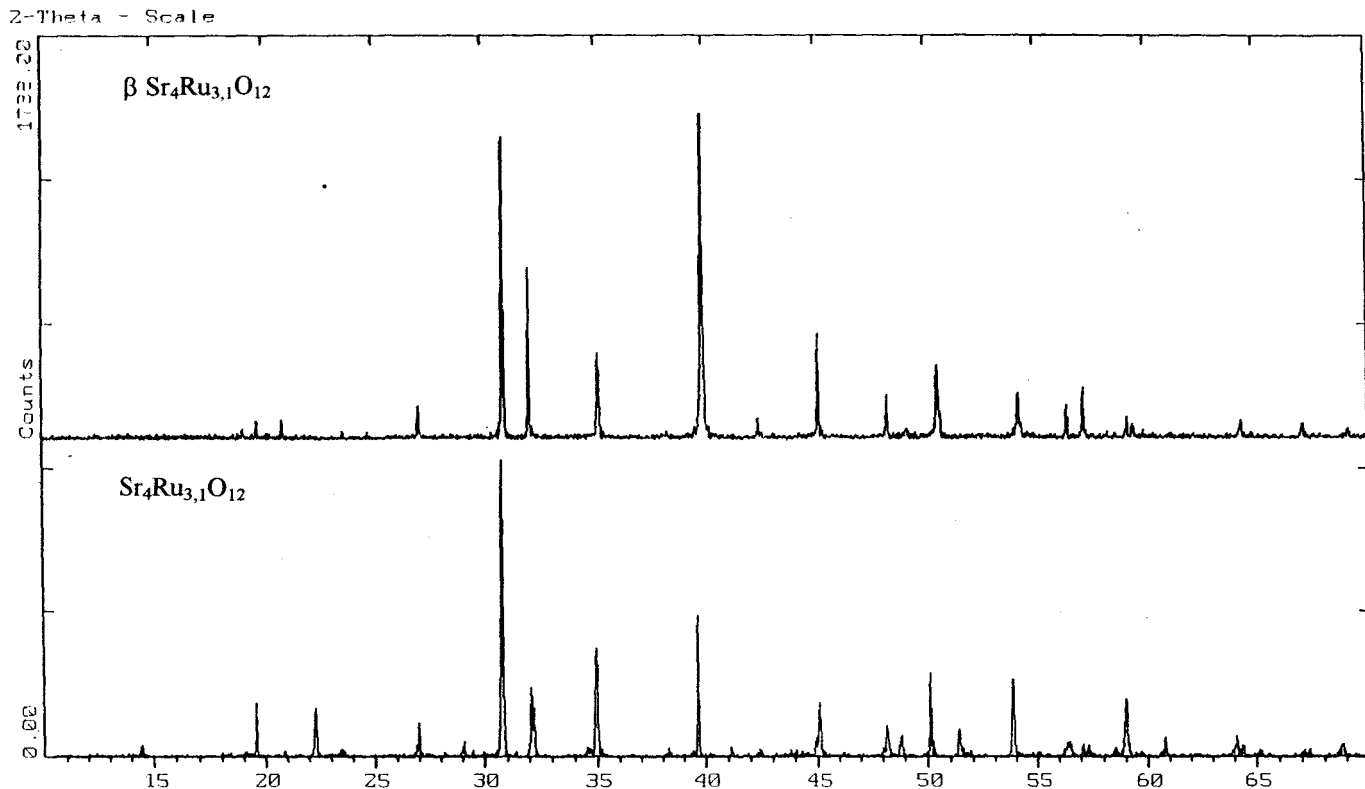


fig. 2.31 : Diffractogramme de  $\beta$ - $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$

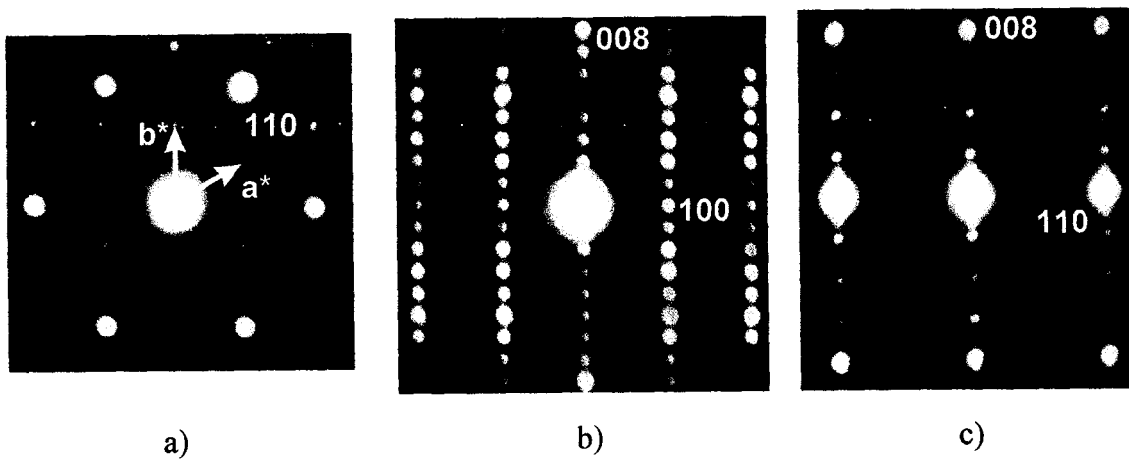


fig. 2.32 : Clichés de diffraction électronique suivant a)  $[0001]$  b)  $[11\bar{2}0]$  et c)  $[10\bar{1}0]$  de  $\beta$ - $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$ .

## 5. Bibliographie

- [1] J. J. RANDALL, R. WARD, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2629 (1959).
- [2] L. WALZ, F. LICHTENBERG, *Acta cryst.*, **C49**, 1268 (1993).
- [3] Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, J. WILKENS, *Z. anorg. allg. Chem.*, **591**, 161 (1990).
- [4] C. DUSSARRAT, J. FOMPEYRINE, J. DARRIET, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 3 (1995).
- [5] T. L. POPOVA, N. G. KISEL', V. P. KARLOV, V. I. KRIVOBOK, *Russian J. of Inorg. Chem.*, **26** (11), 1613 (1981).
- [6] G. NOWOGROCKI, F. ABRAHAM, J. TRÉHOUX, D. THOMAS, *Acta Cryst.*, **B32**, 2413 (1976).
- [7] G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, J. B. GOODENOUGH, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **272**, 2163 (1971).
- [8] G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, **7**, 913 (1972).
- [9] R. BOUGON, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **276**, C 681 (1968).
- [10] M. D. SILVERMAN, H. A. LEVY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3317 (1954).
- [11] J. DE MEULENAER, H. TOMPA, *Acta cryst.*, **19**, 1014 (1965).
- [12] R. D. SHANNON, *Acta cryst.*, **A 32**, 751 (1976).
- [13] J. M. LONGO, P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 420 (1970).
- [14] F. A. COTTON, G. WILKINSON, *Adva. Inorg. Chem.*, ed Interscience Publisher (1972).
- [15] D. B. ROGERS, R. D. SHANNON, A. W. SLEIGHT, J. L. GILLSON, *Inorg. Chem.*, **8**(4), 841 (1969).
- [16] F. ABRAHAM, J. TRÉHOUX, D. THOMAS, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 805 (1978).
- [17] F. ABRAHAM, D. THOMAS, G. NOWOGROCKI, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **98**, 25 (1975).
- [18] F. ABRAHAM, J. TRÉHOUX, D. THOMAS, *Mater. Res. Bull.*, **12**, 43 (1977).
- [19] M. LEBLANC, G. FERREY, R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.*, **33**, 317 (1980).
- [20] M. SAMOUEL, *Rev. Chim. Miner.*, **8**, 533 (1971).
- [21] H. G. VON SCHNERING, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **353**, 13 (1967).
- [22] J. J. RANDALL, R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2629 (1959).
- [23] P. C. DONOHUE, L. KATZ, R. WARD, *Inorg. Chem.*, **4**, 306 (1965).
- [24] S.-T. HONG, A. W. SLEIGHT, *J. Solid State Chem.*, **128**, 251 (1997).
- [25] C. DUSSARRAT, J. FOMPEYRINE, J. DARRIET, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 289 (1994).
- [26] P. LIGHTFOOT, P. D. BATTLE, *J. Solid State Chem.*, **89**, 174 (1990).
- [27] P. D. BATTLE, S. H. KIM, A. V. POWELL, *J. Solid State Chem.*, **101**, 161 (1992).
- [28] A. M. ABAKUMOV, G. VAN TENDELOO, A. A. SCHEGLOV, R. V. SHPANCHENKO, E. V. ANTIPOV, *J. Solid State Chem.*, **125**, 102 (1996).
- [29] R. V. SHPANCHENKO, L. NISTOR, G. VAN TENDELOO, J. VAN LANDUYT, S. AMELINCKX, *J. Solid State Chem.*, **114**, 560 (1995).
- [30] P. C. DONOHUE, L. KATZ, R. WARD, *Inorg. Chem.*, **5**, 335 (1966).

## Chapitre 3

Quelques substitutions dans  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  et  
structure de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .



## 1. Introduction

Les oxydes de platine peuvent être conducteurs métalliques, semi-conducteurs ou isolants suivant le type de valence des atomes de platine. Les atomes de platine +4 se trouvent en environnement octaédrique alors que la platine +2 ou partiellement oxydé est en coordination plan carré. Les propriétés électriques des oxydes de platine sont étroitement liées à leur structure. Les oxydes de platine bons conducteurs électroniques contiennent des colonnes résultant de l'empilement de plans carrés  $\text{PtO}_4$  dans lesquelles le platine +2 est partiellement oxydé, les faibles distances Pt-Pt le long de ces chaînes permettent une interaction directe entre atomes métalliques et une délocalisation électronique. C'est le cas, par exemple, des oxydes  $(\text{Bi,Pb})_2\text{PtO}_4$  [1].

Récemment l'oxyde mixte  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  a été étudié au laboratoire, sa structure a été déterminée *ab initio* par diffraction des rayons X sur poudre [2]. Le platine est présent dans les deux types d'environnement : plans carrés  $\text{PtO}_4$  en empilement ou isolés et octaèdres isolés  $\text{PtO}_6$ .  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  est un conducteur de type métallique. Suite à ce travail, nous avons envisagé différentes substitutions. Des cristaux de deux nouveaux oxydes mixtes, isotopes de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  ont ainsi été synthétisés,  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ , d'une part, et  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$ , d'autre part.

Au cours des synthèses de  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$ , une nouvelle phase a pu être isolée :  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ . Nous présentons dans ce chapitre les déterminations structurales de ces trois composés.

## 2. $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$

### 2.1. Synthèse

$\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  est préparé sous une pression d'oxygène de 4 à 5 atm, en tube de silice scellé. 0,833 mmol d'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 1 mmol de platine, 0,167 mmol d'oxyde de nickel  $\text{NiO}$  et 0,5 mmol de chlorate de potassium  $\text{KClO}_3$ , sont broyés dans un mortier d'agate. Un mélange équimolaire de chlorure de potassium et de chlorure de sodium est ajouté aux réactifs afin de favoriser la croissance des cristaux. La préparation est introduite dans un tube d'or, lui-même inséré dans un tube de silice qui est ensuite scellé sous vide. La décomposition du chlorate de potassium lors du chauffage produit de l'oxygène et du chlorure de potassium.

La quantité de chlorate est calculée pour fournir suffisamment d'oxygène pour oxyder le platine au degré 4 et pour maintenir une pression de 4 à 5 atm à 950°C dans le tube. Le tube est amené à 950°C en 18 heures, maintenu à cette température une heure, refroidi jusqu'à 600°C à raison de 3°C par heure puis jusqu'à la température ambiante à 50°C par heure.

Le contenu du tube est récupéré, lavé à l'eau distillée pour éliminer les chlorures de sodium et de potassium, filtré et séché.

Des cristaux noirs sont obtenus.

## 2.2. Détermination de la maille cristalline

### 2.2.1. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg.

Le monocristal sélectionné pour l'étude se présente sous la forme d'une plaquette biseautée dont la section est un hexagone déformé.

L'étude par la méthode du cristal tournant puis par la méthode de Weissenberg permet de reconstituer la maille cristalline. Le réseau est triclinique, les paramètres réciproques sont :  $a^* \# 0,200$ ,  $b^* \# 0.178$ ,  $c^* \# 0.202$ ,  $\alpha^* \# 72^\circ$ ,  $\beta^* \# 64^\circ$ ,  $\gamma \# 60^\circ$ . Les paramètres directs sont :  $a \# 6,0\text{\AA}$ ,  $b \# 6,5\text{\AA}$ ,  $c \# 5,5\text{\AA}$ ,  $\alpha \# 97^\circ$ ,  $\beta \# 109^\circ$  et  $\gamma \# 115^\circ$ .

### 2.2.2. Diffraction électronique

L'étude par diffraction électronique permet de reconstruire la maille cristallographique et de vérifier si le composé ne présente pas de défauts.

Le cliché a (fig. 3.1) représente  $(b^*, c^*)$ , après rotation autour de  $b^*$  d'un angle de  $67,5^\circ$ , on observe le cliché b (fig. 3.1) correspondant au plan  $(b^*, a^*)$ . Les paramètres directs de la maille sont recalculés à partir de ces plans et concordent avec l'étude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg. Le cliché c (fig. 3.1) représente le plan  $(a^*, c^*)$ . L'examen des différents plans de l'espace réciproque obtenus par diffraction électronique montre que le composé ne présente pas de défauts.

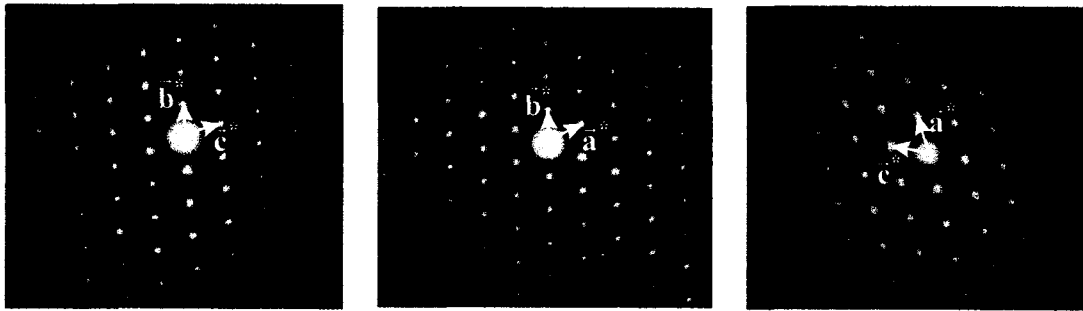


fig. 3.1 : Zones de diffraction électronique suivant [100] (a), [001] (b) et [010] (c) de  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ .

### 2.3. Stabilité thermique

L'analyse thermique différentielle de  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  montre un pic à  $785^\circ\text{C}$  qui traduit la décomposition de l'oxyde. Le résidu est analysé par diffraction des rayons X, il est constitué de platine métallique, d'oxyde de nickel et d'un mélange de deux phases sillénite.

### 2.4. Détermination de la structure

#### 2.4.1. Collecte des intensités

Les intensités sont collectées sur un diffractomètre automatique Nonuis CAD4. La recherche automatique à partir de 25 réflexions donne une maille triclinique dont les paramètres sont :  $a=6,075(3) \text{ \AA}$ ,  $b=6,509(3) \text{ \AA}$ ,  $c=5,494(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=97,14(2)^\circ$ ,  $\beta=109,70(2)^\circ$  et  $\gamma=114,69(2)^\circ$ . Les conditions de la collecte sont reportées dans le tableau 3.1. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz, de la polarisation et des effets d'absorption selon la méthode de De Meulenaer et Tompa [3]. Le coefficient d'absorption, calculé pour la formule  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ , vaut  $1238 \text{ cm}^{-1}$ .

<u>Données cristallographiques</u>	
Système	triclinique
Groupe de Laue	$\bar{1}$
Groupe d'espace	$P\bar{1}$
Paramètres de maille	a=6,075(3) Å b=6,509(3) Å c=5,494(2) Å α=97,14(2)° β=109,70(2)° γ=114,69(2)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	174,7
Z	2
Masse volumique calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	12,03
<u>Collecte des intensités</u>	
Diffractomètre	Nonius CAD4
λ (MoK <sub>α</sub> ), Å	0,7107
Mode de balayage (°)	ω-2θ
Largeur de balayage (°)	1,2+0,34.tanθ
Domaine angulaire (θ °)	2-40
Réflexions de référence	110 0 $\bar{2}$ 1 $\bar{1}\bar{1}$ 0 110 1 $\bar{2}$ 1 $\bar{1}$ 0 $\bar{1}$
Espace réciproque exploré	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 9
Nombre de réflexions mesurées	2368
Nombre de réflexions I>3σ(I)	2014
Nombre de réflexions indépendantes	1865
μ (cm <sup>-1</sup> ) (pour λ (K <sub>α</sub> )=0,7107)	1238
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	100 0,0065 $\bar{1}$ 00 0,0070 001 0,0065 00 $\bar{1}$ 0,0065 $\bar{1}$ 01 0,0060 10 $\bar{1}$ 0,0070 $\bar{1}$ 10 0,0060 1 $\bar{1}$ 0 0,0060 010 0.0110
Facteur de transmission mini et maxi	0,0018 - 0,0286
<u>Résultats de l'affinement</u>	
Nombre de paramètres affinés	71
R	0,052
R <sub>w</sub> (w=1/σ(F <sub>o</sub> ))	0,061

tableau 3.1 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de Bi<sub>2,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

### 2.4.2. Affinement de la structure

Nous avons employé la méthode de l'atome lourd. L'exploitation de la fonction de Patterson nous oriente vers le groupe d'espace  $P\bar{1}$  et permet de positionner les atomes lourds. Les atomes de platine se répartissent sur 3 sites (1c, 1g et 1f), les atomes de bismuth se localisent en position générale ( $x \neq 0,75$   $y \neq 0,85$   $z \neq 0,14$ ) et un atome est localisé en site 1h. La répartition des atomes dans les sites est choisie d'après la structure de  $PbPt_2O_4$  dans laquelle les atomes de platine se répartissent sur trois plans carrés et un site octaédrique et les atomes de plomb se placent en position générale. D'après la stœchiométrie, nous avons donc formulé l'hypothèse que les atomes de platine occupaient les plans carrés (sites 1c, 1g et 1f), et que le bismuth se substituait au plomb et donc occupait une position générale, nous avons choisi de placer le nickel dans le site octaédrique (site 1h) car cet environnement est fréquemment rencontré alors qu'un environnement plan carré est plus rare. L'affinement de ces positions montre que la valeur du facteur d'agitation thermique du site 1h est trop faible lorsqu'il est occupé à 100% par le nickel. Différentes occupations mixtes de ce site ont été testées, les meilleurs résultats sont obtenus pour le site 1h occupé à 50% par le nickel et 50% par le bismuth. Ce résultat sera confirmé par la préparation de la phase correspondante sous forme pulvérulente. L'affinement du facteur d'échelle et des coordonnées de ces positions aboutissent à un facteur d'accord R de 0,092.

La synthèse de Fourier différence fait apparaître des maxima attribuables aux atomes d'oxygène. Nous relevons quatre positions cristallographiques  $2i$  :  $x \neq 0,34$ ,  $y \neq 0,50$ ,  $z \neq 0,12$ ;  $x \neq 0,14$ ,  $y \neq 0,85$ ,  $z \neq 0,16$  ;  $x \neq 0,60$ ,  $y \neq 0,28$ ,  $z \neq 0,35$  et  $x \neq 0,12$ ,  $y \neq 0,29$ ,  $z \neq 0,48$ . Ces positions, introduites dans le processus d'affinement, diminuent les facteurs d'accord R à la valeur de 0,071. Une agitation thermique anisotrope est appliquée à tous les atomes. Les facteurs d'accord R et d'accord pondéré  $R_w$  valent finalement 0,052 et 0,061 respectivement.

Les coordonnées des atomes et les coefficients d'agitation thermique sont rassemblés dans les tableaux 3.2 et 3.3.

Atome	site	x	y	z	B <sub>iso</sub>
Pt(1)	1c	0	1/2	0	0,10(2)
Pt(2)	1g	0	1/2	1/2	0,11(2)
Pt(3)	1f	1/2	0	1/2	0,13(2)
Bi <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> (1)	1h	1/2	1/2	1/2	0,39(3)
Bi(2)	2i	0,7502(1)	0,8504(1)	0,1436(1)	0,57(2)
O(1)	2i	0,350(2)	0,507(2)	0,122(2)	0,3(3)
O(2)	2i	0,141(2)	0,853(2)	0,160(3)	0,3(3)
O(3)	2i	0,609(3)	0,276(2)	0,355(3)	0,3(3)
O(4)	2i	0,129(2)	0,257(2)	0,476(3)	0,4(3)

tableau 3.2 : Coordonnées des atomes et facteurs d'agitation thermique isotrope de Bi<sub>2,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>
Pt(1)	0,0009(2)	0,0014(3)	0,0023(3)	0,0012(2)	0,0007(2)	0,0006(2)
Pt(2)	0,0012(3)	0,0014(3)	0,0032(3)	0,0012(2)	0,0014(2)	0,0016(2)
Pt(3)	0,0012(3)	0,0009(2)	0,0030(3)	0,0009(2)	0,0007(2)	0,0008(2)
Bi <sub>0,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> (1)	0,0046(4)	0,0065(6)	0,0069(5)	0,0043(4)	0,0035(4)	0,0037(4)
Bi(2)	0,0084(2)	0,0091(3)	0,0100(2)	0,0076(2)	0,0054(2)	0,0036(2)
O(1)	0,002(4)	0,005(5)	0,005(4)	0,002(4)	0,003(3)	0,004(4)
O(2)	0,003(4)	0,002(5)	0,005(4)	0,000(3)	0,002(3)	-0,001(4)
O(3)	0,005(4)	0,001(5)	0,008(5)	0,003(4)	0,002(4)	0,002(4)
O(4)	0,001(4)	0,005(5)	0,006(4)	0,003(4)	-0,002(3)	0,000(4)

tableau 3.3 : facteurs d'agitation thermique anisotropes de Bi<sub>2,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

## 2.5. Description de la structure

Les atomes de platine sont en coordinence 4. Le site partagé par les atomes de bismuth et de nickel est en coordinence octaédrique. Les atomes de bismuth Bi(2) sont entourés de 7 atomes d'oxygène. La projection de la structure suivant l'axe c est représentée sur la figure 3.2.

On distingue deux types de plans carrés : Pt(1)O<sub>4</sub>-Pt(2)O<sub>4</sub> d'une part et Pt(3)O<sub>4</sub> d'autre part. Pt(1)O<sub>4</sub> et Pt(2)O<sub>4</sub> s'empilent pour former des colonnes parallèlement à c. Le plan carré Pt(2)O<sub>4</sub> est tourné d'un angle de 42° environ par rapport au plan carré Pt(1)O<sub>4</sub>, afin de diminuer les interactions entre les atomes d'oxygène. La distance entre les atomes de platine, dans ces colonnes, est de 2,75(1)Å. Ces chaînes s'assemblent, par l'intermédiaire des plans carrés Pt(3)O<sub>4</sub> qui partagent leurs sommets avec les sommets des plans carrés de deux colonnes voisines. Cet assemblage forme un feuillet parallèle au plan [1̄10] (fig. 3.3). Ces feuillets sont reliés par les octaèdres (Bi<sub>0,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>)O<sub>6</sub> pour former un réseau tridimensionnel (fig. 3.5).

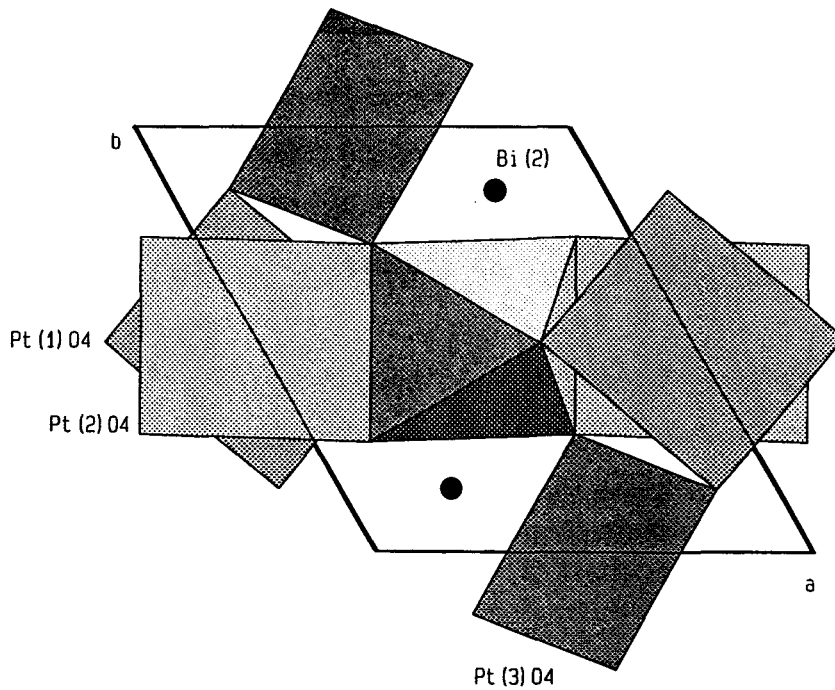


fig. 3.2 : Projection de la structure de  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  suivant  $c$ .

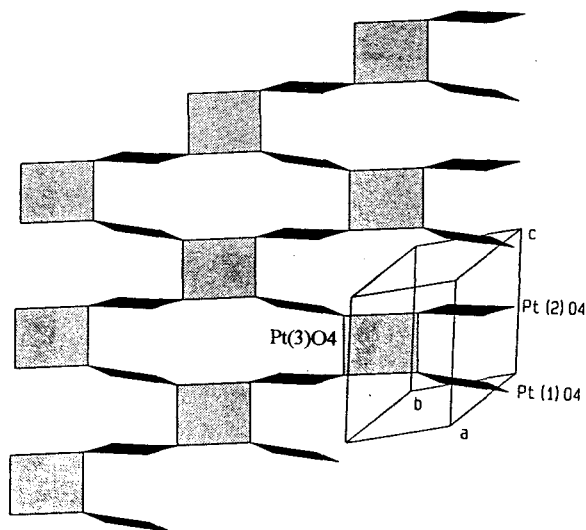


fig. 3.3 : Feuilletés constitués par les colonnes  $(\text{Pt}(2)\text{O}_4\text{Pt}(1)\text{O}_4)_\infty$  et par les plans carrés  $\text{Pt}(2)\text{O}_4$  dans  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ .

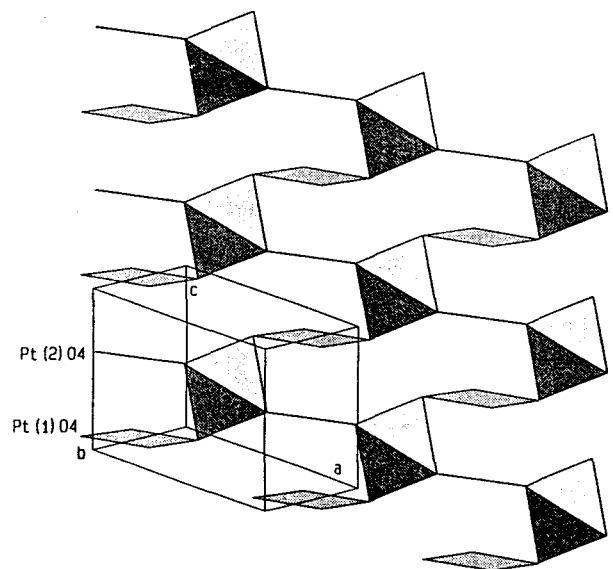


fig. 3.4 : Feuilletés constitués par les octaèdres  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})\text{O}_6$  et les plans carrés  $\text{Pt}(1)\text{O}_4$  et  $\text{Pt}(2)\text{O}_4$  dans  $\text{Bi}_{2.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ .

La structure peut également être décrite par des feuillets parallèles au plan [010] résultant de l'association des colonnes  $(\text{PtO}_4)_\infty$  et des octaèdres  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{O}_6$  (fig. 3.4). Les octaèdres partagent deux de leurs arêtes avec deux plans carrés  $\text{Pt}(2)\text{O}_4$ , formant des chaînes parallèles à l'axe *a*. Ces chaînes sont reliées par les plans carrés  $\text{Pt}(1)\text{O}_4$  qui échangent deux sommets avec deux octaèdres  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{O}_6$  pour former les feuillets. Ces feuillets sont finalement reliés par les plans carrés  $\text{Pt}(3)\text{O}_4$  (fig. 3.5). Les atomes de bismuth  $\text{Bi}(2)$  renforcent la cohésion de la structure (fig. 3.6). La coordination du bismuth est tout à fait classique avec trois distances courtes (2,27-2,30 et 2,34Å) d'un côté de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  et quatre distances plus longues de l'autre côté, cette coordination traduit l'effet du doublet  $6s^2$ .

Les principales distances interatomiques figurent dans le tableau 3.4.

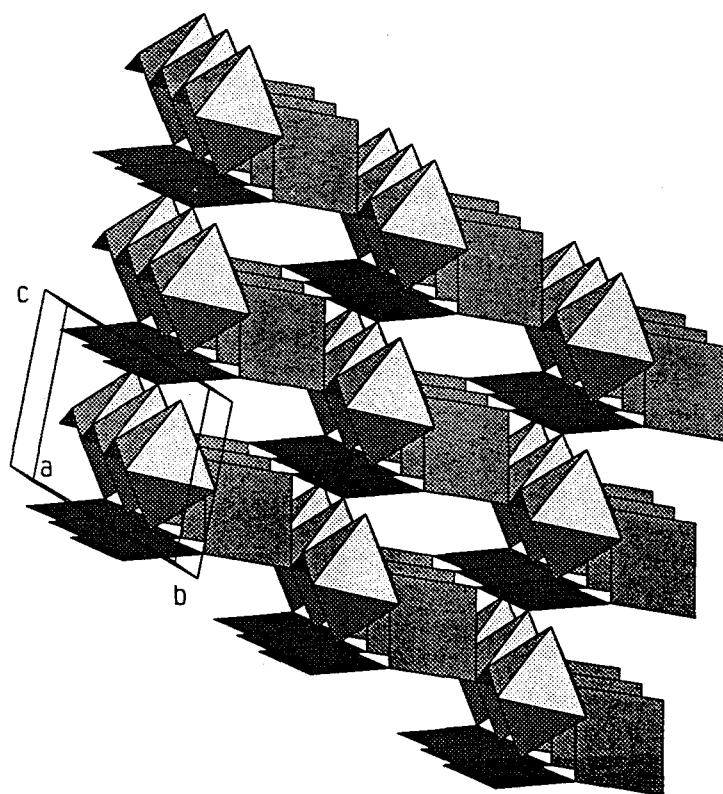


fig. 3.5 : Arrangement tridimensionnel des plans carrés et des octaèdres dans  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ .



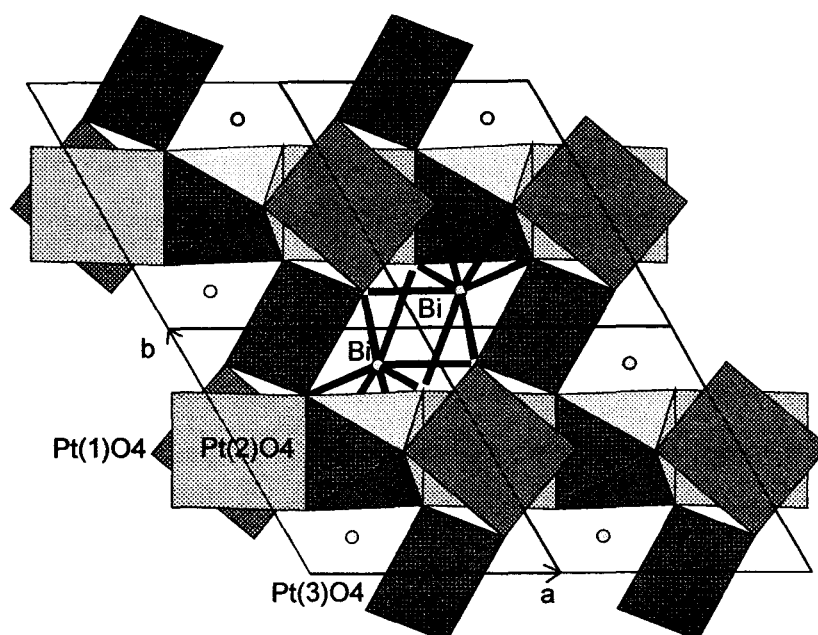


fig. 3.6 : Environnement de Bi(2) dans  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ .

Pt(1)	-Pt(2)	2,747	Pt(2)	-O(3)	2×1,99
	-O(1)	2×1,98		-O(4)	2×2,04
	-O(2)	2×2,03			
Pt(3)	-O(2)	2×2,06	$\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}(1)$	-O(1)	2×1,98
	-O(3)	2×2,00		-O(3)	2×2,02
				-O(4)	2×2,09
Bi(2)	-O(1)	2,47			
	-O(1)	2,30			
	-O(2)	2,34			
	-O(2)	2,73			
	-O(3)	2,62			
	-O(4)	2,56			
	-O(4)	2,27			

tableau 3.4 : Principales distances interatomiques dans  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  exprimées en Å, l'écart type sur les distances est de 0,01 Å.

## 2.6. Discussion

$\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  est isostructural de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ . Dans  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  ( $\text{Pb}_2\text{Pt}_4\text{O}_8$ ), les atomes de platine occupent quatre sites différents, la formule peut s'écrire  $\text{Pb}^{(\text{VII})}_2\text{Pt}^{(\text{II})}(1)\text{Pt}^{(\text{II})}(2)\text{Pt}^{(\text{II})}(3)\text{Pt}^{(\text{VI})}(4)\text{O}_8$  par analogie la formule de  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  s'écrit  $\text{Bi}^{(\text{VII})}_2\text{Pt}^{(\text{II})}(1)\text{Pt}^{(\text{II})}(2)\text{Pt}^{(\text{II})}(3)(\text{Bi}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})^{(\text{VI})}\text{O}_8$ . Les chiffres romains entre parenthèses

représentent la coordinence. Dans  $\text{Pb}_2\text{Pt}_4\text{O}_8$ , une hypothèse raisonnable a été avancée concernant les degrés d'oxydation du platine : Pt(3) en coordinence plan carré isolé au degré +2, Pt(4) en coordinence octaédrique au degré d'oxydation +4 et Pt(1), Pt(2) en coordinence plan carré avec empilement au degré d'oxydation +3 avec délocalisation électronique.

La substitution, d'une part, du plomb par le bismuth et, d'autre part, du platine +4 par du bismuth et du nickel entraîne une modification du degré d'oxydation moyen du platine en empilement plan carré. Nous admettons qu'il n'existe pas de non stœchiométrie en oxygène (hypothèse corroborée par l'homogénéité des facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène). Le platine (3) en environnement plan carré isolé est vraisemblablement au degré +2. On peut supposer que le bismuth qui partage le site octaédrique avec le nickel est au degré +5. En effet, la symétrie de l'environnement et les distances Bi-O ne sont pas compatibles avec la présence de  $\text{Bi}^{3+}$ .

Par contre, le degré d'oxydation du nickel est moins évident à déterminer car plusieurs possibilités se présentent :

- s'il est divalent alors le degré d'oxydation moyen des atomes de platine Pt(1) Pt(2) est de 2,25,
- s'il est trivalent les atomes de platine Pt(1) et Pt(2) sont au degré +2
- enfin, s'il est tétravalent, le degré d'oxydation moyen des atomes de platine Pt(1) Pt(2) serait 1,75 mais cette dernière hypothèse est improbable.

La moyenne des distances (Bi,Ni)-O vaut 2,03 Å. Cette valeur n'est pas en faveur de  $\text{Ni}^{2+}$ , en effet  $0,5(r_{\text{Bi}^{5+}} + r_{\text{Ni}^{2+}})^{(\text{VI})} + (r_{\text{O}^{2-}})^{(\text{IV})} = 2,105$  Å [4] ; par contre elle est pratiquement égale à la somme des rayons en considérant  $\text{Ni}^{3+}$  bas spin  $0,5(r_{\text{Bi}^{5+}} + r_{\text{Ni}^{3+}})^{(\text{VI})} + (r_{\text{O}^{2-}})^{(\text{IV})} = 2,04$  Å. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc la présence de  $\text{Ni}^{3+}$  en site octaédrique et de  $\text{Pt}^{2+}$  dans tous les environnements plans carrés.

Pour vérifier l'existence d'une solution solide, nous avons réalisé différents essais de synthèse en faisant varier les proportions de bismuth et nickel dans différentes conditions. A l'air, quelles que soient les proportions de départ, un mélange de phases est toujours obtenu. Il faut rappeler que la synthèse de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  est particulièrement délicate ; en effet,  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  se forme par réaction entre PbO et Pt à partir de 690°C, et se décompose (en PbO et Pt) dès 740°C. En fait, seule la composition correspondant à  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  conduit à une phase pure dans les conditions expérimentales ayant conduit à l'obtention des monocristaux, la seule différence étant l'absence de flux NaCl-KCl.

Pour toute autre composition, on obtient  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$  mélangé à un excès d'oxyde de nickel et de platine ou un excès d'oxyde de bismuth et de platine. Pour des rapports  $(\text{Ni}/\text{Bi})_{\text{octa}} < 1$ , le degré d'oxydation du platine en plan carré serait inférieur à deux, ce qui est à exclure. Pour un rapport supérieur à 1, le platine en empilement plan carré serait partiellement oxydé.

Nous avons également essayé de synthétiser  $\text{BiPt}_2\text{O}_4$ , tous nos essais se sont révélés négatifs.

### 3. $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$

#### 3.1. Préparation des cristaux

Les cristaux de  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$  sont obtenus en tube de silice scellé, sous pression d'oxygène. Les réactifs : 1 mmol de  $\text{SrO}_2$ , 1 mmol de Pt, 0,25 mmol de PbO et 0,125 mmol de  $\text{KClO}_3$  sont broyés dans un mortier d'agate. Un mélange équimolaire de chlorure de potassium et de sodium (3 mmol) est ajouté aux réactifs. La préparation est introduite dans un tube en platine lui-même introduit dans un tube en silice qui est ensuite scellé sous vide. Le tube est porté à  $900^\circ\text{C}$  à raison de  $50^\circ\text{C}/\text{h}$  et maintenu à cette température une heure. La descente en température est lente jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  ( $3^\circ\text{C}/\text{h}$ ) puis plus rapide jusqu'à température ambiante ( $50^\circ\text{C}/\text{h}$ ).

La décomposition du peroxyde de strontium et du chlorate de potassium fournit l'oxygène nécessaire à l'oxydation du platine. La quantité de chlorate est calculée, comme pour la synthèse de  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ , pour garder une pression d'oxygène d'environ 5 atm à  $900^\circ\text{C}$  dans le tube de silice, après une oxydation au degré 4 de tout le platine.

Le contenu du tube est lavé à l'eau distillée, filtré et séché.

Les cristaux obtenus se présentent sous forme de plaquettes marrons, ils sont accompagnés d'un excès de platine.

Une modification de la température de palier et du programme de refroidissement lors de la synthèse entraîne l'apparition d'une seconde phase, sous forme d'aiguilles très fines de couleur marron. L'étude de cet oxyde fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 3.2. Stabilité thermique

Quelques plaquettes sont isolées. Une analyse thermique différentielle montre un pic à 825°C. L'analyse par diffraction des rayons X du résidu indique que l'oxyde s'est décomposé en un mélange de SrPbO<sub>3</sub> et de la seconde phase obtenue lors de certaines préparations.

### 3.3. Etude cristallographique

#### 3.3.1. Détermination des paramètres de maille

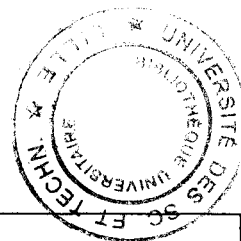
Les paramètres de maille sont déterminés par recherche automatique à partir de 25 réflexions mesurées sur un diffractomètre automatique Philips PW1100.

Le cristal sélectionné est une plaquette dont la section est quasiment hexagonale. Le réseau est triclinique, les paramètres de la maille sont :  $a=6,155(6)\text{Å}$ ,  $b=6,679(6)\text{Å}$ ,  $c=5,574(5)\text{Å}$ ,  $\alpha=96,49(5)^\circ$   $\beta=109,22(1)^\circ$   $\gamma=116,08(4)^\circ$ . Ils sont voisins de ceux de PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de Bi<sub>2,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

#### 3.3.2. Collecte des intensités

Les intensités sont collectées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW 1100. L'exploration d'une demi-sphère de l'espace réciproque limitée par  $\theta$  compris entre 2 et 40° permet de mesurer 2425 réflexions. Les conditions d'enregistrement sont reportées dans le tableau 3.5.

Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz, de la polarisation puis des effets d'absorption. Les faces du cristal sont indexées par analogie avec le cristal de Bi<sub>2,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. La stœchiométrie n'est pas connue, cependant les paramètres de maille, très proches de ceux de PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, permettent de supposer qu'une partie des atomes de plomb est remplacée par les atomes de strontium, ne connaissant pas la stœchiométrie du composé, la formule SrPbPt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> est arbitrairement considérée. Le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$ , calculé pour cette formule, vaut 1095cm<sup>-1</sup>. Cette valeur sera modifiée en fonction des résultats de l'affinement de la structure.



<u>Données cristallographiques</u>															
Système	triclinique														
Groupe de Laue	$\bar{1}$														
Groupe d'espace	$P\bar{1}$														
Paramètres de maille	$a=6,155(6) \text{ \AA}$ $b=6,679(6) \text{ \AA}$ $c=5,574(5) \text{ \AA}$ $\alpha=96,49(5)^\circ$ $\beta=109,22(1)^\circ$ $\gamma=116,08(4)^\circ$														
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	185,2														
Z	2														
Masse volumique calculée ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	10,66														
<u>Collecte des intensités</u>															
Diffractomètre	Philips PW 1100														
$\lambda$ ( $\text{MoK}_\alpha$ ), $\text{\AA}$	0,7107														
Mode de balayage ( $^\circ$ )	$\omega$ - $2\theta$														
Largeur de balayage ( $^\circ$ )	1,2														
Domaine angulaire ( $\theta$ $^\circ$ )	2-40														
Réflexions de référence	$20\bar{2}$ $\bar{1}21$ $\bar{2}20$														
Espace réciproque exploré	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, 0 \leq l \leq 10$														
Nombre de réflexions mesurées	2425														
Nombre de réflexions $I > 3\sigma(I)$	2108														
Nombre de réflexions indépendantes	1952														
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (pour $\lambda$ ( $\text{K}_\alpha$ )=0,7107)	1061														
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	<table style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>100</td> <td rowspan="4" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="4" style="vertical-align: middle;">0,0055</td> </tr> <tr> <td><math>\bar{1}00</math></td> </tr> <tr> <td>001</td> </tr> <tr> <td><math>00\bar{1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\bar{1}01</math></td> <td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">0,0015</td> </tr> <tr> <td><math>10\bar{1}</math></td> </tr> <tr> <td><math>\bar{1}10</math></td> <td rowspan="2" style="font-size: 2em; vertical-align: middle;">}</td> <td rowspan="2" style="vertical-align: middle;">0,0015</td> </tr> <tr> <td><math>1\bar{1}0</math></td> </tr> </table>	100	}	0,0055	$\bar{1}00$	001	$00\bar{1}$	$\bar{1}01$	}	0,0015	$10\bar{1}$	$\bar{1}10$	}	0,0015	$1\bar{1}0$
100	}	0,0055													
$\bar{1}00$															
001															
$00\bar{1}$															
$\bar{1}01$	}	0,0015													
$10\bar{1}$															
$\bar{1}10$	}	0,0015													
$1\bar{1}0$															
Facteur de transmission mini et maxi	0,0052 - 0,1109														
<u>Résultats de l'affinement</u>															
Nombre de paramètres affinés	70														
R	0,047														
$R_w$ ( $w=1/\sigma(F_o)$ )	0,061														

tableau 3.5 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement pour  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$ .

### 3.3.3. Affinement de la structure

La fonction de Patterson permet de situer les atomes de plomb et de platine qui se répartissent sur le site 2i, et les sites 1c, 1g, 1f, 1h respectivement conformément aux résultats de l'étude de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$ . Ces positions sont affinées. La valeur élevée du facteur d'agitation thermique de l'atome de plomb nous amène à occuper ce site simultanément par les atomes de plomb et de strontium, le taux d'occupation du site est affiné à la valeur de 40% pour le plomb et 60% pour le strontium, les facteurs d'accord et d'accord pondéré valent respectivement 0,083 et 0,114. La synthèse de Fourier différence permet de placer les atomes d'oxygène sur quatre sites 2i. L'introduction de ces données dans le programme d'affinement diminue les facteurs d'accord aux valeurs 0,059 et 0,074 pour R et  $R_w$  respectivement. Le coefficient d'absorption, recalculé pour la formule  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$  vaut  $1061 \text{ cm}^{-1}$ . L'agitation thermique anisotrope est appliquée à tous les atomes, le coefficient d'extinction secondaire est affiné, les facteurs d'accord valent finalement 0,047 et 0,061. Les coordonnées affinées sont regroupées dans le tableau 3.6, les facteurs d'agitation thermique figurent tableau 3.7.

Atome	site	x	y	z	$B_{\text{iso}}$
Pt(1)	1c	0	1/2	0	0,33(2)
Pt(2)	1g	0	1/2	1/2	0,34(2)
Pt(3)	1f	1/2	0	1/2	0,35(2)
Pt (4)	1h	1/2	1/2	1/2	0,30(1)
( $\text{Sr}_{0,6}, \text{Pb}_{0,4}$ )	2i	0,7495(2)	0,8562(1)	0,1369(2)	0,86(2)
O(1)	2i	0,350(2)	0,516(2)	0,130(2)	0,6(2)
O(2)	2i	0,179(2)	0,846(2)	0,156(3)	0,8(2)
O(3)	2i	0,600(2)	0,270(2)	0,359(2)	0,6(3)
O(4)	2i	0,130(2)	0,273(2)	0,469(2)	0,6(2)

tableau 3.6 : Coordonnées des atomes, facteurs d'agitation thermique isotrope pour  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$ .

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{23}$	$U_{13}$
Pt(1)	0,0023(2)	0,0047(2)	0,0043(2)	0,0015(2)	0,0004(2)	0,0014(2)
Pt(2)	0,0023(2)	0,0050(2)	0,0059(2)	0,0018(2)	0,0017(2)	0,0022(2)
Pt(3)	0,0026(2)	0,0041(2)	0,0053(2)	0,0013(1)	0,0007(1)	0,0012(2)
Pt(4)	0,0019(2)	0,0046(2)	0,0048(2)	0,0017(2)	0,0010(2)	0,0019(2)
( $\text{Sr}_{0,6}, \text{Pb}_{0,4}$ )	0,0107(2)	0,0107(3)	0,0113(3)	0,0062(2)	0,0038(2)	0,0038(2)
O(1)	0,004(3)	0,014(4)	0,006(3)	0,005(3)	0,003(3)	0,002(3)
O(2)	0,004(3)	0,007(3)	0,011(4)	0,000(3)	0,001(3)	-0,003(3)
O(3)	0,008(3)	0,009(4)	0,006(3)	0,006(3)	0,003(3)	0,007(3)
O(4)	0,006(3)	0,006(3)	0,011(4)	0,003(3)	0,004(3)	0,003(3)

tableau 3.7 : Facteurs d'agitation thermique anisotrope pour  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$ .

### 3.4. Description de la structure

La structure de  $\text{Sr}_{1,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Pt}_4\text{O}_8$  est isotype de celle de  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  et  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ .

Les atomes de platine sont, soit en environnement plan carré (Pt(1), Pt(2) et Pt(3)), soit en environnement octaédrique (Pt(4)), les atomes de strontium et de plomb partagent un site de coordination 7.

Les plans carrés  $\text{Pt}(1)\text{O}_4$  et  $\text{Pt}(2)\text{O}_4$  s'empilent pour former des chaînes parallèles à  $c$ , la distance Pt(1)-Pt(2) vaut 2,79 Å (tableau 3.8). Pt(3) $\text{O}_4$  relie les chaînes deux à deux par ses sommets. L'octaèdre  $\text{Pt}(4)\text{O}_6$  partage deux arêtes avec deux plans carrés  $\text{Pt}(2)\text{O}_4$ , deux sommets avec Pt(1) $\text{O}_4$  et deux autres sommets avec Pt(3) $\text{O}_4$ . Les atomes d'oxygène de la sphère de coordination des atomes de strontium et de plomb forment un polyèdre compliqué (fig. 3.7), trois des sept distances (Sr,Pb)-O sont plus courtes (tableau 3.8) et traduisent l'effet  $6s^2$  du plomb. Les distances (Sr,Pb)-O sont systématiquement plus longues que les distances Pb-O correspondantes dans  $\text{PbPt}_2\text{O}_4$  ou Bi-O dans  $\text{Bi}_{2,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Pt}_3\text{O}_8$ , cet allongement traduit l'augmentation du rayon ionique de  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Bi}^{3+}$  à  $\text{Sr}^{2+}$ .

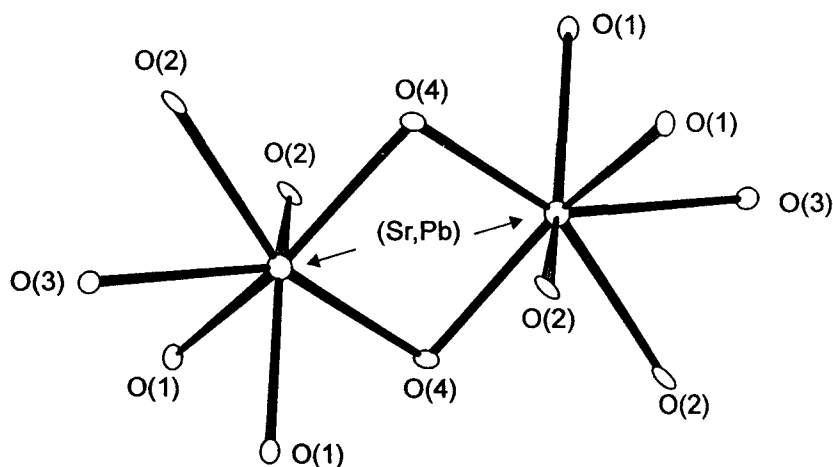


fig. 3.7 : Polyèdre de coordination des atomes de strontium et de plomb.

Pt(1)	-Pt(2) 2,79	Pt(2)	-O(3) 2×2,04
	-O(1) 2×1,98		-O(4) 2×2,02
	-O(2) 2×2,00		
Pt(3)	-O(2) 2×1,98	Pt(4)	-O(1) 2×2,00
	-O(3) 2×1,98		-O(3) 2×2,06
			-O(4) 2×2,04
Sr <sub>1,2</sub> Pb <sub>0,8</sub> (1)	-O(1) 2,49		
	-O(1) 2,45		
	-O(2) 2,64		
	-O(2) 2,69		
	-O(3) 2,63		
	-O(4) 2,63		
	-O(4) 2,46		

tableau 3.8 : Principales distances interatomiques dans Sr<sub>1,2</sub>Pb<sub>0,8</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> exprimées en Å, l'écart type est de 0,01 Å,

### 3.5. Discussion

Nous avons tenté de synthétiser Sr<sub>1,2</sub>Pb<sub>0,8</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> sous forme de poudre, à partir d'un mélange stœchiométrique de carbonate de strontium, d'oxyde de plomb et de platine, en suivant le protocole de synthèse de PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nous obtenons bien Sr<sub>1,2</sub>Pb<sub>0,8</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, ou tout au moins une phase de composition proche mais il se forme systématiquement SrPbO<sub>3</sub> et Sr<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub> en impuretés. Les synthèses en tube de silice conduisent aussi à un mélange de phases. Nous ne pouvons confirmer par la synthèse le rapport Sr/Pb qui résulte de l'affinement de la structure. Les essais de préparation de "SrPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>" ont également échoué.

Une solution solide doit exister entre PbPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et "SrPt<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", nous n'avons malheureusement pu définir les conditions expérimentales de synthèse des phases contenant du strontium.

## 4. Sr<sub>4</sub>PbPt<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

### 4.1. Synthèse

Ce composé est obtenu lors de la préparation de Sr<sub>1,2</sub>Pb<sub>0,8</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> mais la taille trop faible des cristaux (de l'ordre de 5µm) ne permet pas l'étude structurale. Nous avons donc préparé des cristaux de cet oxyde dans un sel fondu, de façon à favoriser la croissance cristalline.

Deux millimoles de carbonate de strontium et une millimole de platine sont finement broyées, un excès d'oxyde de plomb (10 mmol) est ajouté à ce mélange, comme fondant. La synthèse s'effectue en nacelle d'or, portée à 950°C en quatre heures, maintenue à cette température pendant une heure puis refroidie en deux étapes : lentement jusqu'à 850°C



température pendant une heure puis refroidie en deux étapes : lentement jusqu'à 850°C (0,66°C/h), puis plus rapidement jusqu'à température ambiante (130°C/h). L'oxyde de plomb excédentaire est éliminé par des lavages successifs à l'acide acétique glacial. On obtient de fines aiguilles marrons (fig. 3.8).

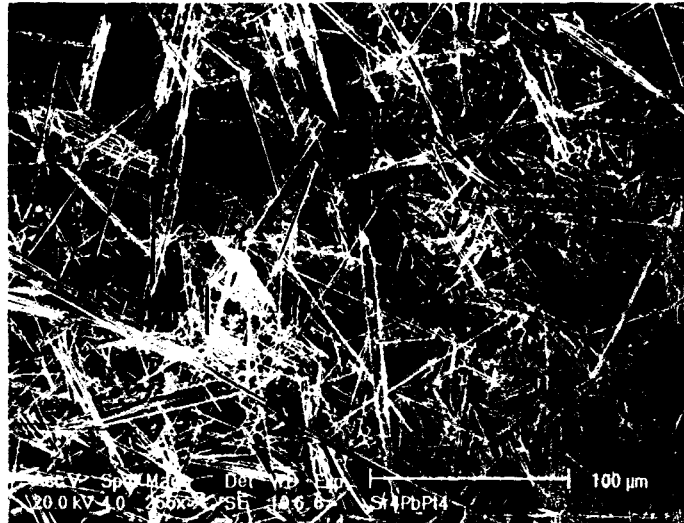


fig. 3.8 : Images de microscopie électronique à balayage des aiguilles de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .

## 4.2. Détermination de la maille cristalline

### 4.2.1. Etude par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg

L'aiguille choisie pour cette étude mesure 400 $\mu\text{m}$  de long et 2  $\mu\text{m}$  de diamètre. La rotation du cristal s'effectue autour de l'axe de l'aiguille. L'exploitation du cliché du cristal tournant et des diagrammes de Weissenberg donne une maille quasi quadratique dont les paramètres sont :  $a \approx 10\text{\AA}$ ,  $b \approx 5,6\text{\AA}$  et  $c \approx 10\text{\AA}$ , tous les angles valent 90°, l'axe tournant est b. Cependant l'examen des intensités sur les diagrammes de Weissenberg des réflexions h0l, h1l et h2l montre l'absence d'axe d'ordre 4 et de miroirs. Le réseau de Bravais est en fait monoclinique.

### 4.2.2. Diffraction électronique

Les clichés de diffraction électronique obtenus par rotation autour d'un axe (fig 3.9 a,b,c,d,e) permettent de reconstruire le réseau réciproque (fig 3.9 f). Les résultats confirment l'étude sur monocristal. Les clichés ne présentent pas d'anomalies.

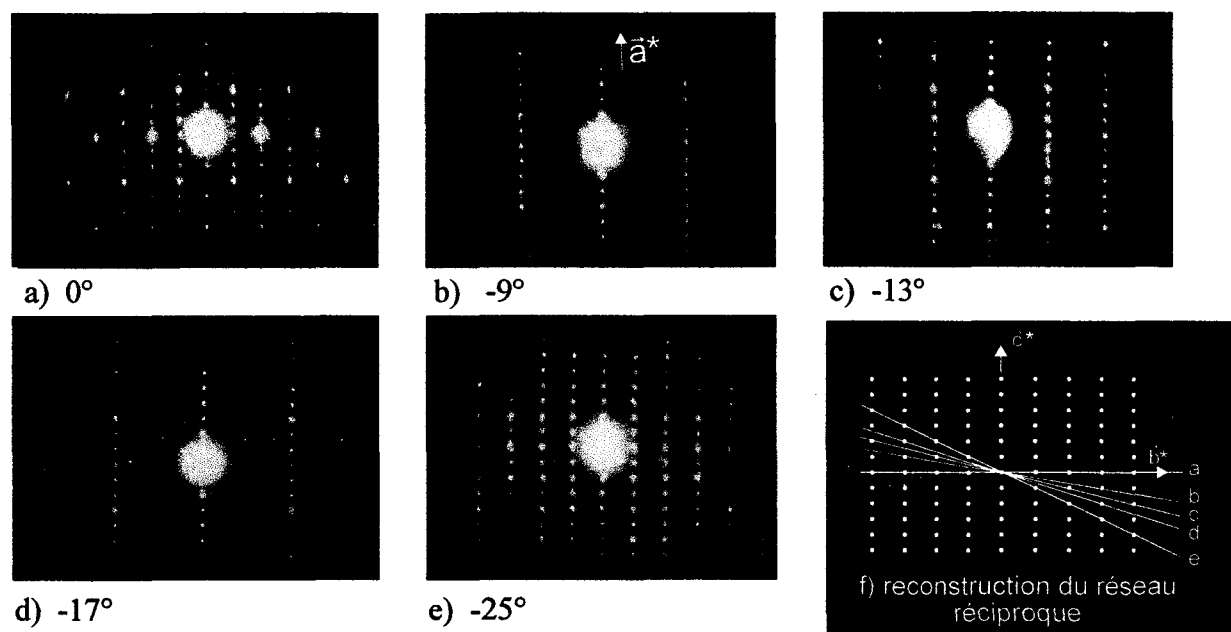


fig. 3.9 : Reconstitution de la maille réciproque de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$  à partir des différentes zones de diffraction obtenues par rotation autour de l'axe  $a^*$ .

### 4.3. Détermination de la structure

La détermination de structure est réalisée à partir des mesures effectuées sur le diffractomètre automatique Philips PW1100. La recherche automatique de la maille à partir de 25 réflexions confirme la maille monoclinique :  $a=10,083\text{Å}$ ,  $b=5,607\text{ Å}$ ,  $c=9,973\text{Å}$  et  $\beta=90,46^\circ$ . L'exploration d'une demi-sphère de l'espace réciproque limitée par  $\theta$  compris entre 2 et  $35^\circ$  permet d'enregistrer 3600 réflexions. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation. Le tableau 3.9 regroupe les conditions d'enregistrement. La formule du composé n'est pas connue, une analyse élémentaire par E.D.S., effectuée sur monocristaux, donne les pourcentages atomiques des éléments suivants : 40% de strontium, 9% de plomb et 51% de platine. Ces résultats nous amènent à la formule  $\text{Sr}_4\text{Pb}_{0,9}\text{Pt}_5\text{O}_x$ . La quantité d'oxygène est mesurée par thermogravimétrie sous hydrogène (fig. 3.10), une perte de masse de 8,0% conduit à la stœchiométrie  $\text{Sr}_4\text{Pb}_{0,9}\text{Pt}_5\text{O}_{13}$ . La perte théorique correspondant à la réduction  $\text{Sr}_4\text{Pb}_{0,9}\text{Pt}_5\text{O}_{13} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{SrO} + \text{Pt} + \text{PbPt}_x$  est de 8,4%.

Le coefficient d'absorption  $\mu$  vaut, pour cette formule  $987,1 \text{ cm}^{-1}$ , nous avons considéré deux unités formulaires par maille. Les intensités sont corrigées des effets d'absorption par la méthode de De Meulenaer et Tompa [3]. La valeur de  $\mu$  sera recalculée au cours de l'affinement si nécessaire. Les faces du cristal sont choisies arbitrairement, l'axe de l'aiguille correspond à l'axe b, mais l'aiguille est si fine qu'il n'est pas possible de visualiser clairement les faces. Le groupe de Laue est  $2/m$ . Le facteur de regroupement des réflexions équivalentes  $R_{\text{int}}$  vaut 0,065.

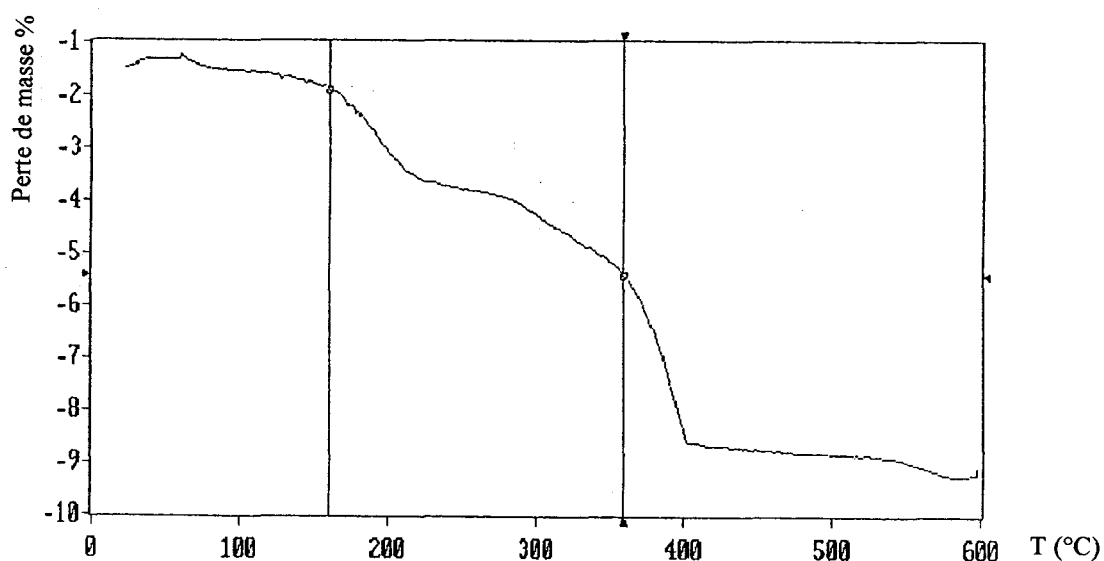


fig. 3.10 : Analyse thermogravimétrique de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$  sous hydrogène.

Aucune condition d'existence des réflexions n'est décelée. Toutefois on peut noter la différence d'intensité des réflexions  $0k0$  ; les intensités des réflexions  $0k0$  pour  $k$  impair, sont très faibles par rapport celles des réflexions  $0k0$  pour  $k$  pair.

Les groupes d'espace possibles sont donc  $P2/m$ ,  $Pm$  et  $P2$ . L'étude structurale sera réalisée dans le groupe  $P2/m$ , centrosymétrique.

Données cristallographiques

Système	monoclinique
Groupe de Laue	2/m
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /m
Paramètres de maille	a=10,083(3) Å b=5,607(3) Å c=9,973(3) Å β=90,46(5)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	563,8
Z	2
Masse volumique calculée (g.cm <sup>-3</sup> )	9,02

Collecte des intensités

Diffractomètre	Philips PW 1100
λ (MoK <sub>α</sub> ), Å	0,7107
Mode de balayage (°)	ω-2θ
Largeur de balayage (°)	1,2
Domaine angulaire (θ °)	2-30
Réflexions de référence	01 $\bar{3}$ 30 $\bar{3}$ 0 $\bar{2}$ 0
Espace réciproque exploré	-14 ≤ h ≤ 14, 0 ≤ k ≤ 7, -14 ≤ l ≤ 14
Nombre de réflexions mesurées	3600
Nombre de réflexions I>3σ(I)	2732
Nombre de réflexions indépendantes	1458
μ (cm <sup>-1</sup> ) (pour λ (K <sub>α</sub> )=0,7107)	864
Faces délimitant le cristal et distances par rapport à une origine arbitraire (cm)	010 } 0,02 0 $\bar{1}$ 0 } 103 } 0,0003 $\bar{1}$ 0 $\bar{3}$ } 30 $\bar{1}$ } 0,0005 $\bar{3}$ 01 }
Facteur de transmission mini et maxi	0,40 - 0,56
Facteur de regroupement R <sub>int</sub>	0,062

Résultats de l'affinement

Nombre de paramètres affinés	49
R	0,089
R <sub>w</sub> (w=1/σ(F <sub>o</sub> ))	0,101

tableau 3.9 : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement de Sr<sub>4</sub>PbPt<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

### 4.3.1. Affinement de la structure

La position des atomes lourds est déterminée par les méthodes directes en utilisant le programme Shelxs [5]. Les atomes de strontium occupent quatre sites 2e, les atomes de platine et de plomb se répartissent sur cinq sites 2e. Ces sites sont occupés au départ par des atomes de platine. La distinction entre platine et plomb sera faite à partir des distances métal-oxygène lorsque ceux-ci seront localisés. L'affinement du facteur d'échelle et de ces coordonnées conduit à des facteurs d'accord relativement élevés,  $R=0,187$  et  $R_w=0,217$ , de plus, les facteurs d'agitation thermique sont très inhomogènes, certains sont très faibles, d'autres très élevés.

Nous remarquons que les positions sont reliées deux à deux par un axe  $2_1$ . Après un changement d'origine nécessaire pour passer du groupe  $P2/m$  au groupe  $P2_1/m$ , les positions atomiques et le facteur d'échelle sont affinés dans le groupe  $P2_1/m$ . Les facteurs d'accord  $R$  et  $R_w$  valent maintenant respectivement 0,148 et 0,169, les coefficients d'agitation thermique sont tous compris entre 0,2 et 1,5.

La synthèse de Fourier différence indique deux maxima de part et d'autre du site 2e (0,23 0,75 0,24). Un nouveau cycle d'affinement est réalisé en plaçant les atomes de plomb en position générale occupée à 50%, de part et d'autre d'un miroir. Les facteurs d'accord valent 0,127 et 0,153, le facteur d'agitation thermique de cet atome passe de 1,36 à 0,59. Une nouvelle synthèse de Fourier différence indique des maxima que l'on attribue aux atomes d'oxygène qui occupent 6 sites cristallographiques : quatre sites 4f et deux sites 2e. L'introduction de ces positions dans le programme d'affinement diminue les facteurs d'accord ( $R=0,089$  et  $R_w=0,101$ ). Les sites occupés par les atomes de plomb et de platine peuvent alors être distingués.

A cette étape de l'étude structurale, la formule est  $Sr_4PbPt_4O_x$ . La perte de masse (de 8%) mesurée par l'analyse thermogravimétrique conduit à 12 atomes d'oxygène par unité formulaire soit  $Sr_4PbPt_4O_{12}$ . Le coefficient d'absorption vaut  $864\text{cm}^{-1}$ . Le facteur de regroupement varie peu,  $R_{\text{int}}=0,062$ .

Deux atomes d'oxygène par unité formulaire n'ont pu être localisés, la formule déduite de l'affinement de structure est  $Sr_4PbPt_4O_{10}$ . La synthèse de Fourier différence suivant cet affinement fait apparaître des pics trop proches des atomes de platine et de plomb ( $0,8\text{\AA}$ ) pour être attribués aux atomes d'oxygène manquants.

Ce problème peut être dû soit à de mauvaises corrections d'absorption, soit à la présence d'une macle, soit encore à une délocalisation de ces atomes d'oxygène sur plusieurs sites.

Les corrections d'absorption sont rendues délicates par la géométrie du cristal. L'aiguille est si fine qu'il n'est possible, ni de visualiser clairement ses faces, ni de mesurer précisément sa section. Les nombreux essais de correction réalisés n'ont pas permis d'améliorer l'affinement de la structure et de localiser les atomes d'oxygène.

La valeur des paramètres de maille, très proche d'un réseau quadratique et l'existence de pseudo symétrie (on observe presque un axe  $4_2$ ) sont des facteurs qui favorisent l'apparition de macles. Les diagrammes de Weissenberg n'en indiquent pas clairement la présence. Les taches sont toutefois allongées. Les images de microscopie électronique à balayage des cristaux montrent des exemples d'aiguilles contenant plusieurs individus (fig. 3.11).

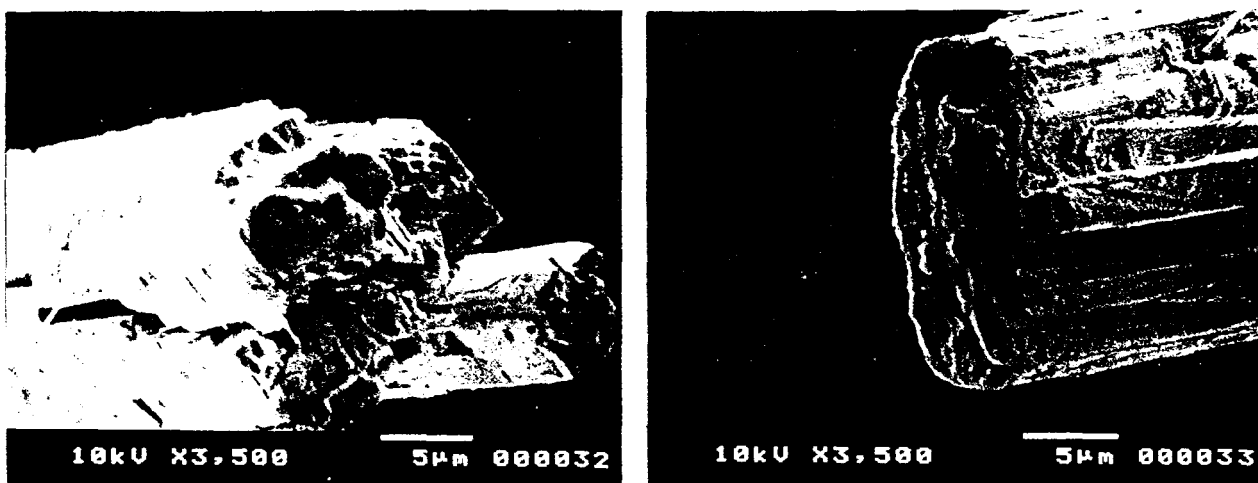


fig. 3.11 : Aiguilles de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$  (microscopie électronique à balayage).

Le programme AFMACL [6] permet d'affiner la structure de cristaux maclés contenant deux individus. Le deuxième individu est défini par des relations entre les indices de Miller et la proportion relative des deux individus est affinée. Plusieurs hypothèses de macle ont été envisagées. Aucune d'elles ne permet d'améliorer les résultats. Dans tous les cas, la proportion du deuxième individu est négligeable et ne modifie pas la synthèse de Fourier différence finale.

L'affinement de la structure est arrêté à ce stade, les résultats figurent dans le tableau 3.9. Les coordonnées et les facteurs d'agitation thermique sont reportés dans le tableau 3.10.

Atome	site	x	y	z	taux d'occupation	B <sub>iso</sub>
Pb(1)	4f	0,2300(2)	0,7815(7)	0,2434(3)	0,5	0,60(5)
Pt(1)	2e	0,680	0,25	0,128	1	0,36(4)
Pt(2)	2e	0,7772(2)	0,25	0,3785(3)	1	0,36(4)
Pt(3)	2e	0,8552(2)	0,75	0,2070(2)	1	0,33(4)
Pt(4)	2e	0,6068(2)	0,75	0,2976(2)	1	0,39(4)
Sr(1)	2e	0,3743(5)	0,25	0,0334(6)	1	0,34(8)
Sr(2)	2e	0,1057(6)	0,25	0,4643(7)	1	0,73(9)
Sr(3)	2e	0,4519(5)	0,25	0,3743(6)	1	0,46(9)
Sr(4)	2e	0,0183(6)	0,25	0,1133(7)	1	0,66(9)
O(1)	4f	0,811(3)	0,011(5)	0,068(3)	1	0,2(4)
O(2)	4f	0,545(3)	-0,012(5)	0,167(3)	1	0,2(4)
O(3)	4f	0,915(3)	0,035(6)	0,329(3)	1	0,6(5)
O(4)	4f	0,650(3)	-0,041(7)	0,438(4)	1	1,4(6)
O(5)	2e	0,041(4)	0,75	0,131(5)	1	0,9(8)
O(6)	2e	0,134(6)	0,75	0,455(7)	1	2(1)
<i>O(7)</i>	<i>2e</i>	<i>0,38</i>	<i>0,75</i>	<i>0,05</i>	<i>1</i>	-
<i>O(8)</i>	<i>2e</i>	<i>0,43</i>	<i>0,75</i>	<i>0,38</i>	<i>1</i>	-

tableau 3.10 : Coordonnées des atomes, facteurs d'agitation thermique isotrope, (les données des atomes d'oxygène en italique ne sont pas affinées).

#### 4.4. Description de la structure

Les atomes de plomb occupent statistiquement deux positions, de part et d'autre d'un miroir. Leur indice de coordination est deux, l'angle (OPbO) vaut 94°, les distances Pb-O(5) et Pb-O(6) valent respectivement 2,22Å et 2,33Å. Cette coordinence, fort peu probable, permet d'imaginer que les atomes d'oxygène manquants complètent cet environnement, le plomb est alors en coordinence 4 (fig. 3.12), nous noterons ces atomes O(7) et O(8), leurs coordonnées calculées sont reportées dans le tableau 3.10. Le plomb forme avec les quatre atomes d'oxygène une pyramide à base carrée très aplatie, géométrie classique pour le plomb qui traduit l'effet du doublet 6s<sup>2</sup> et qui est rencontrée, par exemple, dans PbO. Les atomes de platine sont alors tous entourés de 5 atomes d'oxygène (tableau 3.11), il sont en environnement pyramidal à base carrée (fig. 1.13). L'environnement des atomes de platine Pt(2) et Pt(4) est complètement décrit par des positions atomiques d'oxygène affinées. Les atomes O(7) et O(8) constituent les sommets des pyramides Pt(1)O<sub>5</sub> et Pt(3)O<sub>5</sub>. Le degré d'oxydation moyen du platine est de 3,5.

A notre connaissance, il s'agit du premier exemple d'oxyde contenant du platine en environnement pyramidal à base carrée. Tous les oxydes de platine connus contiennent, soit du platine +2 ou partiellement oxydé en environnement plan carré, soit du platine +4 en environnement octaédrique. Ces trois géométries, plan carré, pyramide à base carrée et octaèdre, sont rencontrées dans le cas du cuivre ; par exemple dans  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [7], le cuivre est en environnement octaédrique alors que dans les céramiques supraconductrices  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , il est présent simultanément en environnement plan carré et en environnement pyramide à base carrée.

L'indice de coordination des atomes de strontium est 9 (fig. 3.14). Six atomes d'oxygène forment un hexagone autour de chaque strontium et les trois autres atomes d'oxygène forment un triangle quasi équilatéral au dessus du strontium, parallèlement au plan de l'hexagone.

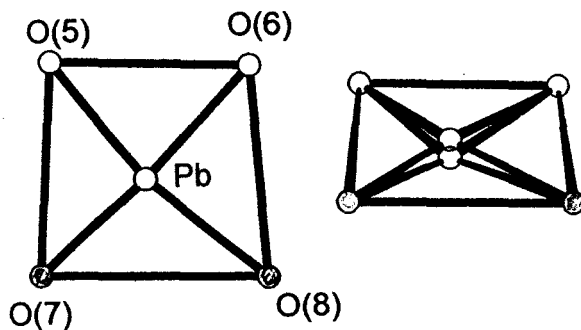


fig. 3.12 : Environnement des atomes de plomb dans  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .

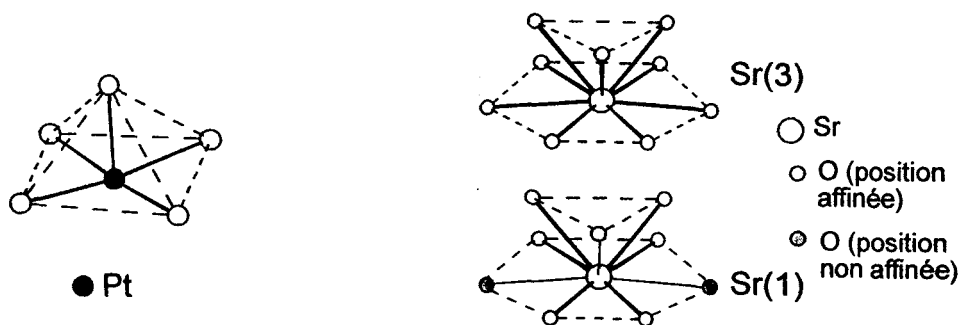


fig. 3.13 : Environnement des atomes de platine dans  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .

fig. 3.14 : Environnement du strontium dans  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .



Les pyramides s'unissent par les sommets des carrés de leur base et constituent des colonnes  $(Pt_2O_6)_\infty$  parallèles à l'axe  $\bar{b}$  (fig. 3.15). Les carrés des bases des pyramides sont face à face, conduisant à une distance Pt-Pt de 2,66 Å. Cette distance est particulièrement courte et pourrait traduire la formation d'une liaison Pt-Pt. Les atomes de plomb relient quatre colonnes voisines par les sommets des pyramides (fig. 3.16). Les atomes de strontium renforcent la cohésion de la structure, ils forment six liaisons Sr-O avec une colonne et trois avec l'autre. Ils se placent entre les sommets de deux pyramides d'une même chaîne. Les distances moyennes Sr-O valent 2,70Å (le calcul est effectué uniquement pour les atomes de strontium entourés par 9 atomes d'oxygène dont les positions sont affinées). Quatre des 9 distances Sr-O sont plus longues.

Les principales distances interatomiques sont réunies dans le tableau 3.11.

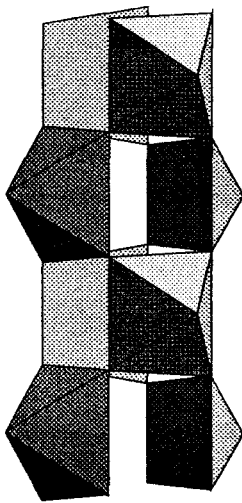


fig. 3.15 : Colonnes  $(Pt_2O_6)_\infty$  dans  $Sr_4PbPt_4O_{12}$ .

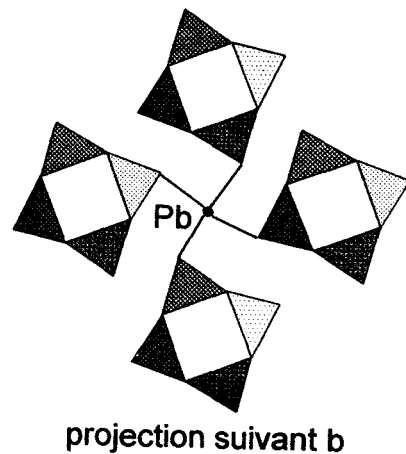


fig. 3.16 : Colonnes  $(Pt_2O_6)_\infty$  reliées par les atomes de plomb dans  $Sr_4PbPt_4O_{12}$ .

Pb(1)	-O(5)	2,22		
	-O(6)	2,33		
	-O(7)	2,47		
	-O(8)	2,43		
Pt(1)	-Pt(2)	2,66	Pt(4)	-Pt(3)
	-O(1)	2×1,94		-O(2)
	-O(2)	2×2,07		-O(4)
	-O(7)	1,89		-O(8)
Pt(2)	-O(3)	2×1,90	Pt(3)	-O(1)
	-O(4)	2×2,16		-O(3)
	-O(6)	1,88		-O(5)
Sr(1)	-O(1)	2×2,58	Sr(3)	-O(2)
	-O(2)	2×2,62		-O(4)
	-O(2)	2×2,55		-O(4)
	-O(7)	2×2,81		-O(8)
	-O(7)	2,62		-O(8)
Sr(2)	-O(3)	2×2,63	Sr(4)	-O(1)
	-O(3)	2×2,62		-O(1)
	-O(4)	2×2,89		-O(3)
	-O(6)	2×2,82		-O(5)
	-O(6)	2,56		-O(5)

tableau 3.11: Principales distances interatomiques en Å dans  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ , l'écart type est de 0,01Å

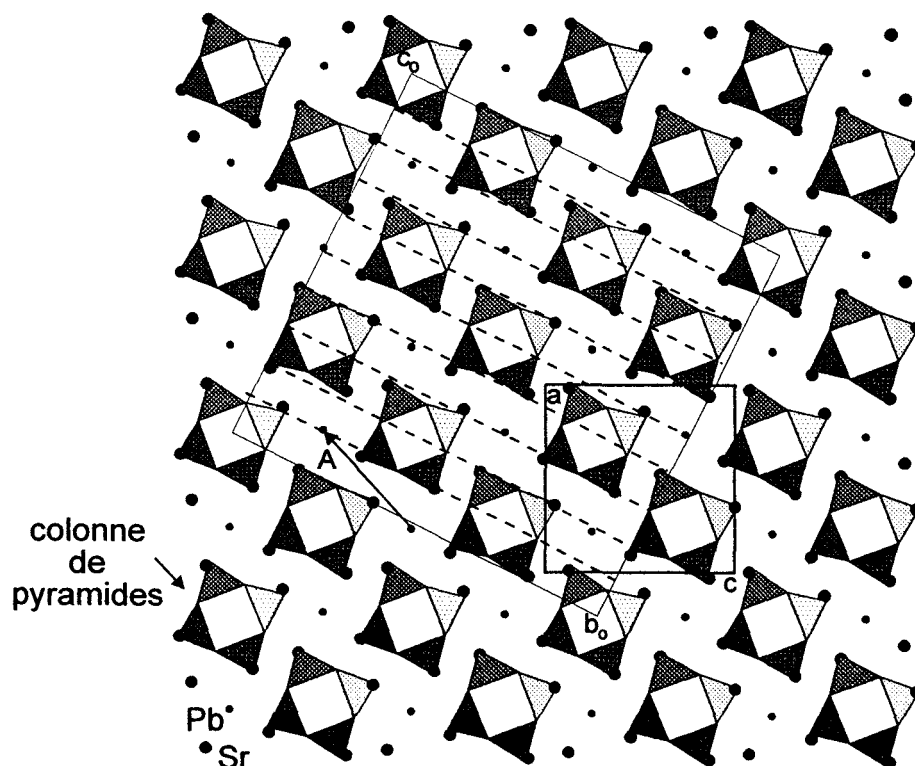


fig. 3.17 : Projection de la structure suivant  $b$ , les couches sont représentées en pointillés, le vecteur  $\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{a}_0 - \frac{1}{3}\vec{b}_0 + \frac{1}{10}\vec{c}_0$ .

La figure 3.17 représente la projection de la structure suivant l'axe **b**. Nous remarquons que la structure de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$  est bâtie par l'empilement de couches parallèles au plan (201). Afin de faciliter la description de la structure par l'empilement de couches, nous définissons une nouvelle maille quasiment orthorhombique dont les paramètres sont :  $a_0 = \bar{b}$ ,  $b_0 = 2\bar{c} - \bar{a}$  et  $c_0 = 2\bar{a} + \bar{c}$ . La structure de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$  est décrite par l'empilement de 10 couches déduites les unes des autres par une translation de vecteur  $\bar{A} = \frac{1}{2}\bar{a}_0 - \frac{1}{3}\bar{b}_0 + \frac{1}{10}\bar{c}_0$  (fig. 3.17). Ces couches, de stoechiométrie  $\text{Sr}_4\text{PbO}_{12}$ , sont constituées de bandes  $\text{SrO}_3$ , créées par un assemblage compact des atomes d'oxygène et de strontium analogue à celui rencontré dans les composés de type pérovskite. Les atomes de plomb relient les bandes deux à deux par l'intermédiaire des atomes d'oxygène (fig. 3.18). Les atomes de platine occupent les sites pyramidaux à base carrée créés entre deux couches (fig. 3.19).

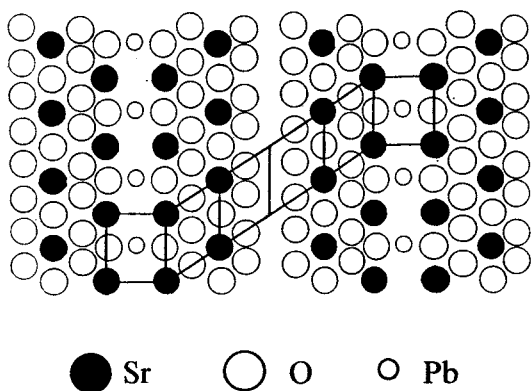


fig. 3.18 : Couche  $\text{Sr}_4\text{PbO}_{12}$  dans  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .

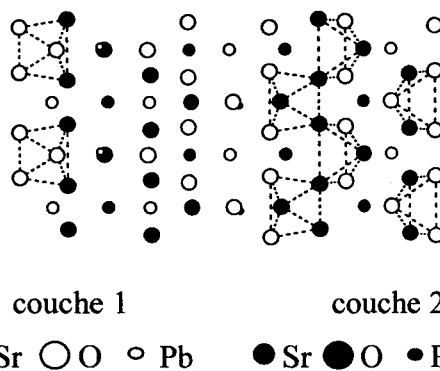


fig. 3.19 : Formation des pyramides entre deux couches  $\text{Sr}_4\text{PbO}_{12}$ .

#### 4.5. Analyse par X.P.S.

Une étude X.P.S. devrait permettre de confirmer indirectement la présence des atomes d'oxygène non localisés par l'étude structurale. En effet, en l'absence de ces deux atomes, le strontium et le platine devraient présenter des environnements différents. Nous avons réalisé une analyse X.P.S. sur des cristaux broyés de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ .

L'enregistrement a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'U.S.T.L., URA CNRS 402, sur un spectromètre avec monochromateur VG XL 220, un spectre avec une excellente résolution des raies a pu être obtenu.

Les transitions étudiées sont les  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  pour le plomb, ainsi que les  $3d_{3/2}$  et  $3d_{5/2}$  pour le strontium (fig 3.20). Pour les deux éléments, aucun dédoublement des raies n'est observé. Ceci sous-entend que le plomb et le strontium sont présents sous un seul degré d'oxydation et un environnement unique. La raie  $4f_{7/2}$  du plomb est observée à une énergie de liaison de 137,8 eV, qui se situe dans le domaine d'énergie de celle observée dans la référence PbO [8]. Nous pouvons donc envisager un environnement quasi plan carré ainsi qu'un degré d'oxydation de +2 pour le plomb, ce qui confirme l'existence des deux atomes d'oxygène que nous n'avions pu localiser lors de la détermination de la structure. Cependant, la valeur élevée (de l'ordre de 2eV) de la largeur à mi-hauteur des doublets 4f du plomb semble indiquer une distribution du site  $Pb^{2+}$ , qui concorde avec l'occupation statistique de part et d'autre du miroir observée lors de la résolution structurale. La présence des atomes d'oxygène O(7) et O(8) est également confirmée par les raies du strontium, en effet, en l'absence de ces atomes, Sr(2) et Sr(4) seraient en environnement 9 alors que le nombre de coordination de Sr(1) et Sr(3) ne serait que de 6 (fig. 3.20).

Concernant les raies  $4f_{5/2}$  et  $4f_{7/2}$  du platine, une déconvolution montre clairement la présence de trois doublets (figure 3.21). Elle indique la présence de deux environnements électroniques différents (pic A et B et C et D respectivement) de proportions identiques, ainsi qu'une composante minoritaire (pic G et E) qui résulte probablement de la contamination superficielle par des groupements hydroxyles [8]. Les deux environnements majoritaires du platine peuvent être attribués aux degrés d'oxydations formels +3 et +4 présents en même quantité, conduisant au degré moyen de +3,5 déterminé à partir de la formule du composé. Ces deux degrés d'oxydation étant bien mis en évidence par la spectroscopie, nous pouvons conclure à la non délocalisation des électrons des atomes de platine.

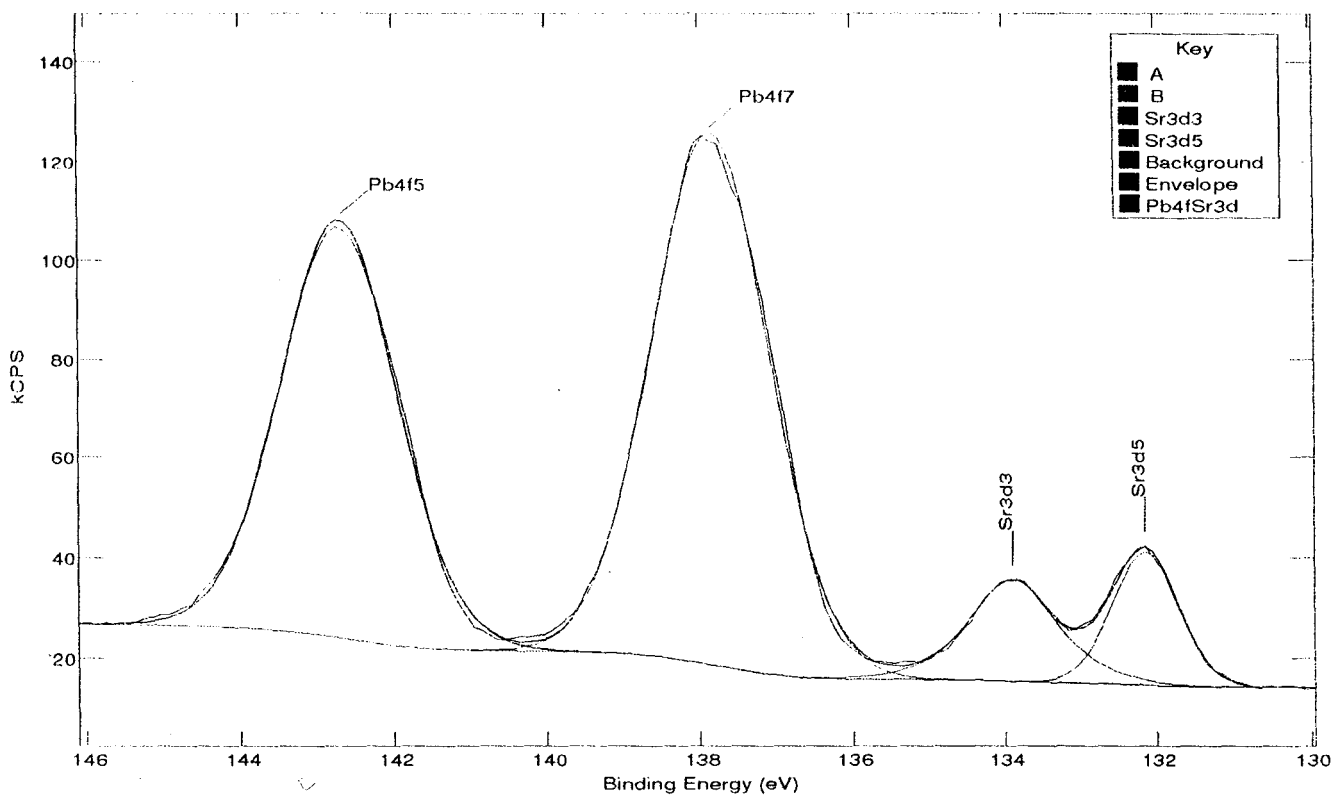


fig. 3.20 : spectre X.P.S. de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$  raies du strontium et du plomb.

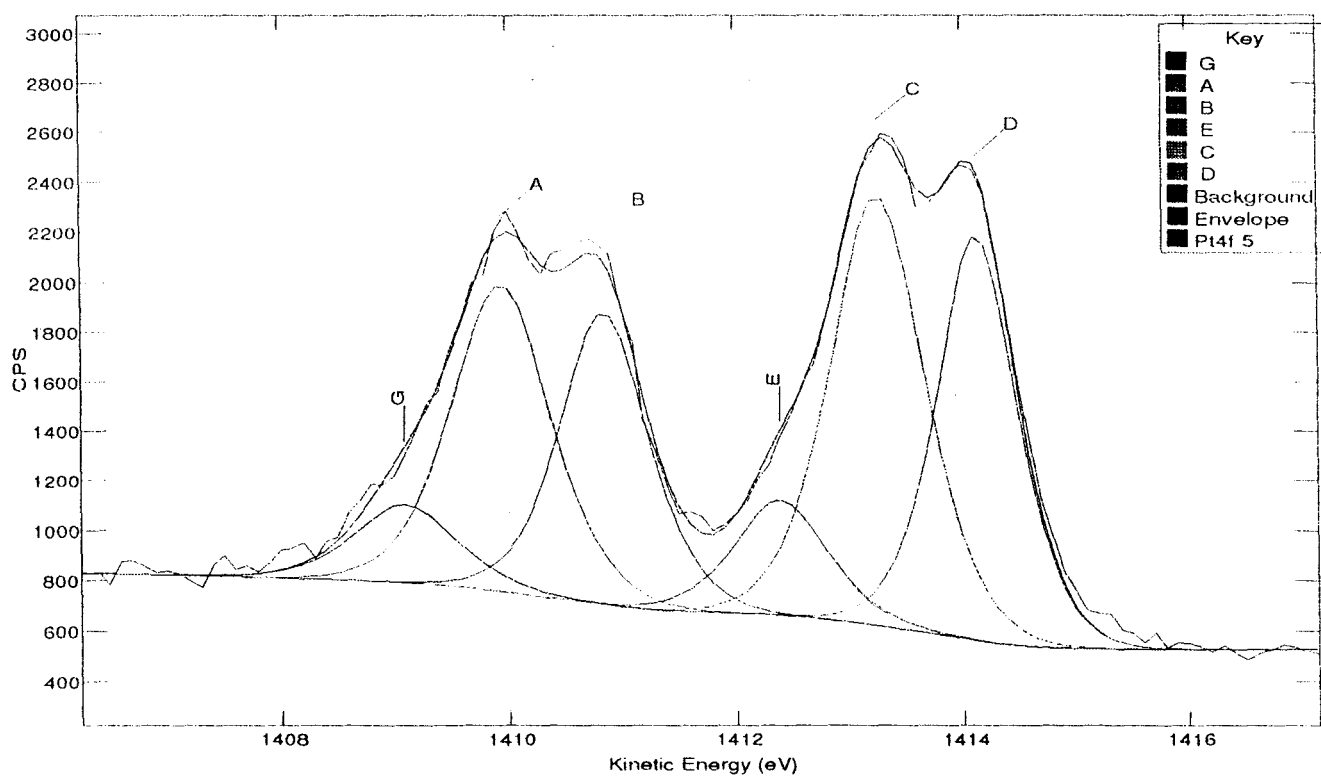


fig. 3.21 : spectre X.P.S. de  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{12}$ , raies du platine.

## 5. Bibliographie

- [1] N. BETTAHAR, P. CONFLANT, J. C. BOIVIN, F. ABRAHAM, D. THOMAS, *J. Phys. Chem. Solids*, **46(3)**, 297 (1985).
- [2] N. TANCRET, S. OBBADE, N. BETTAHAR, F. ABRAHAM, *J. Solid State Chem.*, **124**, 309 (1996).
- [3] J. DE MEULENAER, H. TOMPA, *Acta cryst.*, **19**, 1014 (1965).
- [4] R. D. SHANNON, *Acta cryst.*, **A 32**, 751 (1976).
- [5] "Crystallographic Computing 3", Eds. G. M. SHELDRICK, C. KRUGER, R. GODDARD, Oxford University Press, pp. 175-189 (1985).
- [6] Modification locale du programme SFLS-5 de C. T. PREWITT.
- [7] W. K. HAM, G. F. HOLLAND, A. M. STACY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **110**, 5214 (1988).
- [8] *Practical Surface Analysis* 2ème édition **Vol.1** D. BRIGG, M. P. SEAH, J. WILEY AND SONS Ltd Editor.

## Conclusion

Ce travail nous a permis de synthétiser et de caractériser de nouveaux oxydes d'un métal 3d (nickel), d'un métal 4d (ruthénium) et d'un métal 5d (platine). Dans ces différents oxydes, le métal de transition présente une valence mixte.

Pour le nickel nous avons déterminé la structure par diffraction des rayons X sur monocristal de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  précédemment formulé  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{11}$ . La structure est formée de colonnes  $(\text{NiO}_3)_\infty$  résultant de l'association par des faces d'octaèdres  $\text{NiO}_6$  et de prismes à base triangulaire  $\text{NiO}_6$  suivant la séquence deux octaèdres - un prisme. Ces colonnes résultent de l'empilement de couches de type pérovskite  $\text{SrO}_3$  et de couches lacunaires en oxygène  $\text{Sr}_3\text{NiO}_6$  dans lesquelles un atome de nickel remplace trois atomes d'oxygène. Une étude par diffraction électronique et par microscopie électronique à transmission permet, en appliquant la méthode du "fractional shift", de montrer qu'en fait, selon les conditions de synthèse, de nombreuses phases de compositions différentes existent dans le système Sr-Ni-O, avec des successions octaèdres - prismes variables et que, pour une même composition plusieurs polytypes peuvent être obtenus. Nous avons d'ailleurs caractérisé une phase différente :  $\text{Sr}_5\text{Ni}_4\text{O}_{12}$ .

Dans le cas du ruthénium, toujours avec le strontium, l'utilisation de synthèses en conditions hydrothermales nous a permis de synthétiser trois nouveaux oxydes dont nous avons déterminé la structure par diffraction X sur monocristal.  $\text{SrRuO}_4$  ( $\text{Ru}^{6+}$ ) adopte une structure de type scheelite. Il s'agit du premier ruthénate (VI) anhydre isolé à ce jour, ce résultat laisse présager la possibilité de préparer d'autres ruthénates (VI) anhydres. La structure de  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{Ru}^{+5,33}$ ) est constituée de chaînes de type rutilite  $(\text{RuO}_4)_\infty$  reliées entre elles par des octaèdres  $\text{RuO}_6$  pour former des feuillets parallèles au plan (100) de la maille monoclinique. Les atomes de strontium assurent la cohésion entre les feuillets. La structure de  $\text{Sr}_2\text{Ru}_3\text{O}_{10}$  peut également, comme la plupart des composés des systèmes (Ba,Sr)-Ru-O, être décrite à partir de l'empilement de type compact de couches. Dans ce cas, la stœchiométrie des couches est  $\text{SrO}_5$  ; les atomes de ruthénium occupent les sites octaédriques formés entre les couches. La structure de  $\text{Sr}_4\text{Ru}_{3,1}\text{O}_{12}$  résulte également de l'empilement de type compact de couches, ici des couches  $\text{SrO}_3$  analogues aux couches des phases pérovskites, la séquence

d'empilement (cchc)<sub>2</sub> conduit à la formation de dimères constitués de deux octaèdres reliés par une face, ces octaèdres sont partiellement occupés par les atomes de ruthénium. La diffraction X associée à la diffraction électronique révèle une surstructure résultant d'une occupation ordonnée des dimères déficitaires Ru□O<sub>9</sub> et Ru<sub>1,3</sub>□<sub>0,7</sub>O<sub>9</sub>. Ce composé subit une transition vers 320°C qui s'accompagne d'une disparition de la surstructure donc d'une répartition désordonnée des atomes de ruthénium dans les dimères.

Avec le platine, l'utilisation d'une pression d'oxygène modérée (4 à 5 atm) a permis l'obtention de trois nouvelles phases : Bi<sub>2,5</sub>Ni<sub>0,5</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Sr<sub>1,2</sub>Pb<sub>0,8</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> et Sr<sub>4</sub>PbPt<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Les deux premières sont isostructurales de Pb<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> dont la structure a été récemment déterminée *ab initio* par diffraction X sur poudre. La première résulte d'une double substitution : les atomes de plomb sont substitués par les atomes de bismuth, d'une part, et les ions Pt<sup>4+</sup> en sites octaédriques sont substitués par ½ Bi<sup>5+</sup> et ½ Ni<sup>3+</sup>. Dans la seconde, la substitution est plus simple puisqu'elle consiste à remplacer une partie des atomes de plomb par un cation isovalent mais ne possédant pas de doublet 6s<sup>2</sup> non liant, Sr<sup>2+</sup>. Ces résultats permettent d'envisager de nombreuses substitutions à partir de Pb<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, malheureusement les conditions de synthèse des phases substituées pures n'ont pu être définies dans le cadre de ce travail ; elles sont très délicates à obtenir, en effet Pb<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>O<sub>8</sub> lui-même se forme à partir de 690°C et se décompose dès 740°C en produits de départ (PbO et Pt). Sr<sub>4</sub>PbPt<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Pt +3,5) possède une structure originale : les atomes de platine sont en environnement pyramidal à base carrée. Les pyramides sont reliées par les sommets des bases carrées pour former des colonnes (Pt<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>∞</sub> parallèles à l'axe b de la maille monoclinique. Les bases carrées de deux pyramides PtO<sub>5</sub> se retrouvent en vis à vis avec une distance Pt-Pt particulièrement courte (2,66Å). Une analyse préliminaire par X.P.S. indique que le platine est présent à deux degrés d'oxydation, vraisemblablement +3 et +4. Cette première approche devra être complétée par comparaison avec les résultats d'analyse X.P.S. sur d'autres oxydes de platine. La structure de Sr<sub>4</sub>PbPt<sub>4</sub>O<sub>12</sub> peut également être décrite par un empilement de type compact de couches de stœchiométrie Sr<sub>4</sub>PbO<sub>12</sub>, la séquence d'empilement est de dix couches ; les atomes de platine occupent les sites pyramidaux à base carrée entre deux couches.

L'un des mérites de ce travail est de montrer que de faibles modifications de conditions expérimentales peuvent conduire à de nouveaux oxydes mixtes de métaux de transition adoptant des structures originales particulièrement intéressantes. Cette chimie des oxydes de métaux de transition, qui présentent souvent des valences mixtes, est très riche mais aussi très délicate, tant du point de vue des synthèses que des études structurales, pour



lesquelles l'association de la diffraction X et de la microscopie électronique se révèle extrêmement positive.

Ce travail consacré à la synthèse et à l'étude structurale devra évidemment être complété par l'étude des propriétés physiques des matériaux obtenus, propriétés électriques et magnétiques, qui devraient se révéler très intéressantes.

