



**HAL**  
open science

# Propriétés structurales, magnétiques et catalytiques de nouveaux oxydes à base de ruthénium ou de platine à empilements mixtes dérivés de la structure perovskite

Fabien Grasset

► **To cite this version:**

Fabien Grasset. Propriétés structurales, magnétiques et catalytiques de nouveaux oxydes à base de ruthénium ou de platine à empilements mixtes dérivés de la structure perovskite. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT : . tel-00007279

**HAL Id: tel-00007279**

**<https://theses.hal.science/tel-00007279>**

Submitted on 2 Nov 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1918

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Fabien GRASSET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

---

**PROPRIETES STRUCTURALES, MAGNETIQUES ET  
CATALYTIQUES DE NOUVEAUX OXYDES A BASE DE  
RUTHENIUM OU DE PLATINE A EMPILEMENTS MIXTES  
DERIVES DE LA STRUCTURE PEROVSKITE.**

---

soutenue le 22 septembre 1998

Après avis de MM. :	<b>F. ABRAHAM,</b>	Professeur	Rapporteur
	<b>M. A. SUBRAMANIAN,</b>	Senior Research Scientist	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Président	<b>J. ETOURNEAU</b>	Professeur	-ICMCB
	Rapporteurs	<b>F. ABRAHAM</b>	Professeur	-ENSCL
		<b>M. A. SUBRAMANIAN</b>	Senior Research Scientist	-DuPont Compagny
	Examineurs	<b>J. DARRIET</b>	Directeur de Recherche	-ICMCB
		<b>M. DRILLON</b>	Directeur de Recherche	-IPCMS
		<b>F. WEILL</b>	Chargé de Recherche	-ICMCB

à Virginie,

à ma famille

Ce travail a été réalisé au sein du groupe « magnétisme et détermination structurale » à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, dirigé par Monsieur le professeur J. ETOURNEAU. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de son institut et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Messieurs F. ABRAHAM, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et M. A. SUBRAMANIAN, senior research scientist of DuPont Central Research and Development basé à Wilmington (DE, USA), trouvent ici toute ma gratitude pour avoir bien voulu examiner ce travail en tant que rapporteurs et pour leur participation au jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. DRILLON, directeur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, pour avoir accepté de faire partie de ce jury et apporté un regard critique sur ce travail.

Je n'oublierai pas Monsieur F. WEILL, chargé de recherche au CNRS, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je le remercie pour sa patience et ses compétences dont il m'a fait profiter durant ces travaux.

Monsieur J. DARRIET, directeur de recherche au CNRS, a encadré cette thèse. Je ne saurais trop le remercier pour la grande attention mais aussi la confiance qu'il m'a accordé pendant ces trois années. Sa passion pour la recherche et sa rigueur scientifique ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail et à mon engouement pour la recherche.

Mes remerciements vont aussi aux nombreuses personnes avec lesquelles j'ai collaboré, Messieurs le professeur A. ROUSSET, directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Toulouse et P. ALPHONSE, ingénieur d'étude à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour les expériences en catalyse, Mademoiselle C. LABRUGERE, ingénieur de recherche au Centre de CARactérisation des Matériaux Avancés, pour la spectroscopie de photoélectron induit par rayons X, Messieurs P. D. BATTLE, professeur à l'Université d'Oxford (UK), et A. W. SLEIGHT, professeur à l'université de l'état d'Oregon, pour la diffraction des neutrons, Monsieur P. PESHEV, directeur de l'Institut de Chimie Générale de l'Académie de Sofia, pour la valorisation de nos matériaux.

Je ne saurais oublier tous ceux qui par leurs compétences ont contribué à l'avancement de ce travail, J. P. CAZORLA, P. DURANT, P. GRAVEREAU, F. GUILLEN, E. LEBRAUD, B. LESTIENNE, L. RABARDEL et J. VILLOT...

J'adresse aussi mes plus chaleureux remerciements à Messieurs B. DARRIET, J. GRANNEC et L. FOURNES, professeurs à l'université de Bordeaux, pour m'avoir transmis leur passion pour l'enseignement et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués à l'occasion de nos quelques rencontres.

Comment ne pas évoquer les années inoubliables passées dans le groupe « magnétisme et détermination structurale ». Mes plus vifs remerciements à tous ceux qui ont constitué ou constituent cette équipe pour leur aide, leur disponibilité et l'ambiance chaleureuse (voire fougueuse) qu'ils ont fait régner.

Mes camarades de laboratoire anciens et présents sont trop nombreux pour que je puisse tous les citer. C'est pourquoi je leur adresse un grand MERCI et qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié.

Enfin, j'aimerais avoir un mot pour Benoît Coffin et José Canelas, deux amis qui m'ont accompagné jusqu'au DEA mais qui malheureusement n'ont pu exprimer leur passion pour la recherche.

	pages
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE A</b>	<b>4</b>
<b>PARTIE B</b>	<b>25</b>
<b>PARTIE C</b>	<b>37</b>
<b>PARTIE D</b>	<b>134</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>166</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>168</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>176</b>
<b><u>PARTIE A : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u></b>	
<b>I - SYNTHÈSE PAR VOIE SOLIDE</b>	<b>4</b>
<b>II - DIFFRACTION DES RAYONS X</b>	<b>4</b>
<b>1- Diffraction sur poudre</b>	<b>6</b>
<b>2- Diffraction sur monocristal</b>	<b>9</b>
<b>III - DIFFRACTION DES NEUTRONS</b>	<b>12</b>
<b>1- Diffraction nucléaire</b>	<b>12</b>
<b>2- Diffraction magnétique</b>	<b>13</b>
<b>IV - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</b>	<b>14</b>
<b>1- Microscopie électronique à balayage</b>	<b>14</b>
<b>2- Microscopie électronique à transmission</b>	<b>14</b>
<b>V - SPECTROSCOPIE XPS</b>	<b>16</b>
<b>VI - ANALYSES THERMIQUES</b>	<b>17</b>
<b>VII - MESURES MAGNETIQUES</b>	<b>18</b>
<b>VIII - TESTS CATALYTIQUES</b>	<b>18</b>
<b>1-Définition des principaux paramètres cinétiques</b>	<b>18</b>
a) Vitesse de réaction	<b>18</b>
b) Energie d'activation	<b>19</b>
<b>2- Concepts de catalyse hétérogène</b>	<b>20</b>
a) La réaction catalytique	<b>20</b>
b) Le catalyseur	<b>20</b>
<b>3- Description du banc d'essais</b>	<b>21</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>24</b>

**PARTIE B : RELATIONS AVEC LA PEROVSKITE**

<b>I - INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>25</b>
<b>1- Rappels sur les perovskites</b>	<b>25</b>
<b>2- Un cas intermédiaire BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub></b>	<b>29</b>
<b>II - OBJECTIFS ET PROPRIETES PHYSIQUES</b>	<b>30</b>
<b>1- Objectifs de nos études</b>	<b>30</b>
<b>2- Propriétés physiques</b>	<b>31</b>
a) La catalyse hétérogène	<b>31</b>
b) Les piles à combustible	<b>32</b>
c) Les capteurs ou « gaz sensor »	<b>33</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>35</b>

**PARTIE C : LA FAMILLE  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$** 

<b>I - DESCRIPTION GENERALE</b>	<b>37</b>
<b>1 Bases de départ</b>	<b>37</b>
<b>2 La famille <math>A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}</math></b>	<b>38</b>
a) $A_3B_3O_9$ , le membre $n = 0$	<b>40</b>
b) $A_6A'B_4O_{15}$ , le membre $n = 1$	<b>40</b>
c) $A_9A'_2B_5O_{21}$ , le membre $n = 2$	<b>42</b>
d) $A_4A'B_2O_9$ , le membre $n = 3$	<b>43</b>
e) $A_4BX_6$ , le membre $n = \infty$	<b>45</b>
<b>3 Conclusion</b>	<b>49</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>51</b>
<b>II - LA SERIE <math>A_3A'RuO_6</math> (<math>A = Ca, Sr ; A' = Li, Na</math>)</b>	<b>54</b>
<b>1- Introduction</b>	<b>54</b>
<b>2- Synthèse</b>	<b>54</b>
<b>3- Détermination structurale par diffraction des rayons x sur poudre</b>	<b>55</b>
a) Indexations et Affinement des structures par la méthode de Rietveld	<b>55</b>
b) Description de la structure	<b>62</b>
$\alpha$ ) Environnement des cations A ( $A = Ca, Sr$ )	<b>62</b>
$\beta$ ) Environnement des cations A' ( $A' = Li, Na$ )	<b>63</b>
$\gamma$ ) Environnement des atomes de ruthénium	<b>65</b>
<b>4- Propriétés magnétiques</b>	<b>65</b>
a) $Ca_3NaRuO_6$	<b>65</b>
b) $Ca_3LiRuO_6, Sr_3LiRuO_6, Sr_3NaRuO_6$	<b>67</b>
c) Discussion	<b>71</b>
<b>5- Etude par diffraction des neutrons</b>	<b>73</b>
<b>6- Conclusion</b>	<b>77</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>78</b>
<b>FICHE RESUMEE</b>	<b>79</b>
<b>ANNEXE C2</b>	<b>80</b>
<b>III - LE SYSTEME Ba-Pt-O</b>	<b>84</b>
<b>1- Introduction</b>	<b>84</b>
<b>2- Travaux antérieurs sur le système Ba-Pt-O</b>	<b>85</b>



---

<b>3- La solution solide <math>Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}</math> avec <math>0 &lt; x &lt; 3</math></b>	<b>87</b>
a) Synthèse	88
b) Variation des paramètres cristallins en fonction de x	89
<b>4- La phase <math>Ba_{12}Pt_9O_{27}</math></b>	<b>92</b>
a) Microscopie électronique à transmission	92
b) Indexation du spectre de poudre	99
<b>5- La phase <math>Ba_{15}Pt_6O_{27}</math></b>	<b>103</b>
a) Microscopie électronique à transmission	103
b) Détermination de la « structure de base »	103
<b>6- Discussion</b>	<b>107</b>
<b>7- Tests catalytiques</b>	<b>112</b>
a) Propriétés superficielles et texturales de nos composés	113
$\alpha$ ) ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	113
$\beta$ ) Aire spécifique par adsorption physique d'azote (B.E.T.)	116
$\gamma$ ) Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)	116
b) Propriétés catalytiques	117
$\alpha$ ) Résultats expérimentaux	117
$\beta$ ) Détermination des énergies d'activation	119
$\gamma$ ) Détermination des ordres réactionnels	119
c) Discussion	121
<b>8 Conclusion</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>124</b>
<b>FICHE RESUMEE</b>	<b>126</b>
<b>ANNEXE C3</b>	<b>127</b>

**PARTIE D : LA NOUVELLE FAMILLE  $[A_2(X_2)](A_nB_{n-1}O_{3n})$** 

<b>I - INTRODUCTION</b>	<b>134</b>
<b>II - LA PHASE <math>Ba_5Ru_2O_9(O_2)</math></b>	<b>135</b>
<b>1- Synthèse</b>	<b>135</b>
<b>2- Détermination structurale</b>	<b>136</b>
a) Etude sur monocristal	136
b) Indexation et affinement sur poudre par la méthode de Rietveld	138
c) Description de la structure	141
$\alpha$ ) La couche $Ba_2O_2$	141
$\beta$ ) Environnement des atomes de ruthénium	142
$\delta$ ) Environnement des atomes de baryum	143
<b>3- Analyses thermogravimétriques</b>	<b>143</b>
<b>III - LA PHASE <math>Ba_5Ru_2O_{10}</math></b>	<b>146</b>
<b>1- Synthèse et analyse thermogravimétrique</b>	<b>146</b>
<b>2- Détermination structurale par diffraction des rayons x sur poudre</b>	<b>147</b>
a) Indexation et affinement de la structure par la méthode de Rietveld	147
b) Description de la structure	150
<b>IV - PROPRIETES MAGNETIQUES</b>	<b>151</b>
<b>1- Mesures magnétiques et paramétrages de susceptibilité</b>	<b>151</b>
<b>V - DISCUSSION : La nouvelle série <math>[A_2(X_2)][A_nB_{n-1}X_{3n}]</math></b>	<b>154</b>
<b>n = 1 : <math>[A_2(X_2)][AX_3]</math> et n = 2 : <math>[A_2(X_2)][A_2BX_6]</math></b>	<b>155</b>
<b>n = 3 : <math>[A_2(X_2)][A_3B_2X_9]</math></b>	<b>156</b>
<b>n = 4 : <math>[A_2(X_2)][A_4B_3X_{12}]</math></b>	<b>157</b>
<b>Intercroissance entre n = 3 et n = 4 : <math>4[A_2(X_2)] 2\{[A_3B_2X_9]+[A_4B_3X_{12}]\}</math></b>	<b>159</b>
<b>VI - POTENTIALITES</b>	<b>160</b>
<b>VII - CONCLUSION</b>	<b>161</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>162</b>
<b>FICHE RESUMEE</b>	<b>164</b>
<b>ANNEXE D</b>	<b>165</b>

# *Introduction générale*

Ce travail a été effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux dans le groupe IV « matériaux magnétiques et déterminations structurales ». Il s'inscrit dans le cadre d'études fondamentales dont le thème général est la conception et la recherche de corrélations entre les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés physiques (magnétique, catalytique, ...) de nouveaux composés oxygénés, halogénés ou bien intermétalliques. Durant ces trois ans, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la chimie des oxydes d'éléments de transition, ces derniers étant susceptibles d'adopter un grand nombre de structures variées à l'origine de propriétés physiques très différentes (électrique, magnétique, catalytique, ...).

Pour concevoir de nouveaux matériaux, la mise en place de systématique structurale est un outil important pour le chimiste du solide. L'idée générale qui a motivé cette étude est de montrer qu'en partant d'une structure « mère », et par divers mécanismes, il est possible d'imaginer de nouvelles familles structurales pouvant présenter des propriétés spécifiques intéressantes. La perovskite, structure de base en chimie du solide, a joué le rôle de structure « mère » dans notre étude. Elle sera présentée dans la partie B.

Partant de cette idée, notre but premier a été de synthétiser et de caractériser de nouveaux composés appartenant à ces nouvelles familles. Parallèlement, à travers l'étude des propriétés physiques, nous avons essayé de corréler ces dernières aux propriétés structurales de nos composés. Ceci ayant pour objectif final la valorisation de nos composés.

La première famille de phases que nous avons étudiée a pour formulation générale  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$  et sera développée dans la partie C. Les mécanismes de construction de cette famille ont été proposés par J. Darriet et M. A. Subramanian. Notre contribution, dans ce domaine, a été la synthèse dans un premier temps d'une nouvelle série de ruthénates qui ont été caractérisés d'un point de vue structural et magnétique. Dans un deuxième temps, nous avons repris l'étude du système Ba-Pt-O dans sa partie riche en baryum. L'analyse structurale constitue la première phase de cette étude, la deuxième étant consacrée aux propriétés catalytiques de ces composés vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone.

Les composés faisant l'objet de la partie D s'insèrent dans une étude systématique du système Ba-Ru-O réalisée par le groupe IV de l'Institut. La synthèse et la caractérisation des nouvelles phases  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  nous ont permis d'une part, la mise en évidence d'ions peroxydes, et d'autre part de proposer un nouveau modèle structural à partir duquel il semble aisé de générer de nouveaux composés de dimensionnalité réduite. Cette nouvelle famille présente un intérêt certain vis-à-vis des systèmes magnétiques dits de basse

dimensionnalité. Ces systèmes permettent généralement une corrélation directe « structure-propriétés magnétiques » au travers d'une approche théorique.

Chaque partie sera précédée d'une introduction plus détaillée et les parties relatives à notre travail seront achevées par une page récapitulative présentant l'objectif, les actions entreprises et les résultats sous forme de schémas. Les différentes techniques expérimentales utilisées seront présentées dans la partie A.

Certains résultats exposés dans ce mémoire ont fait l'objet de publications auxquelles le lecteur pourra se référer. En voici la liste :

- **Crystallographic shears in hexagonal perovskite and  $K_2NiF_4$ -type structure. Structural relationships between  $BaRuO_3$ - $Ba_7Ir_6O_{19}$  ( $Cs_7Cu_6F_{19}$ ) - $Cs_4Cu_3F_{10}$  and related compounds.**  
C. Dussarrat, F. Grasset and J. Darriet, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 32, 557, 1995.
- **Crystal structures and magnetic properties of  $Ba_4Ru_3O_{10}$  and  $Ba_5Ru_3O_{12}$**   
C. Dussarrat, F. Grasset, R. Bontchev and J. Darriet, *J. Alloys Comp.*, 233, 15, 1996.
- **Synthesis, Crystal structure and magnetic properties of  $A_3A'RuO_6$  (A = Ca, Sr ; A' = Li, Na)**  
J. Darriet, F. Grasset and P. D. Battle, *Mat. Res. Bull.*, 32, 139, 1997.
- **Preparation, thermal stability and crystal structure of a new ruthenium (V) oxide containing peroxide ions  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ . Structural relationships to the hexagonal-type perovskite.**  
F. Grasset, C. Dussarrat and J. Darriet, *J. Mater. Chem.*, 7(9), 1911, 1997.
- **Re-investigation and structural approach of the Ba-Pt-O system for  $4/3 < y = Ba/Pt < 5/2$**   
F. Grasset, F. Weill and J. Darriet, *J. Solid State Chem.*, 140, 194, 1998.
- **Synthesis, crystal structures and magnetic properties of  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ ,  $Ba_5Nb_2O_9(O_2)$ ,  $Ba_5Ru_2O_{10}$  related to the perovskite-type structure. Structural relationship with corresponding sulfides.**  
F. Grasset, M. Zakhour and J. Darriet, *J. Alloys Comp.*, 287(1-2), 25, 1999.
- **Correlation between the  $Pt^{2+}/Pt^{4+}$  ratio and the catalytic activity for the CO oxidation of  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ).**  
F. Grasset, P. Alphonse, C. Labrugère, J. Darriet and A. Rousset, *Mat. Res. Bull.*, acceptée.

# ***PARTIE A***

*Techniques Expérimentales*

Cette partie a pour but de présenter brièvement certaines techniques expérimentales utilisées durant ces trois années de thèse.

La lecture complète de ce chapitre n'est pas essentielle à la compréhension de ce mémoire. Le lecteur pourra s'y référer en fonction des techniques utilisées dans les parties C et D.

## **I- Synthèse par voie solide**

Les produits de départ, sous forme de poudre, sont d'origines commerciales et présentent des puretés annoncées supérieures à 99,9% .

La préparation d'un composé est faite par réaction à l'état de poudre d'un mélange stoechiométrique. Les éléments constitutifs (sauf les carbonates d'alcalins préservés sous atmosphère inerte et le platine métal) sont préalablement séchés à 150 °C sous atmosphère contrôlée (O<sub>2</sub>, Ar,...). Les poudres de départ sont pesées puis mélangées intimement dans un mortier en agate afin d'homogénéiser le mélange réactionnel. Généralement, les réactions sont effectuées dans une nacelle d'or, de platine ou d'alumine (dégazée à 600°C pendant 30 minutes). Le traitement thermique est mené dans des fours permettant de chauffer, sous atmosphère contrôlée (O<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>) ou sous vide, à haute température (>800 °C) afin que la réaction entre solides s'effectue. Les produits obtenus se présentent sous la forme de cristallites de taille généralement proche de la dizaine de microns.

## **II- Diffraction des rayons X (Van Meersche M. 1973, Ouahes R. 1990)**

Après avoir synthétisé de nouveaux matériaux, la technique de caractérisation de choix dans notre cas est la diffraction des rayons X. Dans un premier temps, celle-ci nous permet de vérifier, dans le cas des poudres, l'état d'avancement de la réaction et la pureté de nos matériaux. L'objectif final étant la détermination structurale, autrement dit la recherche des positions atomiques dans la maille cristalline.



Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal
- nature électromagnétique des rayons X

Dans un cristal, les distances interatomiques sont de l'ordre de l'angström ce qui implique que les rayonnements utilisés dans une expérience de diffraction auront des longueurs d'onde variant de 0,5 à 2 Å. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques vont interagir avec les électrons des atomes de la matière. Seule la diffusion cohérente, sans perte d'énergie, du rayonnement par les atomes est intéressante pour nous. Les résultats des expériences de diffraction permettent d'avoir accès aux cartes de densités électroniques dans la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro atomique  $Z$  contient  $Z$  électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron  $j$  a sa propre densité électronique  $\rho_{(r)j}$  et un facteur de forme  $f_e$ .  $f_a$  est le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique qui est la somme des facteurs de forme de chaque électron de l'atome  $f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho_{(r)j} \cdot e^{iQ \cdot r} dv_{(r)}$ . Ce facteur de diffusion atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour la valeur nulle de  $2\theta$ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électrons  $Z$ . Seulement, à l'échelle de la maille, le nuage électronique ne peut pas être considéré comme ponctuel ce qui implique que le facteur de diffusion atomique diminue avec l'angle de diffraction (interférences destructives). Ce phénomène est accentué par le fait que les atomes du cristal bougent autour de leur position atomique moyenne (dépend de la température), les rayons X ne voient pas les atomes exactement à la même position dans les différentes mailles du cristal. Cette diminution est prise en compte par le facteur de déplacement atomique isotrope ou anisotrope.

La maille contenant généralement plusieurs atomes, il convient, pour déterminer l'amplitude diffractée dans une direction donnée, d'additionner les amplitudes complexes  $f_a$  diffusées par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes du cristal est appelée facteur de structure et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_j N_j f_j \exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$$

avec  $N_j$  = nombre d'atomes dans le réseau

$f_j$  = facteur de diffusion de l'atome  $j$

$\exp(-B_j(\sin\theta/\lambda)^2)$  = transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome avec :

$B_j$  = facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$

$\exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$  = phase des ondes diffusées avec :

$x_j, y_j, z_j$  coordonnées réduites de l'atome  $j$  et  $hkl$  indices de Miller repérant une famille de plans réticulaires.

Par définition, l'intensité diffractée n'est autre que  $I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$ . Il s'agit donc de passer de  $I_{hkl}$  obtenue par l'expérience aux coordonnées atomiques  $x_j, y_j, z_j$  dans la maille. En pratique une difficulté majeure rend la résolution de structure plus laborieuse : seul le module du facteur de structure est accessible par l'expérience, la phase de  $F_{hkl}$  reste inconnue, c'est le problème de l'indétermination de phase.

### 1- Diffraction sur poudre (Rietveld H. M. 1965, Pannetier J. 1995)

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction de rayons X par des solides cristallisés sous forme polycristalline à orientation supposée parfaitement statistique. Pour une famille de plans ( $hkl$ ), il existe donc toujours parmi ces cristallites, un certain nombre qui présentent au faisceau monochromatique de rayons X une incidence  $\theta$  compatible avec la relation de Bragg :  $\lambda = 2d\sin\theta$ . Dans ce cas, l'observation du réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg, ce qui a pour conséquence le chevauchement (ou superposition) des réflexions se situant à des angles de Bragg proches. En raison de sa facilité de mise en œuvre, cette méthode est la plus répandue et s'il y a encore quelques années, l'application essentielle était l'identification des différentes substances solides dans un mélange ou l'affinement des paramètres de maille, depuis la fin des années 70, H.M. Rietveld proposa une méthode d'affinement de structure à partir du profil global d'un diagramme de diffraction de neutrons (suivit par les rayons X). Le principe étant de comparer un diffractogramme observé avec un diffractogramme calculé en n'utilisant plus seulement les intensités diffractées mais la globalité du profil. En chaque point du diagramme, l'intensité observée est considérée comme la somme des intensités de toutes les raies individuelles. Cette méthode est particulièrement utile lorsque plusieurs réflexions se superposent. Cependant, la méthode de Rietveld, comme nous l'avons dit, est une méthode d'affinement de moindres carrés de structure, elle repose donc entièrement sur une hypothèse structurale de départ, bien que l'évolution des techniques d'acquisition et l'apparition de nouvelles sources synchrotron rendent possible les déterminations structurales *ab initio*, à partir de données obtenues sur poudre.

Réaliser un affinement de structure sur poudre nécessite avant tout une acquisition de données de très bonne qualité. Dans notre cas, celles-ci sont réalisées sur les diffractomètres Philips PW 1050 et X'Pert MPD utilisant la radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre et la géométrie Bragg-Brentano.

La préparation de l'échantillon semble être un des paramètres essentiels à l'obtention de résultats reproductibles et de bonne qualité, car les quatre informations principales obtenues à partir des données de diffraction sont influencées par l'échantillon :

- la position des raies
- l'intensité des raies
- la forme des raies
- le fond continu

Bien qu'il n'existe pas de protocole expérimental miracle pour obtenir des résultats reproductibles et de bonne qualité, voici globalement quelques précautions à prendre :

Il faut si possible avoir un produit monophasé (évite la superposition des raies de diffractions avec les raies des phases parasites), en quantité suffisante (porte échantillon profond pour négliger l'absorption en géométrie Bragg-Brentano) et des cristallites de taille homogène et faible (utilisation d'un tamis de 20 microns). La surface de l'échantillon doit être la plus plane (géométrie Bragg-Brentano) possible tout en évitant les orientations préférentielles (utilisation d'un porte échantillon à remplissage latéral) sinon il est possible de corriger dans le traitement informatique des données le phénomène d'orientation préférentielle (implique la connaissance de la direction d'orientation préférentielle). Pendant la mesure, l'échantillon peut opérer une rotation, ce qui améliore la statistique de répartition des cristallites. Pour conclure, le diffractomètre doit être correctement réglé.

Après avoir enregistré le diagramme de diffraction X, notre méthodologie peut être résumée ainsi :

- ❶ indexation du diagramme de diffraction (relation de Bragg)
- ❷ affinement des paramètres de maille et du décalage d'origine par la méthode des moindres carrés (programme AFDAR B. Lestienne 1994), le cas échéant avec étalon interne.
- ❸ affinement du profil total

Cet affinement de profil est réalisé avec l'option « Profile Matching » du logiciel FULLPROF (Rodriguez-Carvajal J. 1995), qui permet sans connaître la structure cristalline,

d'affiner les paramètres de profil (à condition de connaître les paramètres de maille approximatifs) :

- - la position des raies
- - la largeur à mi-hauteur (FWHM)
- - la forme des raies (gaussienne, lorentzienne, Pseudo-Voigt,...)
- - paramètre d'asymétrie
- bruit de fond

#### ④ analyse de Rietveld

Une fois que les paramètres de profil des raies sont déterminés précisément, il convient d'affiner avec précaution, c'est à dire non simultanément, les paramètres structuraux. Une séquence a été définie et elle semble constituer une bonne indication quant à la façon de procéder.

- affinement du facteur d'échelle
- décalage du zéro ou décentrement de l'échantillon
- paramètre de maille
- positions atomiques
- paramètre de fonction de profil et asymétrie
- paramètre de déplacement atomique isotrope individuel
- taux d'occupation atomique (si nécessaire)
- paramètre de déplacement atomique anisotrope individuel (si nécessaire)

Dans l'affinement par la méthode de Rietveld, basée sur le principe statistique des moindres carrés, la quantité à minimiser est :

$$\sum_i w_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{cal}})^2$$

avec  $y_{i\text{obs}}$  intensité mesurée pour un angle de diffraction  $2\theta_i$

$w_i$  poids statistique de chaque mesure  $w_i = \frac{1}{\sigma^2(y_{i\text{obs}})}$  ( $\sigma^2(y_{i\text{obs}}) = y_{i\text{obs}}$  étant la variance)

$y_{i\text{calc}}$  intensité calculée pour un angle  $2\theta_i$ ,  $y_{i\text{calc}} = y_{i\text{BF}} + s \sum_h L_h F_h^2 \Omega(2\theta_i - 2\theta_h) A_h P_h$

avec  $y_{i\text{BF}}$  intensité du fond continu (polynome de degré 6 en  $2\theta_i$ )

S facteur d'échelle

$L_h$  correction de lorentz-polarisation et multiplicité de la réflexion

$F_h$  facteur de structure

$\Omega(x)$  fonction de profil pour la réflexion h en tenant compte des paramètres structuraux et instrumentaux

$2\theta_i$  angle de diffraction pour l'abscisse i

$2\theta_h$  angle de diffraction pour la réflexion h

$A_h$  fonction d'asymétrie

$P_h$  fonction décrivant l'orientation préférentielle des cristallites

Les facteurs de confiance exprimés à chaque cycle d'affinement permettent d'avoir une idée de la validité de l'affinement. L'examen du diagramme calculé par rapport au diagramme observé semble encore être la source la plus pertinente pour la détection des imperfections et l'indication des corrections à apporter.

Les facteurs de confiance sont séparés en deux groupes :

les facteurs d'accord de profil

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}}, R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}},$$

$$cR_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs} - y_{iBF}}, cR_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{iobs} - y_{ical}|^2}{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{iBF})^2}},$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{iobs}^2}}, Chi2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

le facteur d'accord de structure

$$R_B = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcal}|}{\sum_k I_{kobs}}.$$

où  $I_{kobs}$  est l'intensité intégrée de la raie k.

Dans les notations ci dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P est le nombre de paramètres variables, C est le nombre de contrainte et N-P+C représente donc le nombre de degrés de liberté du système.

Remarque : dans ce mémoire seront donnés les facteurs conventionnels  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  c'est à dire que les intensités calculées et observées sont corrigées du bruit de fond ce qui implique que dans le calcul de  $cR_p$  et  $cR_{wp}$ , les dénominateurs deviennent plus faibles alors que les numérateurs ne varient pas, les  $cR_p$  et  $cR_{wp}$  seront donc plus importants que les valeurs

de  $R_p$  et  $R_{wp}$ , mais plus réalistes (Jansen E. 1994). De plus les écarts-types  $\sigma_i$  calculés par le programme FULLPROF sont corrigés par le facteur de Berar (Berar J. F. 1991)

## 2- Diffraction sur monocristal

Quand il est possible d'isoler de la préparation un monocristal de taille convenable (suffisamment gros pour pouvoir être manipulé, suffisamment petit pour que les phénomènes d'absorption ne soient pas trop importants (50 à 100 microns)), la détermination structurale peut s'effectuer selon les étapes suivantes :

① Evaluation au microscope optique de la qualité des cristaux (unicité, macles, etc) et choix d'un individu.

② Détermination de la symétrie, des paramètres de maille, des conditions d'extinction et éventuellement du groupe d'espace. Pour se faire, les techniques habituellement employées sont :

- a- méthode de Laue pour déterminer la symétrie et la qualité du cristal.
- b- méthode du cristal tournant (permet de déterminer le paramètre correspondant à l'axe de rotation).
- c- méthode de Weissenberg (permet d'obtenir une image déformée du plan réciproque perpendiculaire à l'axe de rotation ; permet également de déterminer le ou les groupes d'espaces possibles et de bien juger de la qualité du cristal).
- d- méthode de Buerger (permet d'obtenir une image non déformée d'un plan réciproque passant par l'axe de rotation et perpendiculaire au faisceau de rayons X).
- e- il est possible de rechercher également de manière automatique les paramètres de maille sur le diffractomètre (25 réflexions maximums). Ce dernier propose également le ou les systèmes cristallins possibles, ainsi que le ou les réseaux de Bravais respectifs.

③ Mesure des intensités.

La collecte des intensités se fait dans notre cas sur un diffractomètre CAD-4 ENRAF-NONIUS utilisant la radiation  $MoK\alpha$ .

Les différentes étapes peuvent être les suivantes :

- a- recherche et affinement, à partir de quelques réflexions, des paramètres de maille, et détermination de la matrice de passage du référentiel fixé du diffractomètre à celui mobile du cristal.
- b- choix d'une vitesse de balayage, d'un domaine angulaire et mesure des intensités des taches de diffraction. Selon la symétrie, l'acquisition portera sur la moitié, le quart, etc ... de l'espace réciproque, en essayant de trouver le meilleur compromis entre vitesse de mesure et nombre de réflexions mesurées.
- c- un traitement de données (Structure Determination Package lié à la chaîne de mesure ENRAF-NONIUS) est nécessaire car les intensités mesurées sont affectées par un certain nombre de facteurs d'atténuation. Les uns sont liés à l'angle de diffraction  $\theta$  ; ils conduisent aux corrections de Lorentz-Polarisation, l'autre est lié au fait que l'intensité  $I$  des rayons X diminue après la traversée d'un cristal : dans notre cas, une correction empirique d'absorption est appliquée aux données. Seules les mesures significatives sont retenues, puis les réflexions équivalentes sont moyennées, selon la classe de Laue retenue.

#### ④ Détermination de la structure :

Si une hypothèse structurale est connue, il est possible d'affiner directement les paramètres structuraux. Le programme que nous utilisons (SHELXL93 (Sheldrick G. M. 1993)) ajuste les carrés des facteurs de structure observés aux carrés des facteurs de structure calculés, par la méthode des moindres carrés. Dans le cas d'une structure inconnue, la méthode peut être de déconvoluer la fonction de Patterson (1969). Cette carte définie comme la transformée de Fourier de  $|F_{hkl}|^2$  est calculée à partir des résultats expérimentaux. Mais contrairement à  $\rho(xyz)$ , elle ne conduit pas aux positions atomiques, mais aux distances interatomiques car les vecteurs positions des pics de Patterson correspondent à tous les vecteurs interatomiques ramenés à l'origine. L'interprétation de la carte de Patterson peut se faire directement, en faisant l'hypothèse du groupe d'espace ou à l'aide de programme (SHELXS86 (Sheldrick G. M. 1990)). En pratique cette méthode permet la localisation des atomes lourds. Généralement les positions des atomes plus légers sont repérées par des synthèses de Fourier-différence successives.

Pour tester la validité de l'hypothèse de départ et vérifier s'il y a convergence, SHELXL93 propose les facteurs de confiance suivants :

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)}}$$

$$\text{avec } w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (axP)^2 + (bxP)^2} \quad \text{pour } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2xF_c^2}{3}$$

a et b étant des paramètres ajustables.

### III - DIFFRACTION DES NEUTRONS (Bacon G. E. 1975)

La diffraction des neutrons peut aussi être réalisée sur poudre ou monocristal. Dans notre cas, nous avons entrepris une étude sur poudre et les affinements ont été conduits en utilisant la méthode de Rietveld décrite précédemment.

Le rayonnement neutronique a la particularité de présenter à la fois une interaction avec la matière similaire à celle des rayons X (appelée diffraction nucléaire dans le cas des neutrons) mais aussi des interactions qui lui sont propres (appelées diffractions magnétiques). En effet, bien que le neutron (qui est un composant du noyau des atomes) présente une charge nulle, la distribution des charges internes fait qu'il possède un moment magnétique. Des informations pourront être obtenues sur le plan structural (complémentarité avec les rayons X), ou sur le plan des structures magnétiques.

#### 1- Diffraction nucléaire

La diffusion nucléaire correspond à la diffusion élastique du neutron par le noyau de l'atome. Cette interaction est mesurée par la longueur de diffusion b appelée longueur de Fermi (équivalent au facteur de diffusion atomique aux rayons X). Mais contrairement aux rayons X, cette longueur de diffusion b est indépendante de l'angle de diffusion (le noyau pouvant être considéré comme ponctuel pour l'onde associée au neutron). Les longueurs de Fermi ont été mesurées et il n'existe aucune relation entre les valeurs de b d'un atome et celles de l'atome suivant, ce qui fait des neutrons une technique particulièrement intéressante pour déterminer les positions des atomes légers en présence d'atomes lourds. Il apparaît clairement



que pour certains aspects structuraux, la complémentarité des neutrons avec les rayons X peut être mise à profit.

Pour la diffusion nucléaire, l'intensité intégrée pour un pic de Bragg (hkl) est donnée par la relation :

$$I_{hkl} = C \cdot m_{hkl} \cdot L(\theta) \cdot V (F_N/V_C)^2$$

où C est le facteur d'échelle,

$m_{hkl}$  la multiplicité de la raie (hkl),

$L(\theta) = 1/\sin\theta \cdot \sin 2\theta$  = facteur de Lorentz (cas de la diffraction sur poudre ; porte-échantillon cylindrique entièrement baigné par le faisceau),

V est le volume d'échantillon dans le faisceau,

$V_C$  est le volume de la maille cristalline,

et  $F_N$  est le facteur de structure nucléaire, qui décrit l'arrangement atomique à l'intérieur de la maille :

$$F_N = \sum_j b_j \exp(-W_j) \exp(2i\pi \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

où  $b_j$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome j,

$\exp(-W_j)$  est le facteur de Debye-Waller, décrivant le déplacement des atomes autour de leur position d'équilibre,

$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$  est le vecteur de diffusion,

$\mathbf{r}_j$  est le vecteur position de l'atome diffuseur dans la cellule unité.

## 2- Diffraction magnétique

La diffraction de neutrons est un des outils privilégiés de l'étude du magnétisme. En effet, le neutron avec son spin ( $S = 1/2$ ) pourra avoir une interaction avec les électrons non appariés des atomes qui sont donc porteurs de moments magnétiques. Cette interaction pourra se faire de façon cohérente s'il y a un ordre magnétique ou de façon incohérente s'il n'y en a pas. Dans ce dernier cas, l'interaction donnera du bruit de fond dans le processus de diffraction. Dans le premier cas, une détermination à l'échelle microscopique des propriétés magnétiques peut être entreprise. Au-dessous de la température d'ordre magnétique, l'arrangement tridimensionnel ordonné des moments portés par les atomes du cristal donne lieu à la diffraction d'origine magnétique. La diffraction des neutrons fait intervenir de

manière parallèle le facteur de structure nucléaire  $F_N$  et le facteur de structure magnétique  $F_M$  (cas des neutrons polarisés). Le facteur de structure magnétique s'écrit :

$$F_M = r_0 \gamma / 2 \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \mathbf{M}_j \exp(2i\pi \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j)$$

- où  $r_0 = e^2/m_e \cdot c^2$  est le rayon classique de l'électron,  
 $e$  et  $m_e$  étant respectivement la charge et la masse de l'électron  
 $\gamma = 1,913$  est le rapport gyromagnétique du neutron,  
 $f_j(\mathbf{Q})$  = facteur de forme magnétique (transformée de Fourier de la densité du moment magnétique de l'atome)  
 $\mathbf{M}_j$  est la projection de  $\mathbf{M}_j$  sur le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  ( $M_j = M_j \cdot \sin\phi$ , où  $\phi$  est l'angle entre  $\mathbf{M}_j$  et  $\mathbf{Q}$ ).

La structure magnétique périodique est décrite par

$$\mathbf{M}_j = \sum_k \mathbf{m}_j(\mathbf{k}) \exp(2i\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$$

- où  $\mathbf{k}$  est le vecteur de propagation :  $\mathbf{k} = k_x \mathbf{a}^* + k_y \mathbf{b}^* + k_z \mathbf{c}^*$   
et  $\mathbf{m}_j(\mathbf{k})$  les composantes de Fourier.

L'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques, soit  $I = (F_N)^2 + (F_M)^2$ . L'identification des réflexions magnétiques est possible par comparaison des diffractogrammes sur poudres obtenus au-dessus et au-dessous de la température de transition. Un affinement simultané de la structure magnétique et nucléaire est réalisable en utilisant la méthode de Rietveld.

#### IV - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE (Portier R. 1992)

Toutes les études de microscopie ont été réalisées au Département de Microscopie Electronique de l'Université de Bordeaux 1 en collaboration avec F. Weill.

##### 1- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope à balayage utilisé est un JEOL 840 JSM. La tension d'accélération varie de 10 à 30kv. L'appareil offre la possibilité d'observation en images en contraste chimique (électrons rétrodiffusés) et en contraste topographique (électrons secondaires).

## 2- Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission utilisé est un JEOL 2000FX. La microscopie électronique en transmission est la dernière des trois techniques que nous avons utilisées pour étudier nos matériaux d'un point de vue structural. Nous pouvons qualifier cette technique d'essentielle pour toute étude cristallographique. Le premier avantage réside dans la facilité de préparation des échantillons (broyage dans l'alcool, dispersion sur une membrane supportée par une grille de cuivre). Le deuxième avantage se situe dans le fait qu'en mode diffraction, la théorie générale de la diffraction s'applique également aux électrons, ce qui permet une comparaison avec les résultats obtenus avec des rayons X. Cependant, l'interaction de ces rayonnements avec la matière est différente et permet donc une étude sous un angle différent des matériaux cristallisés. Dans le cas des rayons X, on fait l'hypothèse que l'intensité d'un faisceau diffracté est suffisamment faible par rapport au faisceau transmis pour ne pas diffracter de nouveau : la diffraction est unique, on est dans l'approximation cinématique. Dans le cas des électrons, l'interaction avec la matière est plus complexe et plus forte, ce qui entraîne que l'intensité diffractée n'est pas forcément faible par rapport au faisceau incident, et les faisceaux transmis subissent de multiples diffractions. Ceci revient à dire qu'il existe un couplage entre les faisceaux. L'approximation cinématique n'est plus valable, il faut entrer dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction.

Cette forte interaction électrons-matière entraîne que l'observation sera limitée aux seuls cas d'échantillons minces (lames minces, bords de cristallites, etc). Mais cette étude cristallites par cristallites permet la mise en évidence de phénomènes souvent inaccessibles par diffraction des rayons X classique (ou de laboratoire) telles que surstructures et structures modulées commensurables ou incommensurables.

Dans notre cas la méthodologie est à peu près la suivante :

-Obtention, par rotation de l'échantillon autour d'un axe fixe, de différents plans réciproques dont on mesure l'espacement angulaire relatif (en pratique, un axe correspondant au plus grand paramètre est choisi comme axe de rotation)

-Reconstruction du réseau réciproque

-Détermination des distances les plus courtes de l'espace réciproque, afin de trouver une maille permettant d'indexer toutes les réflexions observées.

-Détermination du réseau de bravais et, en absence de double diffraction, des conditions d'extinction.

-Comparaison avec les résultats de rayons X.

## V - SPECTROSCOPIE XPS (Feldman L. C. 1986)

La spectroscopie de photoélectron induit par rayons X (XPS) est une méthode physique permettant d'une part d'identifier une espèce chimique (atome émetteur) et ses différents états de valence ou degrés d'oxydation et d'autre part de préciser la concentration relative (erreur relative de 10%) des divers constituants d'un composé dans les premières couches superficielles (15-50Å).

Le principe de cette technique réside dans l'analyse sous ultraviolette d'un échantillon soumis à un flux de rayons X provenant le plus souvent de l'émission  $K\alpha$  d'une anode en magnésium ( $E = 1253,6\text{eV}$ ) ou en aluminium ( $E = 1486,6\text{eV}$ ). L'impact de ce faisceau monoénergétique de photon X provoque l'émission de photoélectrons (électrons de valence et électrons internes) des niveaux énergétiques atomiques de chaque élément présent (sauf l'hydrogène et l'hélium) et dont l'énergie est inférieure à celle du rayonnement incident. Ces photoélectrons sont filtrés en énergie par un analyseur hémisphérique électrostatique et dénombrés par un détecteur de type channeltron. L'énergie cinétique mesurée directement est reliée à l'énergie de liaison des électrons sur les orbitales spécifiques. Chaque atome possède sa propre signature en termes de niveaux électroniques et l'on peut alors identifier la nature des éléments présents en surface d'échantillons. De plus, cette énergie de liaison peut présenter des variations appelées « déplacements chimiques » dès lors que l'environnement chimique ou le degré d'oxydation de l'atome émetteur évolue.

Les échantillons subissent d'abord un balayage global (Survey) (figure A1) en énergie de façon à déterminer les éléments présents dans l'échantillon analysé. Les pics sont identifiés à partir des valeurs d'énergie de référence données par le logiciel de VG Scientific dans notre cas. Ensuite sur les pics principaux correspondant aux éléments analysés, des accumulations de mesure (fenêtre ou window) sont effectuées de manière à obtenir des spectres à haute

résolution énergétique. Ces valeurs rapportées à des références (BRIGGS et SEAH (1990)) nous renseignent sur les degrés d'oxydation des éléments concernés. En règle générale, l'énergie de liaison augmente légèrement (quelques eV) avec le degré d'oxydation. La désomation de ces accumulations peut en outre renseigner sur l'abondance relative d'un état d'oxydation pour un élément donné.

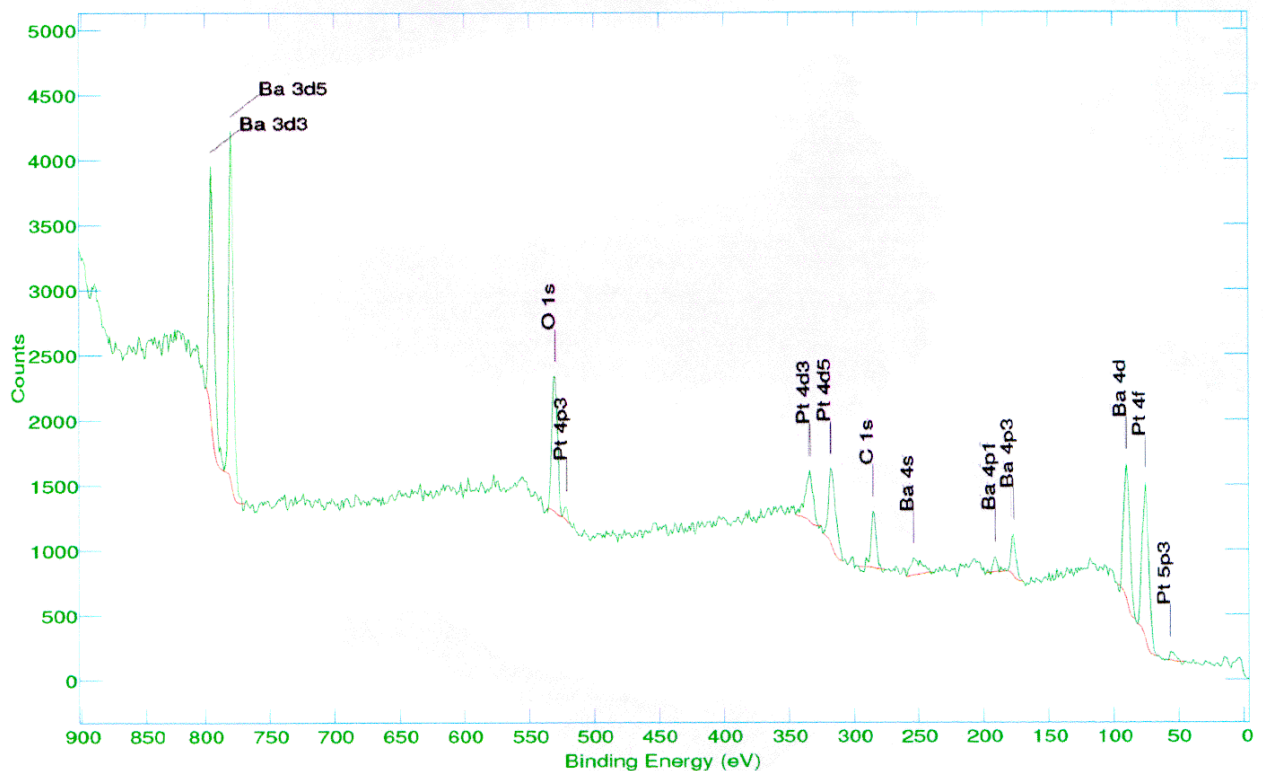


Figure A1 Balayage global (ou survey) en énergie d'un composé du système Ba-Pt-O.

## VI - ANALYSES THERMIQUES

Les expériences de thermogravimétrie (ATG) ont été entreprises en collaboration avec L.Rabardel et J. Villot à l'ICMCB et avec P. Alphonse au LCMI.

La Thermogravimétrie est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. La principale application est l'étude des réactions dans lesquelles un échantillon solide voit sa masse varier par libération ou fixation de gaz. Lorsque l'ATG est couplée avec un

spectromètre de masse ou un chromatographe en phase gaz, il est possible d'analyser le gaz dégagé.

### **VIII - MESURES MAGNETIQUES** (Mc Elfresh M. 1994)

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre entre 2 K et 300 K à l'aide d'un magnétomètre à détecteur SQUID Quantum Design MPMS-5S et jusqu'à 500K avec un susceptomètre MANICS de l'ICMCB.

Le principe (pour le magnétomètre à détecteur SQUID) consiste à enfermer la poudre entre deux demi-gélules, afin d'éviter tout mouvement sous l'effet du champ magnétique. Ensuite la mesure de l'aimantation de l'échantillon se fait via la mesure d'une variation de flux magnétique au travers d'une boucle de courant. L'échantillon porteur d'une aimantation, en traversant la boucle de courant, crée une variation de flux magnétique qui induit une force électromotrice dans la boucle de courant. Le SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) est constitué par cette boucle dans laquelle sont incluses une ou deux jonctions Josephson. Le courant au sein de la boucle étant alors quantifié, le SQUID détectera des variations de courant très faibles et, par voie de conséquence, des variations d'aimantation très faibles. Concrètement, le résultat de la mesure est la variation de la tension aux bornes du SQUID en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la boucle.

### **VII - TESTS CATALYTIQUES** (Bielanski A. 1991)

L'étude des propriétés catalytiques de nos composés vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone a été réalisée sous la direction de P. Alphonse au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Toulouse dirigé par le Professeur A. Rousset.

#### **1-Définition des principaux paramètres cinétiques**

a) Vitesse de réaction

La vitesse de réaction constitue une mesure de l'activité catalytique, critère permettant de comparer les catalyseurs entre eux. Elle est égale à la variation du degré d'avancement par rapport au temps :

$$\xi = d\zeta/dt \text{ (mol.s}^{-1}\text{)}$$

Le degré d'avancement de la réaction correspond à la quantité de constituant transformée ou produite rapportée à un coefficient stoechiométrique.

Cette valeur n'a de signification que si elle est ramenée à l'unité de volume, de masse ou de surface. On définit alors plusieurs types d'activité :

Activité	Définition	Unité
Volumique	$1/V.d\zeta/dt$	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
Spécifique	$1/m.d\zeta/dt$	$\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Intrinsèque	$1/A.d\zeta/dt$	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Dans notre cas, la vitesse de la réaction correspond au nombre de moles de CO ayant réagi (ou de CO<sub>2</sub> s'étant formées) par unité de temps :

On peut la noter  $V = f.\tau$

où  $f$  : est le débit molaire ( $\text{mol.s}^{-1}$ )

et  $\tau$  : le taux de conversion,  $\tau = (P_{(\text{CO})0} - P_{\text{CO}})/P_{(\text{CO})0}$

où  $P_{(\text{CO})0}$  et  $P_{\text{CO}}$  sont les pressions partielles de CO respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur.

#### b) Energie d'activation

Une loi de type exponentielle, purement empirique, rendant compte de l'influence de la température sur la constante de vitesse a été proposée par Arrhénius. Elle s'écrit :

$$k = k_0 \exp(E_a/RT)$$

avec  $k_0$  : constante appelée facteur de fréquence, propre à la réaction étudiée et qui s'exprime en  $\text{J.mol}^{-1}$ ,

$E_a$  est l'énergie d'activation : elle s'exprime en calories par mole ou en joules par mole,

$R$  : constante des gaz parfaits en  $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,

T : température en K pour laquelle la constante de vitesse est mesurée.

L'énergie d'activation représente l'énergie minimale que doivent posséder les réactifs pour se transformer en produits. Plus cette énergie est élevée, plus la réaction sera « difficile à réaliser ».

## 2- Concept de catalyse hétérogène

### a) La réaction catalytique

Par définition, il y a catalyse hétérogène lorsque le catalyseur est insoluble dans les systèmes chimiques dont il provoque la transformation et forme une phase distincte. Dans la majorité des réactions de catalyse hétérogène, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux et/ou solides. Dans le cadre de cette étude, nous aborderons uniquement le cas d'un catalyseur solide en présence de réactifs gazeux.

La réaction catalytique peut se décomposer en cinq étapes :

- Arrivée des réactifs au contact du catalyseur,
- Adsorption des réactifs sur la surface du catalyseur,
- Transformation chimique,
- Désorption du ou des produits,
- Evacuation des produits dans le milieu réactionnel gazeux.

Les premières et dernières étapes sont régies par des phénomènes physiques de diffusion et ne doivent pas intervenir dans la formulation de la vitesse de la réaction. Les étapes d'adsorption des réactifs et de désorption des produits font intervenir des forces d'adsorption entre les atomes du catalyseur et les molécules de réactifs.

Parmi ces différentes étapes, c'est la réaction la plus lente qui impose sa cinétique à l'ensemble (EDV : Etape Déterminant la vitesse).

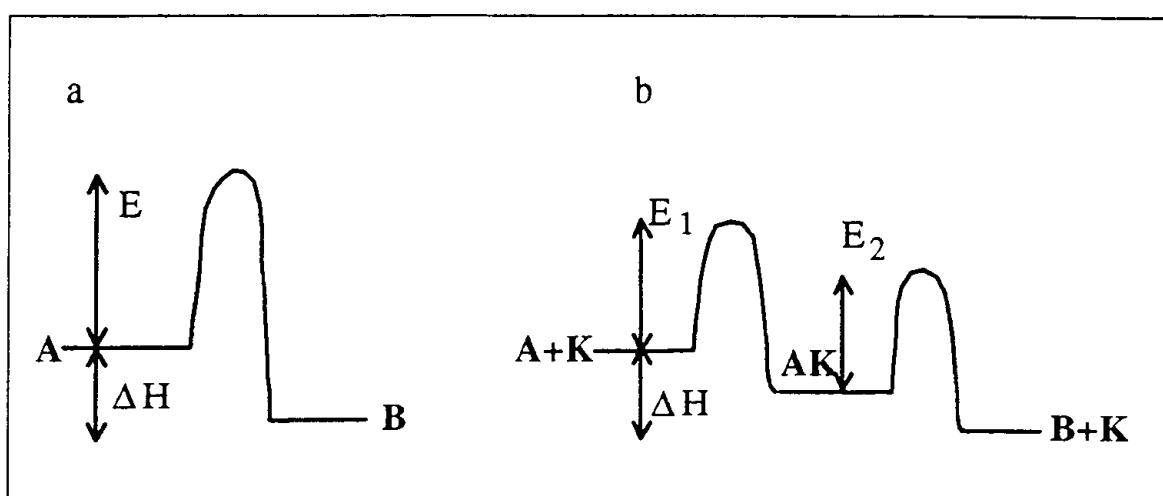
### b) Le catalyseur

Selon Ostwald (1902), un catalyseur est une substance qui modifie la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Le catalyseur peut être formé d'un corps ou d'un système de corps parfois complexe. Il a souvent deux effets distincts sur



l'évolution du système chimique de départ : un effet accélérateur et un effet orienteur. Le premier cité se traduit par la création d'un « nouveau chemin réactionnel ».

Considérons une réaction simple  $A \rightarrow B$ , qui dans des conditions données est très lente. L'addition d'un catalyseur  $K$  permet de créer un nouveau chemin réactionnel comprenant une série d'étapes intermédiaires durant lesquelles un complexe transitoire  $AK$  peut être formé. Chacune de ces étapes est caractérisée par une énergie d'activation plus faible que celle de la réaction directe. Sur la figure A2 est représenté le diagramme énergétique schématisant l'action d'un catalyseur.



*$E, E_1, E_2$  sont les énergies d'activation et  $\Delta H$  l'enthalpie de la réaction*

**Figure A2 Diagramme énergétique schématisant l'action d'un catalyseur.**

L'effet orienteur apparaît lorsque le système chimique de départ peut évoluer selon plusieurs directions thermodynamiquement possibles dans les conditions de la réaction. Le catalyseur favorise parfois fortement l'une de ces conditions et son choix permet d'orienter sélectivement la transformation.

Un catalyseur a généralement une durée de vie limitée, car suite à des réactions secondaires généralement lentes, il est chimiquement altéré, il perd ainsi son activité et sa sélectivité. Les principales propriétés d'un catalyseur sont donc relatives à son activité, à sa sélectivité et à sa stabilité, cependant un catalyseur ne peut permettre une réaction chimique thermodynamiquement impossible. Il modifie uniquement la cinétique d'une réaction réalisable thermochimiquement.

### 3- Description du banc d'essais

Le schéma du montage utilisé est représenté sur la figure A3.

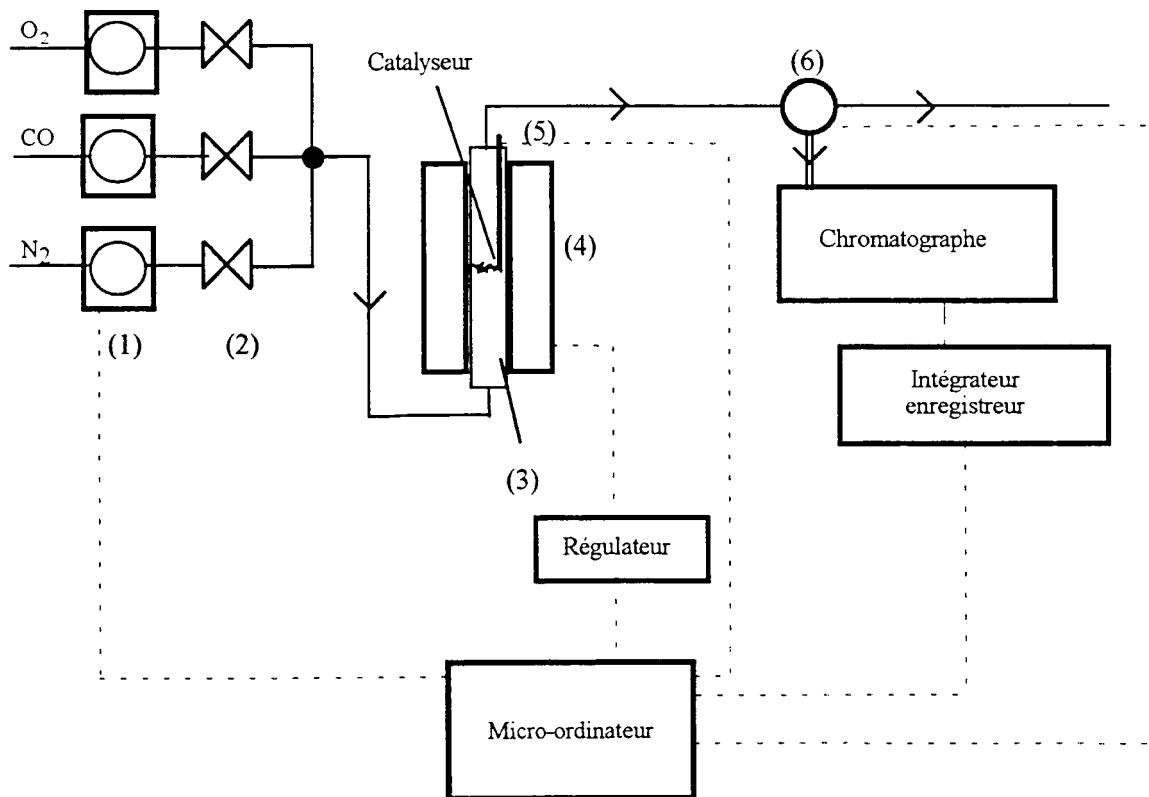


Figure A3 Schéma du banc d'essais.

Le montage comprend trois lignes parallèles correspondant aux trois gaz (CO, O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>). Les gaz sous pression provenant de bouteilles de stockage subissent deux détentes successives afin de ramener leurs pressions à 1 bar. Le débit est réglé à la valeur désirée par un régulateur de débit massique (1). Cet appareil règle le débit entre 0 et 100% de la gamme selon la valeur du signal de consigne externe (comprise entre 0 et 5V) qui lui est appliquée. Une électrovanne (2) permet d'isoler chaque voie de ses voisines lorsque le gaz correspondant n'est pas utilisé. Toutes ces lignes sont ensuite raccordées ensemble, permettant le mélange des différents constituants.

Le réacteur (3) est constitué d'un tube de quartz comportant une pastille de poudre de quartz frittée. Celle-ci constitue un filtre, retenant les particules. Le tube est placé dans un four (4) PEKLY dont la température est contrôlée par un régulateur SHIMADEN de type SR25. La température du catalyseur est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K Chromel-Alumel directement en contact avec la poudre.

L'analyse des mélanges gazeux est effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, DELSI GC 121 MB, couplé à un enregistreur-intégrateur DELSI ENICA 21. Le chromatographe assure deux fonctions :

- la séparation des constituants du mélange (rôle des colonnes),
- la production d'un signal dont l'intégration donne la valeur proportionnelle à la concentration molaire des gaz.

Les gaz devant être analysés lors de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone sont :



Il convient de signaler que pour séparer ces gaz, il est nécessaire d'utiliser deux colonnes différentes.

Tout le système est géré par micro ordinateur.

## REFERENCES

- BACON G. E.**, *The scattering of neutron by atoms*, Clarendon Press, **1975**.
- BERAR J. F. et LELANN**, *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 1, **1991**.
- BIELANSKI A. et HABER J.**, *Oxygène in Catalysis*, Editeur M. Dekker, New-York, **1991**.
- BRIGGS D. et SEAH M. P.** (eds), *Practical Surface Analysis, Vol 1*, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, J. Wiley, **1990** (2<sup>nd</sup> édition).
- FELDMAN L. C. et MAYER J. W.**, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, **1986**.
- « **International Tables for X-Ray Crystallography** », *The Kynoch Press*, **1969**.
- JANSEN E., SCHÄFER W. et WILL G.**, *J. Appl. Cryst.*, **27**, 492, **1994**.
- LESTIENNE B et VON DER MÜHLL R.**, AFPA (affinement de paramètres), ICMCB, **1994**.
- Mc ELFRESH M.**, *Feature Quantum Design MPMS*, Purdue University, **1994**.
- OUAHES R.**, *Eléments de radiocristallographie*, Publisud, **1990**.
- PANNETIER J.**, Formation permanente CNRS, Mai **1995**.
- PORTIER R.**, Formation permanente CNRS, Novembre **1992**.
- RIETVELD H. M.**, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65, **1965**.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J.**, FULLPROF, LLB Saclay, France, **1995**.
- SHELDRICK G. M.**, *Acta Cryst.*, **A46**, 467, **1990**.
- SHELDRICK G. M.**, « SHELXL93 », *Program of refinement of crystal structure*.  
*Université de Göttingen, Germany*, **1993**.
- TOWNES W. D., FANG J. H. et PERROTTA A. J.**, *Z. Kristallogr.*, **125**, 437, **1967**.
- VAN MEERSCHE M. et FENEAU-DUPONT J.**, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, Vander Ed., **1973**.

*La Tour du Savoir*

*« On dit que c'est la plus haute tour du monde...  
en son cœur une bibliothèque immense et sombre  
abrite tout le savoir de l'univers... On dit aussi  
qu'un vieillard y déchiffre de vieux secrets en  
tournant des pages poussiéreuses plus que  
millénaires... Une mémoire folle et rousse,  
capable de se souvenir de toute chose lui tient  
seule compagnie depuis des siècles : la tour n'a  
pas de porte... »*

*Mémoire de Sable.  
Isabelle DETHAN.*

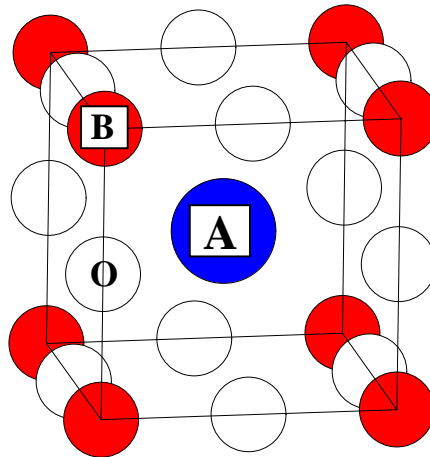
## ***PARTIE B***

*RELATIONS AVEC LA PEROVSKITE*

## I- INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

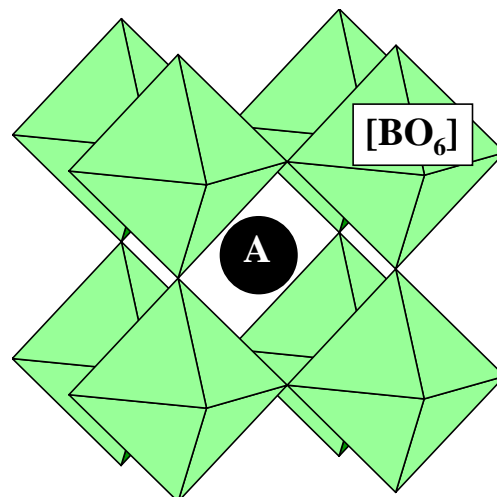
### 1- Rappels sur les perovskites

La plupart des très nombreux composés de formule  $ABX_3$  ( $X = O, Cl, S...$ ) cristallisent dans la structure perovskite. Elle constitue une des structures de base pour la chimie du solide. La structure perovskite idéale  $ABO_3$  est de symétrie cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ).



**Figure BI 1 Maille élémentaire de la structure perovskite  $ABO_3$ .**

La maille élémentaire (figure BI 1) peut-être décrite par un cube dont les huit sommets sont occupés par un cation B ( $0, 0, 0$ , position 1a). Ces cations sont en coordination octaédrique, les ions oxygènes occupant le milieu des arêtes ( $1/2, 0, 0$ , position 3c), le gros cation, A ( $1/2, 1/2, 1/2$ , position 1b), se situant au centre du cube en coordination 12. Ceci implique un réseau tridimensionnel d'octaèdres mettant en commun tous leurs sommets (type  $ReO_3$ ) (figure BI 2).



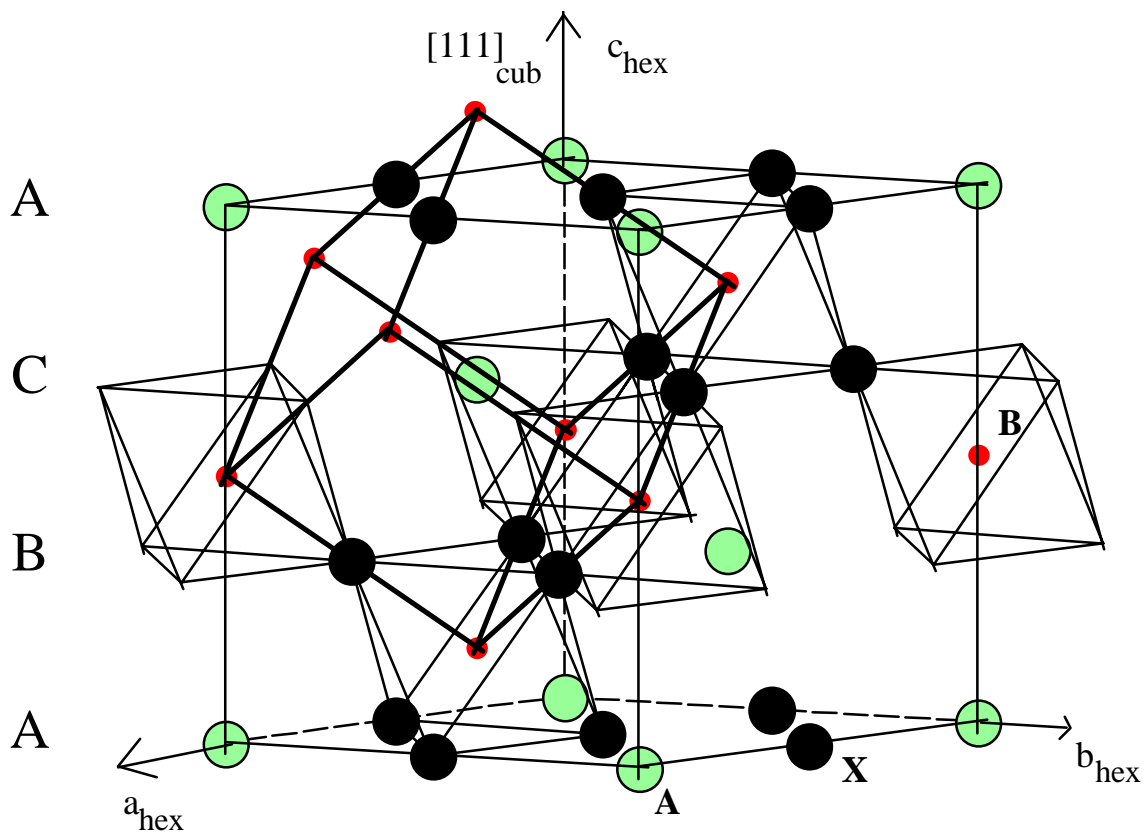
**Figure BI 2 Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la perovskite.**

Dans le cas idéal, les ions A, B, O sont en contact les uns avec les autres, il apparaît que les longueurs des liaisons sont donc directement reliées au paramètre  $a_c$  de la maille cubique par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = a_c \sqrt{2} / 2 \text{ et } d_{B-O} = a_c / 2$$

La relation bien connue  $r_A + r_B = \sqrt{2} (r_B + r_O)$  est obtenue.

Cependant, ces relations ne sont pas toujours respectées et pour mesurer cet écart à l'idéalité, Goldschmidt (Galasso F. S.) a défini un facteur de tolérance  $t$ , tel que  $t = r_A + r_B / \sqrt{2} (r_B + r_O)$ . Si l'on s'intéresse à des problèmes de déformations structurales liés à de faibles déplacements du cation B (cas de  $BaTiO_3$ ) ou à des rotations coopératives d'octaèdres (cas de  $CaTiO_3$ ), cette description de la structure perovskite est très utile. En effet, selon les tailles relatives des cations A et B et le type de rotation, la symétrie peut être par exemple cubique  $Im\bar{3}$ , rhomboédrique  $R\bar{3}c$ , orthorhombique  $Pnma$  ou encore quadratique  $I4/mmm$  (Hyde B. G. 1989).

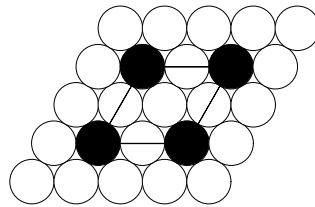


**Figure BI 3 Relation entre la maille cubique (gras) et la maille hexagonale.**

Une autre approche de la description de cette même structure a été développée. Il est possible de trouver une maille multiple hexagonale (figure BI 3) dont les relations avec le



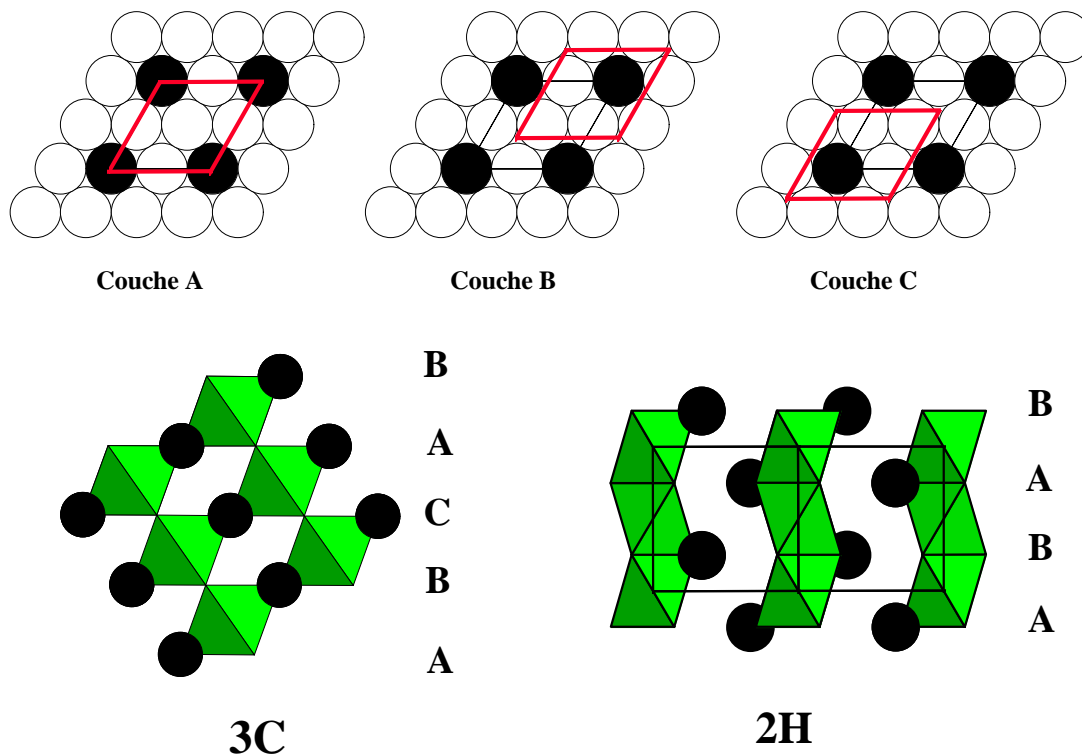
paramètre  $a_c$  sont  $a_{\text{hex}} \approx a_c\sqrt{2}$  et  $c_{\text{hex}} \approx a_c\sqrt{3}$  ( $a_{\text{hex}}$  et  $c_{\text{hex}}$  sont les paramètres de la maille hexagonale). L'axe  $c_{\text{hex}}$  est parallèle à la direction [111] de la maille cubique. La structure perovskite peut alors être décrite à partir d'un empilement cubique de plans compacts  $[AX_3]$  de type  $AuCu_3$  (figure BI 4) dans lequel le cation B occupe les sites octaédriques disponibles. Ces plans  $[AX_3]$  résultent de plans  $[X_4]$  dans lesquels  $\frac{1}{4}$  des anions X est remplacé par des cations de taille voisine généralement des alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares. Il en résulte la composition globale  $ABX_3$ . Ce type de représentation a été introduit pour la première fois par Katz et Ward (Katz L. 1963). Ce mode de description est très utile pour expliquer les structures des polytypes hexagonaux qui correspondent à différentes proportions d'empilements cubiques et hexagonaux.



**Figure BI 4 Couche  $AX_3$ .**

La méthodologie qui régit la formation de ces polytypes (Patterson A. L. 1965) peut être résumée comme suit :

Dans le cas des perovskites cubiques, l'empilement est tel que chaque plan compact a pour voisins deux plans ne se projetant pas selon z aux mêmes positions, z étant la direction d'empilement. Ces trois types de plan seront notés A, B, C (figure BI 5), selon la notation introduite par Katz et Ward (Katz L. 1963). L'empilement selon la séquence de couches ABCABC entraîne la formation d'octaèdres  $BX_6$  à sommets communs et il en résulte un empilement cubique (figure BI 5 polytype 3C). On parle alors de couche cubique et elle est symbolisée par la lettre c. Pour un empilement selon la séquence ABAB, on parle de couche hexagonale (symbole h) et les octaèdres sont à faces communes (figure BI 5 polytype 2H). Un plan de type h aura, par opposition à ceux de type c, deux plans voisins se projetant aux mêmes positions (figure BI 5).



**Figure BI 5 Les trois types de plan A, B, C et les polytypes 3C et 2H des perovskites hexagonales.**

Les perovskites hexagonales constituent donc l'ensemble des phases de ce type, où au moins un plan de la séquence est de type h. Des études exhaustives ont été menées dans ce domaine (Patterson A. L. 1965). Certains polytypes sont schématisés figure BI 6 pour illustrer ce principe de construction. Pour chaque représentation structurale, les lettres A, B, C, h et c définies précédemment permettent donc de connaître respectivement l'agencement des couches entre elles et de déduire le pourcentage de couches hexagonales par rapport au nombre total de couches. De plus, la structure est caractérisée par le nombre de couches nécessaires pour décrire une maille complète et son mode de réseau (R pour rhomboédrique, H pour hexagonal et C pour cubique). Comme nous le verrons ultérieurement, les structures des composés étudiés présentent de grandes analogies avec les polytypes hexagonaux. A la différence près que si l'empilement est basé sur le même principe de construction, la composition de certains plans sera différente de  $[AX_3]$ . Nous parlerons alors de famille de composés à empilement de plans mixtes.

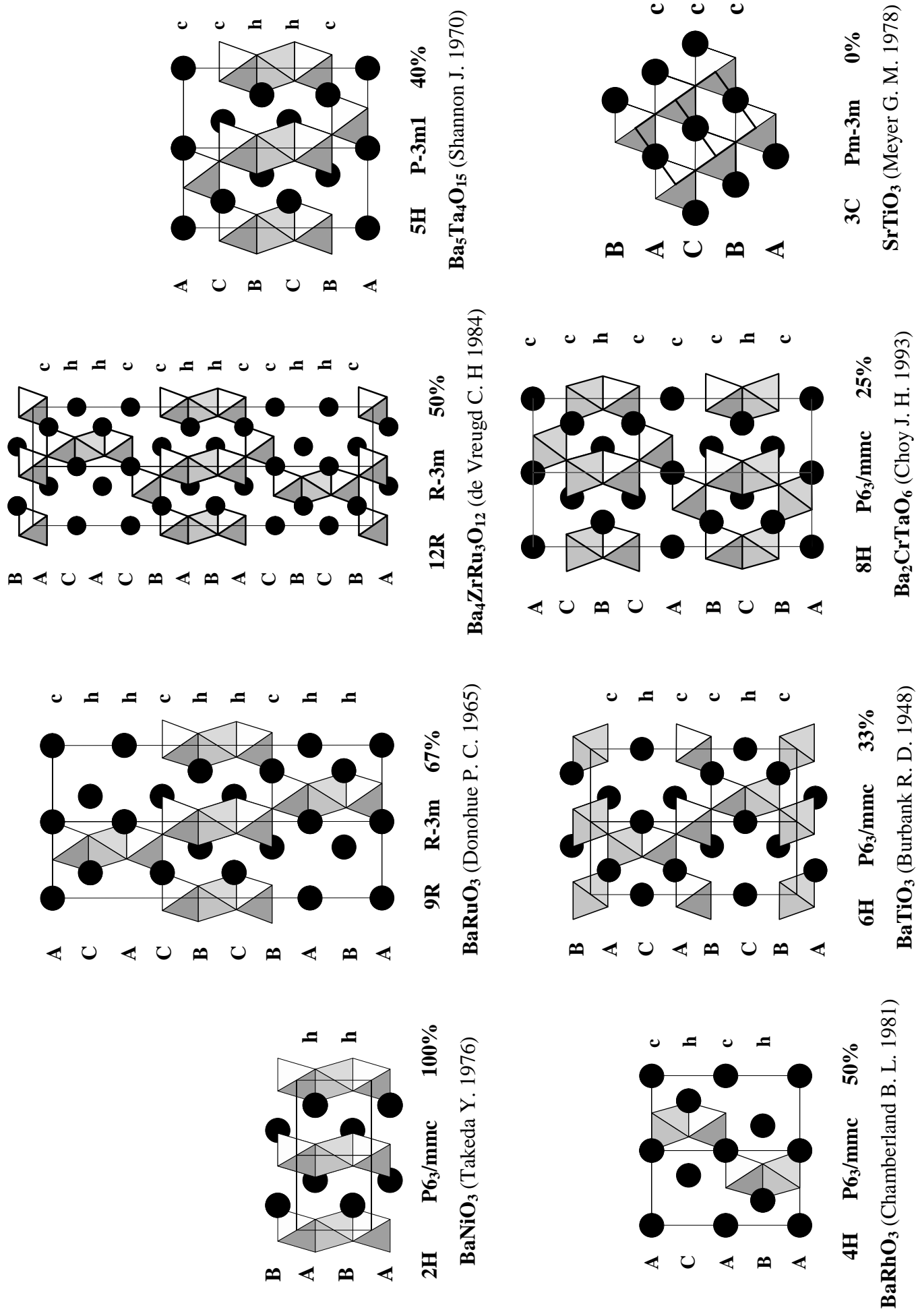
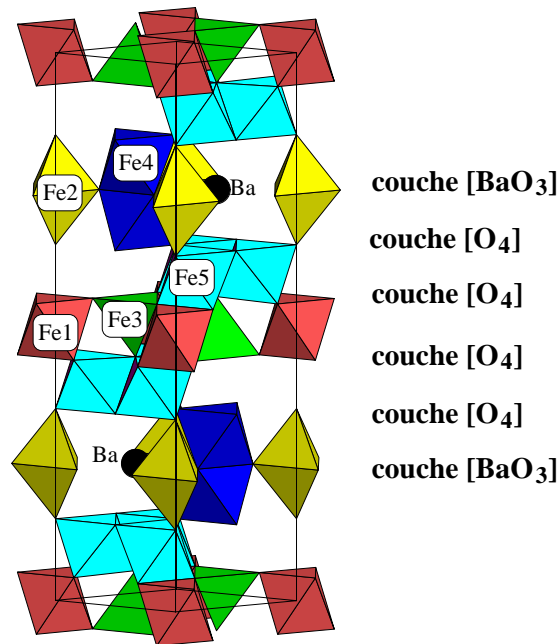


Figure BI 6 Les polytypes les plus courants de la perovskite.

## 2- Un cas intermédiaire $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Les plans  $[\text{AX}_3]$  comme nous venons de le voir dérivent des plans  $[\text{X}_4]$ . Un exemple intéressant d'un point de vue pédagogique comprenant ces deux types de plan est le membre le plus étudié des hexaferrites :  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Les structures des hexaferrites peuvent soit être décrites comme une superposition de trois blocs structuraux fondamentaux (les blocs S, R et T) (Albanese G 1977) soit être décrites par l'empilement régulier selon l'axe c de plans mixtes compacts  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{O}_4]$ . Cette dernière description en fait un cas intermédiaire entre la structure perovskite composée uniquement de l'empilement de plans compacts  $[\text{AX}_3]$  et la structure spinelle  $\text{AB}_2\text{O}_4$  composée de plans compacts  $[\text{O}_4]$ . La structure du ferrite de baryum  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , exemple type des hexaferrites de structure M (dite magnétoplombite), est représentée à la figure CI 7.



**Figure BI 7 Représentation tridimensionnelle de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .**

Elle résulte de l'empilement successif de quatre couches  $[\text{O}_4]$  et d'une couche  $[\text{BaO}_3]$ . Dans cette structure, les cations  $\text{Fe}^{3+}$  sont placés dans 5 sites cristallographiques différents (Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, Fe5) (figure BI 7). Au sein des blocs de couches  $[\text{O}_4]$ , les ions  $\text{Fe}^{3+}$  occupent simultanément trois sites cristallographiques différents, deux sites octaédriques (Fe1 et Fe5) et un tétraédrique (Fe3) comme dans la structure spinelle. Entre deux blocs se trouve une couche  $[\text{BaO}_3]$  située dans le miroir perpendiculaire à l'axe c, ceci entraîne la création de deux octaèdres (occupés par Fe4) à face commune. Le cinquième site occupé par le fer

trivalent est une bipyramide à base triangulaire ( $Fe_2$ ), résultant de l'association de deux tétraèdres par une face. Notre seul but ici était de montrer que la structure de cette phase peut se rattacher à la famille des composés à empilement de plans mixtes. L'exemple de la structure de  $BaFe_{12}O_{19}$  a permis d'avoir une bonne approche de la systématique structurale qui sera développée dans la suite de ce mémoire.

## II- Objectifs et propriétés physiques

### 1- Objectifs de nos études

J. Darriet et M. A. Subramanian ont, par la mise en place de modèles, établi des filiations structurales entre la structure perovskite et des composés à empilement de plans mixtes aussi variées que des oxychlorures ou des phosphates (Darriet J. 1995). Ces modèles permettent d'imaginer toute une série de nouveaux types structuraux. Partant de l'idée qu'il est possible d'imaginer et de concevoir de nouvelles familles structurales construites à partir d'une structure telle que la perovskite, notre but premier a été de synthétiser et de caractériser de nouveaux composés appartenant à la famille de phases  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$  proposées par J. Darriet et al (Darriet J. 1995).

Cette première étape fera l'objet de la partie C de ce travail. Après une description générale de la famille de phases  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ . Le chapitre C-II sera consacré à l'étude cristallographique et magnétique des nouveaux composés  $A_3A'RuO_6$  ( $A = Ca, Sr$  ;  $A' = Li, Na$ ) isotype de  $Sr_4PtO_6$  (Randall J.J. 1959). Le troisième chapitre de cette partie traitera du système Ba-Pt-O dans sa partie riche en baryum et plus particulièrement de l'étude cristallographique de la solution solide de formulation générale  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  avec  $0 < x < 3$ . Les deux séries de phases étudiées correspondent respectivement aux membres  $n = \infty$  et  $n = 3$  de la famille citée ci-dessus.

La partie D abordera l'étape supplémentaire qui consiste à imaginer et proposer une nouvelle famille de phases. Ceci constitue notre deuxième objectif que nous aborderons par la mise en évidence de la nouvelle série  $[A_2X_2]$  ( $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ) et la synthèse des nouveaux composés  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .

La mise en place de systématique structurale est un outil important pour concevoir de nouveaux matériaux car généralement les modèles présentent un caractère prédictif. Très souvent, ils permettent de déterminer de façon logique la composition chimique et, comme

nous le verrons dans un cas précis, d'apporter un modèle structural ou une base de départ à une détermination structurale. Un des enjeux durant ce travail a été de préserver un certain équilibre entre la modélisation et la conception de nouveaux matériaux.

## 2- Propriétés physiques

Nous nous sommes attachés à ce que les composés préparés présentent potentiellement des propriétés intéressantes. Pour cela, nous avons été sensibles aux choix des structures cristallographiques (perovskite comme structure de base ou structures étudiées) ainsi qu'aux éléments chimiques étudiés (ruthénium, platine).

-Par choix des structures étudiées, nous pensons plus particulièrement aux propriétés magnétiques des systèmes dits de basse dimensionnalité. D'un aspect fondamental, l'intérêt de tels systèmes réside dans une compréhension et une analyse du magnétisme pouvant être supportées par l'utilisation de modèles mathématiques simples. Ceci permettant de corréler le modèle structural aux propriétés magnétiques. Cette idée sera développée dans les parties CII et D, plus particulièrement au travers de l'interprétation des propriétés magnétiques des composés  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  (partie D).

Notre choix de la perovskite (et des éléments chimiques concernés) est en partie justifié par le fait qu'un nombre croissant de composés adoptant cette structure présentent des applications industrielles. Les trois exemples cités ci-dessous sont loin d'être les seuls et les plus importants concernant la perovskite mais illustrent assez bien notre démarche.

### a) La catalyse hétérogène

Le premier exemple correspond à la catalyse hétérogène appliquée à l'automobile. Le catalyseur doit à la fois réduire les oxydes d'azote, oxyder le CO et les hydrocarbures non brûlés en gaz "non toxiques" ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Depuis 1981, les catalyseurs aptes à effectuer simultanément ces deux types de réactions sont des catalyseurs dits "trois voies". La phase active est constituée de métaux nobles (Pt, Rh, Pd) déposés sur un support généralement de type oxyde, le plus souvent l'alumine éventuellement modifiée par l'ajout d'un autre oxyde (Cérine, baryte). Les catalyseurs doivent présenter une bonne stabilité vis-à-vis du frittage thermique et de l'empoisonnement dû aux impuretés (Pb, S) contenues dans l'essence et les huiles moteurs. Les améliorations recherchées résident en une meilleure

résistance au frittage et à l'empoisonnement ainsi qu'en une diminution du coût de revient du pot catalytique. Cette diminution n'est réalisable que s'il est possible d'augmenter l'activité à basse température et surtout la stabilité à température élevée des catalyseurs actuels. Ainsi, beaucoup de recherches sont orientées vers l'étude des catalyseurs de substitution à base d'oxydes métalliques, tant vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures (Voorhoeve R. J. H. 1972, Nitadori T. 1985, Nitadori T. 1986, Duprat A. M. 1995, Laberty C. 1996), que vis-à-vis de la réduction des oxydes d'azote (Voorhoeve R. J. H. 1973). L'utilisation d'oxyde des métaux de transition à structure perovskite tel que  $\text{LaCoO}_3$  en tant que catalyseur pour automobile a été proposée par Libby et al dès 1971 (Libby W. H. 1971). L'activité vis-à-vis des réactions d'oxydoréduction et la stabilité structurale à hautes températures de ce type de composés ont conduit au développement de nombreuses recherches concernant l'utilisation potentielle de ces oxydes en tant que catalyseurs postcombustions (Voorhoeve R. J. H. 1972, Voorhoeve R. J. H. 1973, Remeika J. P. 1975). Cependant, comme dans le cas de nombreux catalyseurs, la désactivation par  $\text{SO}_2$  constitue un inconvénient majeur à leur utilisation (Yao Y. 1975, Gu Q. S. 1989). La substitution partielle d'un métal noble tel que le platine, au métal de transition permet de limiter la désactivation par le soufre (Voorhoeve R. J. H. 1977). A partir de ce constat, il nous est apparu intéressant de réaliser des études catalytiques préliminaires pour l'oxydation du CO sur les composés du système Ba-Pt-O en collaboration avec Pierre ALPHONSE et le professeur A. ROUSSET, directeur du Laboratoire de Chimie de la Matière Inorganique de l'Université Paul SABATIER de Toulouse (page 112).

#### b) Pile à combustible

Le deuxième exemple choisi concerne les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC). Ces piles sont des génératrices électrochimiques qui convertissent sans combustion directe des gaz ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,... +  $\text{O}_2$ ) en électricité, chaleur, eau et gaz carbonique. Elles se composent d'un électrolyte et de matériaux d'interconnexion (figure BII 1). Le combustible, est oxydé à l'anode, par les anions  $\text{O}^{2-}$  produits par la réduction de l'oxygène gazeux à la cathode. Les piles à combustibles à électrolyte solide travaillent à des températures comprises entre 600 et 1000°C. De nombreuses recherches s'orientent sur l'utilisation d'oxydes de structure perovskite en tant que cathode ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{BO}_3$ ) (B = Mn, Fe, Co) (The electrochemical proceedings SOFC V 1997). Depuis peu, on note également un

regain d'intérêt pour des perovskites lacunaires en oxygène en tant que composantes de l'électrolyte solide (He T. 1997). Le meilleur composé à l'heure actuelle, dont les performances égalent celles de la cérine à basse température, est  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$  (Feng M. 1994, Ishhara T. 1994, Thangadurai V. 1997).

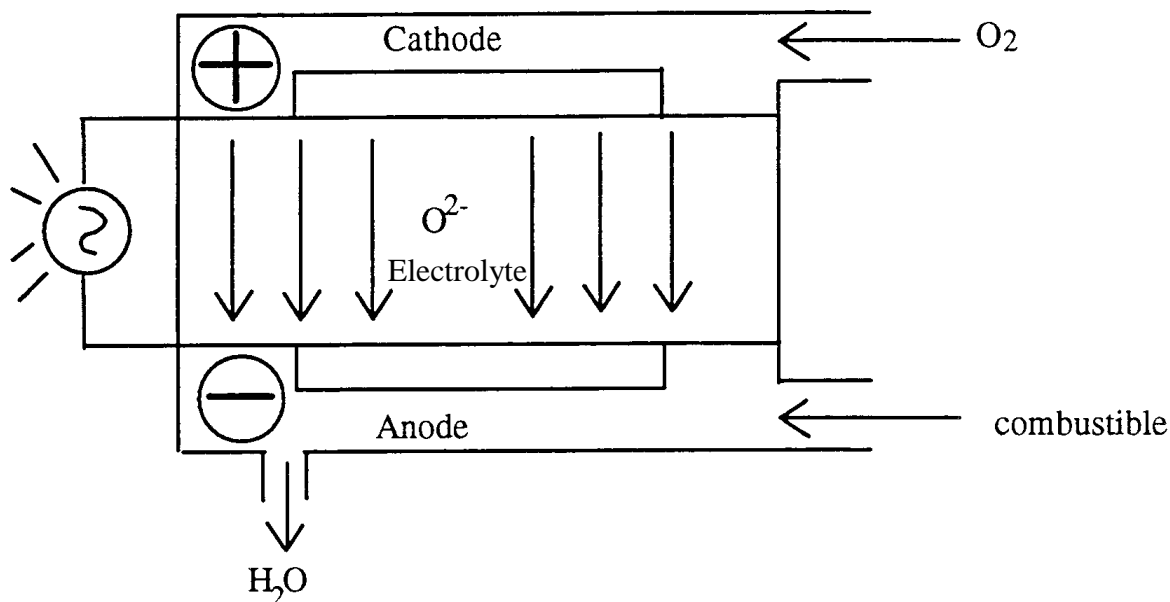


Figure BII 1 Schéma d'une cellule élémentaire.

### c) Les capteurs ou « gaz sensor »

Le dernier exemple concerne les "gaz sensor". Certains oxydes à structure perovskite peuvent être utilisés en tant que capteurs d'oxygène (Shimizu Y. 1985) ou d'hydrogène (Iwahara H. 1981, 1988 et 1993, 1994, Yajima T. 1991, Omata T. 1997). Le principe de ce type de capteurs est basé sur le changement de conductivité électrique dû à l'absorption ou à la désorption d'oxygène ou d'hydrogène. Ces capteurs sont notamment utilisés pour le contrôle du rapport combustible/air lors de la combustion d'hydrocarbures. Les oxydes semi-conducteurs utilisés dans ce type de système doivent présenter une bonne stabilité à la fois à haute température et en milieu réducteur.

Les caractéristiques structurales et thermiques des composés  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  et  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  sembleraient en faire des candidats potentiels pour ces deux dernières applications mais cela reste encore purement prédictif.



Les trois exemples cités ci-dessus étaient destinés à montrer combien les composés à structure perovskite présentent un intérêt dans les applications industrielles. L'objet de ce travail de chimiste du solide consiste avant tout à synthétiser de nouveaux matériaux et à essayer de bien les caractériser, pour autant nous essayerons de faire ressortir la potentialité de nos matériaux à une application.

## REFERENCES

- ALBANESE G., *J. Phys. Coll.*, C-1, suppl. 4, C1-85, 1977.
- BURBANK R. D. et EVANS H. T., *Acta Cryst.*, 1, 330, 1948.
- CHAMBERLAND B. L. et ANDERSON J. B., *J. Solid State Chem.*, 39, 114, 1981.
- CHOY J. H., HONG S. T. PARK J. H. et KIM D. K., *Japan J. Appl. Phys.*, 32, 4628, 1993.
- DARRIET J. et SUBRAMANIAN M. A., *J. Mater. Chem.*, 5, 543, 1995.
- DONOHUE P. C., KATZ L. et WARD R., *Inorg. Chem.*, 4, 306, 1965.
- DUPRAT A. M., Thèse, Toulouse, 1995.
- FENG M. et GOODENOUGH J. B., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, 31, 663, 1994.
- GALASSO F. S., « Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds », Pergamon Press.
- GU Q. S., CHEN H. d. ET KUANG R. Z., *Revue Roumaine de Chimie*, 34, (7), 1965, 1989.
- HE T, KREUER K.D., BAIKOV Y. M. et MAIER J., *The Electrochemical Proceedings of the Fifth International Symposium on SOFC*, Vol 97-40, 1057, 1997.
- HYDE B. G. et ANDERSON S., "Inorganic Crystal Structures", Wiley Interscience Ed., 1989.
- ISHIHARA T., MATSUDA H. et TAKITA Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 3801, 1994.
- IWAHARA H., ESAKI T., UCHIDA H. et MAEDA N., *Solid State Ionics*, 3/4, 359, 1981.
- IWAHARA H., UCHIDA H., KONDO K. et OZAKI K., *J. Electrochem. Soc.*, 135, 529, 1988.
- IWAHARA H., YAJIMA T., HIBINO H. OZAKI K et SUZUKI H., *Solid State Ionics*, 61, 65, 1993.
- KATZ L. et WARD R., *Inorg. Chem.*, 3, 205, 1963.
- LABERTY C., Thèse, Toulouse, 1996.
- LIBBY W. H., *science*, 171, 499, 1971.
- MEYER G. M., NELMES R. J. et FENDER B. E. F., *Ferroelectrics*, 21, 461, 1978.
- NITADORI T. et MISONO M., *J. Catal.*, 93, 459, 1985.
- NITADORI T., KURIKERA S. et MISONO M., *J. Catal.*, 98, 221, 1986.
- OMATA T., OKUDA K. TSUGIMOTO S. et OTSUKA-MATSUO-YAO, *Solid State Ionics*, 104, 249, 1997.

- PATTERSON A. L. et KASPER J. S.**, *Intl. Tables for X-rays Crystallography*, **Volume 2**, 342, Kynock Press, Birmingham, England, **1965**.
- RANDALL J. J. et KATZ L.**, *Acta Cryst.*, **12**, 519, **1959**.
- REMEIKA J. P., VOORHOEVE R. J. H.**, Brevet U. S. 3884837, **1975**.
- SHANNON J. et KATZ L.**, *Acta Cryst.*, **B26**, 102, **1970**.
- SHIMIZU Y., FUKUYAMA Y. et NARIKIYO T.**, *Chem. Lett.*, 377, **1985**.
- TAKEDA Y., KANAMARU F., SHIMADA M. et KOIZUMI M.**, *Acta Cryst.*, **B32**, 2464, **1976**.
- THANGADURIA V., SHUKLA A. K. et GOPALAKRISHNAM J.**, *Solid State Ionics*, **104**, 277, **1997**.
- THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, *Proceedings of the Fifth International Symposium on SOFC*, Vol **97-40**, **1997**.
- VOORHOEVE R. J. H., REMEIKA J. P., FREELAND P. E. et MATHIAS B. T.**, *Science*, **177**, 353, **1972**
- VOORHOEVE R. J. H., REMEIKA J. P. et JONHSON Jr D. W.**, *Science* ,**180**, 62, **1973**
- VOORHOEVE R. J. H., JONHSON Jr D. W., REMEIKA J. P. et GALLAGHER P. K.**, *Science* ,**195**, (4281), 827, **1977**.
- de VREUG C. H., ZANDBERGEN H. W. et IJDO D. J. W.**, *Acta Cryst.*, **C40**, 1987, **1984**.
- YAJIMA T., KOIDE K., YOGO T. et IWAHARA H.**, *Solid State Ionics*, **47**, 271, **1991**.
- YAO Y. F. Y.**, *J. Catal.*, **36**, 266, **1975**.

*LE Creuset de la douleur*

*« RRRHÔ...Dis donc !... Ce doit être une pierre rare !... Ou alors, c'est un fétiche très puissant... Une pierre magique... Tu as volé une pierre magique !... Montre vite, montre voir !... Mais je ne l'ai pas !!!... Je ne pouvais pas la garder !... Cette pierre, elle me brûlait les doigts !... Je ne sais rien de ses pouvoirs, rien de ce qui l'habite... »*

*Le Soleil des Loups 2.  
Arthur Qwak,  
Gilles Gonnort.*

## *PARTIE C*

*LA FAMILLE  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$*

## I- DESCRIPTION GENERALE

Ce chapitre C1 a pour objet de rappeler les principes qui sont à la base des structures étudiées dans cette partie C.

### 1- Bases de départ

Une collaboration entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et le centre de recherche et développement de DuPont Compagny basé à Wilmington (USA, De) a donné lieu à une publication qui a servi de base de départ à notre travail (Darriet J. 1995). Les auteurs se sont intéressés à des phases dérivées de la perovskite dont les structures résultent de l'empilement de couches mixtes  $[AX_3]$  et  $[A_nX_m]$  avec  $n + m \leq 4$  dans lesquelles A représente un ion alcalino-terreux (Ca, Sr, Ba) et X l'oxygène, le chlore ou le brome. Les structures de symétrie hexagonale ou rhomboédrique sont définies par le paramètre  $a_{\text{hex}}$  (paramètre a de la maille hexagonale des polytypes hexagonaux) et le paramètre  $c_{\text{hex}}$  relié directement au nombre de couches de l'empilement. Les différents types de couches mis en évidence sont représentés à la figure CI 1. Le changement de compacité entre deux types de couches s'explique par des relations simples. Partant par exemple de la couche  $[AX_3]$ , il suffit de remplacer les trois atomes X par deux en position 1/3, 2/3 et 2/3, 1/3 pour obtenir la couche  $[AX_2]$  moins compacte. Le cas un peu plus complexe des couches  $[A_3X_9]$  et  $[A_3A'X_6]$  sera développé dans le paragraphe suivant.

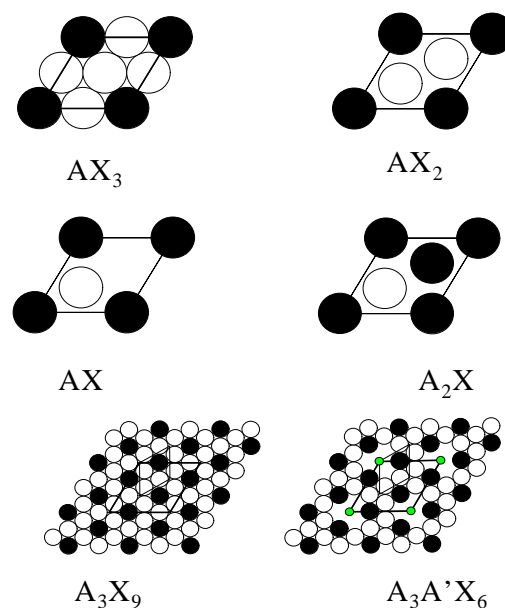
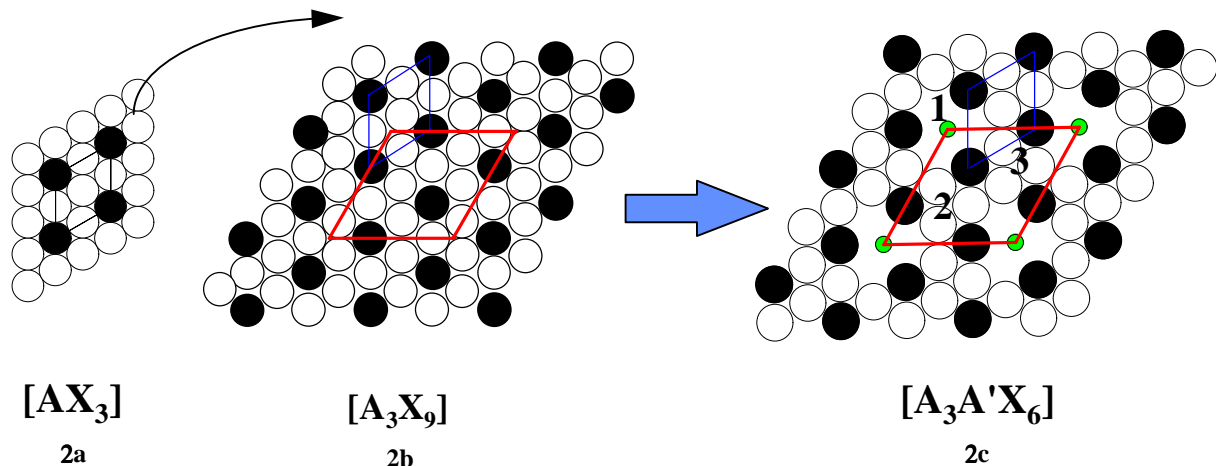


Figure CI 1 Représentation des différentes couches.

## 2- La famille $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$

Toute une systématique structurale a été établie pour cette famille de phases. La structure des membres de cette famille peut-être décrite à partir de l'empilement selon l'axe c de couches mixtes  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$  (figures CI 2b et CI 2c). Jusqu'à présent, les exemples connus montrent que l'empilement des couches est de type hexagonal (ABAB).



**Figure CI 2** Représentation des changements de compacité entre  $[AX_3]$ ,  $[A_3X_9]$  et  $[A_3A'X_6]$ .

La couche  $[A_3O_9]$  dérive de la couche  $[AO_3]$  (figure CI 2a), en considérant un réseau triple dans le plan ab. La couche  $[A_3A'O_6]$  résulte de la couche  $[A_3O_9]$  par la substitution d'un atome A' à trois atomes d'oxygène. Il existe trois possibilités de substitution par rapport aux trois axes ternaires (figure CI 2c). Un point important dans ce modèle structural est que la substitution se fait de façon ordonnée afin de minimiser les problèmes de répulsion électrostatique.

On peut déduire de ces mécanismes plusieurs règles générales concernant les structures à couches mixtes  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$  :

1) le fait que la couche élémentaire de base soit triple par rapport à  $[AO_3]$  implique que les phases appartenant à cette série seront toutes caractérisées par un paramètre a de l'ordre de  $10\text{\AA}$ . C'est à dire  $a \approx a_{\text{hex}}\sqrt{3}$ , avec  $a_{\text{hex}} \approx 5,8\text{\AA}$ .

2) la superposition des couches mixtes de type hexagonal (ABAB) entraîne que toutes les structures seront formées de chaînes parallèles à l'axe c, comme dans le polytype 2H des perovskites hexagonales (figure CI 3).

3) le nombre de sites octaédriques créé entre deux couches (AB) successives est :

- entre deux couches  $[A_3O_9] \Rightarrow 3$  sites
- entre une couche  $[A_3O_9]$  et une couche  $[A_3A'O_6] \Rightarrow 2$  sites
- entre deux couches  $[A_3A'O_6] \Rightarrow 1$  site

On remarque que la suppression d'atomes d'oxygène au sein des couches  $[A_3A'O_6]$  implique que le nombre de sites octaédriques disponibles pour le cation B varie selon la composition des couches voisines. Ceci représente une différence importante avec le principe de construction des polytypes hexagonaux.

4) l'élément A' occupe un prisme à base triangulaire. En effet, le remplacement ordonné de trois atomes d'oxygène dans la couche  $[A_3A'O_6]$  par un atome A' engendre la formation d'un site constitué d'atomes d'oxygène faisant partie d'un même type de couche (soit deux couches A ou deux couches B), donc à l'aplomb les uns des autres. Ceci entraîne la formation d'un prisme à base triangulaire.

Pour résumer, les structures appartenant à la famille de formulation  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$  sont caractérisées par un paramètre a de l'ordre de 10Å et un paramètre c qui dépend du nombre de couches mixtes dans la séquence. Elles sont formées de chaînes parallèles à l'axe c constituées d'octaèdres et/ou de prismes à base triangulaire. Les cations B occupent les sites octaédriques alors que les cations A' occupent les sites prismatiques, les atomes A assurant la cohésion de la structure. On attribue dans la littérature généralement à ce type de structure le nom de système monodimensionnel (Nguyen T. N. 1994, 1995, 1996). Ce terme sera discuté dans la suite de ce mémoire. Nous décrirons les structures soit en termes de couches mixtes soit en termes de polyèdres suivant le cas le plus approprié. Ces deux descriptions étant bien évidemment liées par les règles générales précédentes. Pour conclure, les membres de cette famille se différencient par le nombre n qui correspond au nombre de couches  $[A_3A'O_6]$  successives dans la séquence. Les principaux exemples sont les membres  $n = 0, 1, 2, 3, \infty$ .



a)  $A_3B_3O_9$ , le membre  $n = 0$

Pour  $n = 0$ , on obtient la formulation ( $A_3B_3O_9$ ), c'est à dire  $3xABO_3$ , correspondant au polytype 2H des perovskites hexagonales. Dans ce cas, il n'y a pas de couche de type  $[A_3A'O_6]$ . Les chaînes sont uniquement formées d'octaèdres à faces communes (figure CI 3).

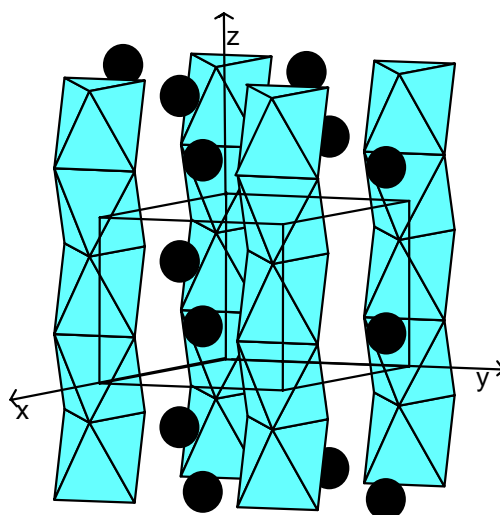


Figure CI 3 Structure du polytype 2H.

b)  $A_6A'B_4O_{15}$ , le membre  $n = 1$

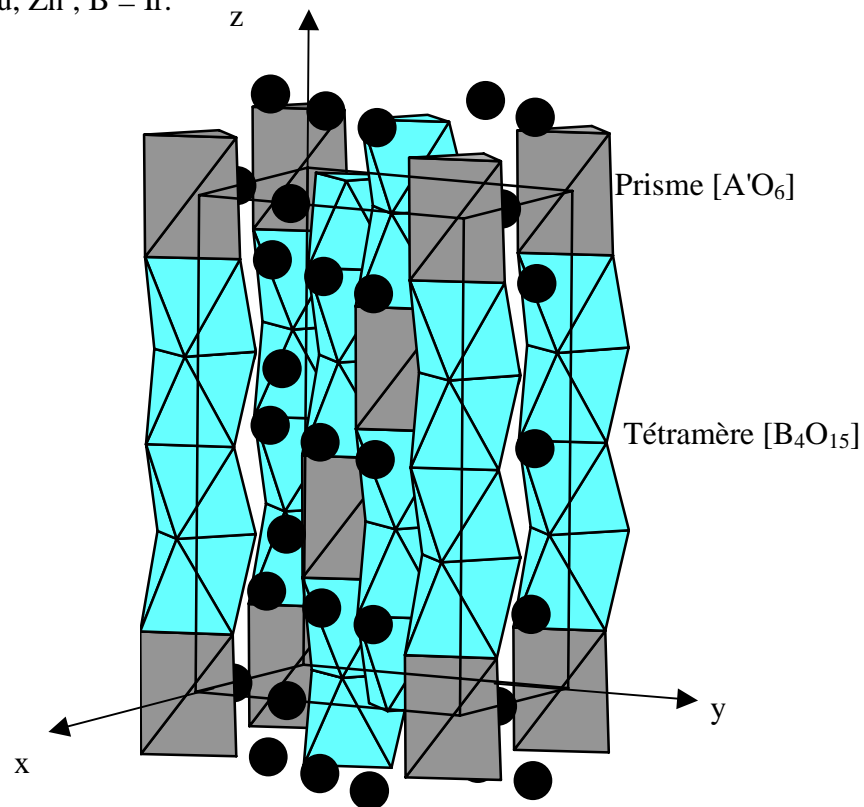
Les composés qui à notre connaissance correspondent au membre  $n = 1$  sont reportés dans le tableau CI 1.

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
$Ba_6Ni_5O_{15}$	Ni	9,889	12,867	R32	Campa J. A. 1994.
$Sr_6Co_5O_{15}$	Co	9,504	12,397	R32	Harrison W. T. A. 1995.
$Ba_6CuIr_4O_{15}$	Cu	10,1196	13,4097	R32	Battle P. D. 1997.

Tableau CI 1 Composés de formulation générale  $A_6A'M_4O_{15}$ .

La symétrie de la maille est rhomboédrique. L'empilement des six couches est alterné selon la séquence une couche  $[A_3O_9]$  et une couche  $[A_3A'O_6]$ . Il en résulte la formation de tétramères d'octaèdres à faces communes séparés par des prismes trigonaux (figure CI 4).

Deux cas de figures se présentent pour ces composés, celui où  $A' = B$  avec  $A' = \text{Ni}, \text{Co}$  et le cas où  $A' \neq B$   $A' = \text{Cu}, \text{Zn}$  ;  $B = \text{Ir}$ .



**Figure CI 4 Structure du membre  $n = 1$  ( $A_6A'B_4O_{15}$ ).**

Dans le cas où  $A' = B$ , les deux types de sites disponibles pour ces cations sont donc occupés, soit par du nickel, soit par du cobalt. Compte tenu de la stoechiométrie, les cations de nickel et de cobalt présentent formellement deux degrés d'oxydation. Une hypothèse de répartition électronique peut être que le cation tétravalent occupe les sites octaédriques et le cation divalent le site prismatique.

La mise en place de cette systématique structurale a en particulier permis de montrer que la variété dite de basse température de  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  (Takeda T. 1972 et 1986, Grenier J. C. 1979 et 1986, Rodriguez J. 1986 et 1987, Battle P. D. 1987 a, b et 1988, Bezdzicka P. 1993) n'était autre qu'un mélange de  $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$  et d'oxyde de cobalt et non une phase  $\text{SrCoO}_{3-y}$  ( $y \approx 0,5$ ) de type 2H. La structure de  $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$  a été déterminée sur monocristal. Bien que le facteur de confiance soit très convenable ( $\approx 4,5\%$ ), les travaux publiés comportent quelques ambiguïtés. En effet, les agitations thermiques des oxygènes n'ont été affinées que dans un mode isotrope et toutes avec la même valeur. Par ailleurs, le facteur de déplacement atomique du nickel en position prismatique est élevé de l'ordre de  $3,8\text{\AA}^2$ .

Ces observations sont à rapprocher des travaux très récents sur les nouveaux composés  $\text{Ba}_6\text{CuIr}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_6\text{ZnIr}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$  (Battle P. D 1997) (tableau CI 1 et 2).

Composés	a (Å)	c <sub>1</sub> (Å)	c <sub>2</sub> (Å)	Références
$\text{Ba}_6\text{ZnIr}_4\text{O}_{15}$	10,121	4,407	2,698	Battle P. D. 1997.
$\text{SrMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-y}$	9,571	3,974	2,558	Battle P. D. à paraître.

**Tableau CI 2 Composés de formulation générale  $\text{A}_6\text{A}'\text{M}_4\text{O}_{15}$  interprétés à partir du concept de cristal composite.**

Le cas du composé  $\text{Ba}_6\text{CuIr}_4\text{O}_{15}$  correspond au membre  $n = 1$  de la série avec  $\text{A}' \neq \text{B}$ , bien que l'occupation des sites octaédriques et prismatiques par le cuivre et l'iridium soit désordonnée. En revanche, la description des composés  $\text{Ba}_6\text{ZnIr}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ , très proche de  $\text{Ba}_6\text{CuIr}_4\text{O}_{15}$  en première approximation, est beaucoup plus complexe. L'indexation des clichés et diagrammes de diffraction fait appel au concept de structure modulée. Il faut utiliser une classe particulière des structures modulées dite "cristaux composites" pour les interpréter correctement. Les exemples précédents s'expliquent à l'aide de deux réseaux avec les paramètres a, c<sub>1</sub> et a, c<sub>2</sub> (Tableau CI 2). Un rappel sur les structures modulées sera effectué dans la partie CIII (page 93). Nous verrons que ces observations s'étendent à d'autres membres de la série et en particulier pour  $n = 3$ . Cet ensemble de résultats nous amènera à nous interroger sur le fait que cette systématique structurale, bien que très commode aussi bien pour visualiser les structures qu'imaginer de nouveaux composés, reste vraisemblablement très schématique.

c)  $\text{A}_9\text{A}'_2\text{B}_5\text{O}_{21}$ , le membre  $n = 2$

Le premier composé correspondant au membre  $n = 2$  a été tout récemment synthétisé par une équipe espagnole et correspond au composé  $\text{Sr}_9\text{Ni}_{6,64}\text{O}_{21}$  (Campa J. A. 1996). Il est à noter que dans ce cas, le modèle structural avait devancé la détermination de la structure. La formulation générale variant de  $\text{A}_9\text{A}'_2\text{B}_5\text{O}_{21}$  à  $\text{A}_9\text{B}_5\text{O}_{21}$  selon que le site prismatique est ou n'est pas occupé. La symétrie de la maille est rhomboédrique ( $\text{R}\bar{3}c$ ). Les paramètres cristallins sont  $a = 9,467(2)\text{Å}$  et  $c = 35,87(5)\text{Å}$ , ce qui correspond à l'empilement de 18 couches selon la séquence formelle d'une couche  $[\text{Sr}_3\text{O}_9]$  et deux couches  $[\text{Sr}_3\text{NiO}_6]$  (figure CI 5). Les colonnes sont formées de dimères et de trimères d'octaèdres séparés par un prisme à base triangulaire.

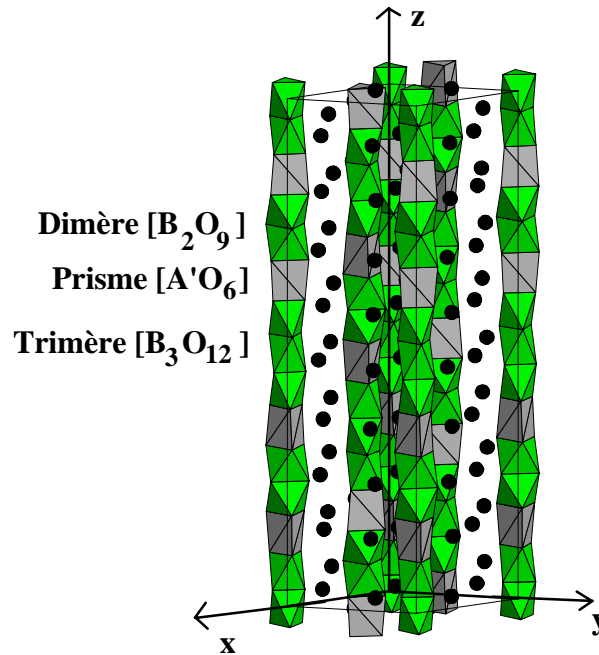
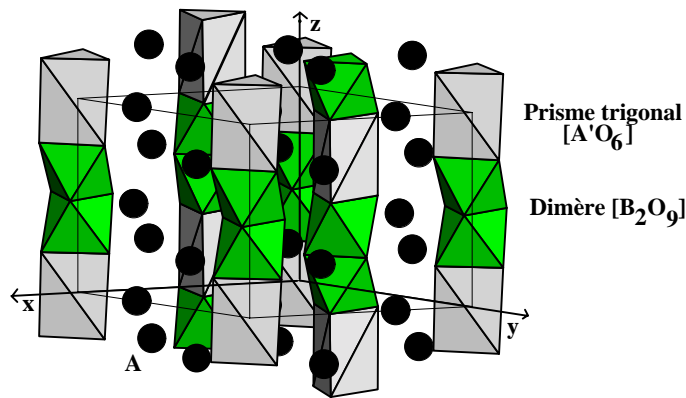


Figure CI 5 Structure du membre  $n = 2$  ( $A_9A'_2B_5O_{21}$ ).

Les sites prismatiques n'étant pas occupés à 100% par les atomes de nickel, il en résulte un état d'oxydation moyen de 3,61 pour cet élément (Campa J. A. 1996). Une communication privée de M. Evain (publication soumise à Chemistry of Materials) semble montrer qu'en fait, la structure est modulée et que la composition exacte de cette phase serait  $Sr_9Ni_7O_{21}$ .

d)  $A_4A'B_2O_9$ , le membre  $n = 3$

Une partie de nos travaux porte sur des composés correspondant au membre  $n = 3$  de cette série. La symétrie de la maille est dans ce cas hexagonale. La superposition de 4 couches selon la succession d'une couche  $[A_3O_9]$  et trois couches  $[A_3A'O_6]$  entraîne la formation de dimères d'octaèdres à faces communes séparés par des prismes trigonaux (figure CI 6).



**Figure CI 6 Structure du membre  $n = 3$  ( $A_4A'B_2O_9$ ).**

La formulation générale est  $A_4A'B_2O_9$ . Les nombreux travaux (tableau CI 3) réalisés révèlent que le site prismatique peut être soit occupé par des cations de tailles très différentes comme les métaux de transition 3d ou 5d (Cr, Ni, Cu, Zn ; Pt), des alcalins (K, Na) ou des alcalino-terreux (Ba) soit inoccupé.

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
$Sr_4Cr_3O_9$	Cr	9,618	7,874	P3	Cuno E 1989.
« $Sr_4NaRu_2O_9$ »	Na	9,66	8,12	P321	Tomaszewska A 1993a.
« $Sr_4KRu_2O_9$ »	K	9,65	8,14	P321	Tomaszewska A 1993a.
$Sr_4Ni_3O_9$	Ni	9,477	7,826	P321	Abraham F 1994.
$Sr_4Ni_{2,5}O_9$	$Ni_{0,5}$	9,474	7,802	P321	Strunk M 1994a.
$Sr_4Na_{0,5}Ni_{2,5}O_{7,67}$	$Na_{0,5}Ni_{0,5}$	9,429	7,896	P321	Strunk M 1994b.
$Ba_4NaCu_{0,5}Pt_{0,5}O_8$	Na	10,064	8,381	P321	Tams G 1994.
$Sr_4Ru_2O_9$		9,642	8,104	$P\bar{6}2c$	Dussarrat C 1995.
$Sr_4CuIr_2O_9$	Cu	9,685	8,047	P321	Battle P. D. 1997.

**Tableau CI 3 Composés de formulation générale  $A_4A'M_2O_9$ .**

Cette possibilité permet d'envisager une grande diversité dans les propriétés de ces matériaux. Les avancées cristallographiques les plus récentes montrent (tableau CI 4) une complexité grandissante dans l'interprétation de ces structures.

Composés	A'	a (Å)	$c_1$ (Å)	$c_2$ (Å)	Références
----------	----	-------	-----------	-----------	------------

$\text{Sr}_4\text{CuIr}_2\text{O}_9$	Cu	9,685	4,007	2,699	Battle P. D. à paraître
$\text{Ba}_4\text{CuIr}_2\text{O}_9$	Cu	10,142	4,241	2,736	Battle P. D. à paraître
$\text{Ba}_4\text{ZnIr}_2\text{O}_9$	Zn	10,146	4,243	2,739	Battle P. D. à paraître
$\text{Ba}_4(\text{Cu,Pt})_3\text{O}_9$	(Cu, Pt)	10,075	4,233	2,787	Ukei K. 1993. Shishido T. 1996.
$\text{Ba}_{12}(\text{Ba}_{3-x}\text{Pt}_x)\text{Pt}_6\text{O}_{27}$	$\text{Pt} \rightarrow \text{Ba}$	$10,098 \rightarrow$	$4,310 \rightarrow$	$2,850 \rightarrow$	Ce travail.
	$0 < x < 3$	10,156	4,415	2,943	

**Tableau CI 4 Composés de formulation générale  $A_4A'M_2O_9$  interprétés à partir du concept de cristal composite.**

Le seul exemple de cette famille de phases mettant à profit ces avancées est la phase  $\text{Ba}_4(\text{Pt,Cu})_3\text{O}_9$  (Ukey K. 1993, Shishido T. 1996) puisque les auteurs ont déterminé la structure de ce composé en utilisant le concept de "structure composite". La description fine d'une telle structure nécessite l'utilisation du formalisme de la cristallographie en (3+n) dimensions (de Wolff P. M. 1974) qui traduit l'existence d'ordre à longue distance et l'absence de périodicité tridimensionnelle.

e)  $A_4BX_6$ , le membre  $n = \infty$

L'étude des systèmes  $AX\text{-}BX_2$  a permis la découverte de nombreux composés de formulation  $A_4BX_6$ . Une des plus importantes est celle de Beck H. P. et Milius W. (Beck H. P. 1986 et 1988 a, b) sur les halogénures ternaires  $A_4BX_6$  ( $A = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{In}, \text{Tl}$  ;  $B = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{S}, \text{Se}$  ;  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Trois types structuraux ont été mis en évidence :

- La structure (symétrie orthorhombique) type  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (Brodersen K. 1973)
- La structure (symétrie quadratique) type  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  (Stoeger W. 1977)
- La structure (symétrie rhomboédrique) type  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$  (Bergerhoff G. 1954)

Le passage entre les deux derniers types s'explique par des relations entre les tailles des cations  $A/X$  et  $B/X$ . Les auteurs observent que si on augmente le rapport des rayons ioniques  $B/X$  et que l'on diminue la taille du cation  $A$  ( $A = \text{In}, \text{Tl}$ ) la structure adopte le type quadratique, alors que pour de petits rapports  $B/X$  et de gros cations  $A$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) on obtient le type rhomboédrique. Ce type de déformation est à rapprocher de celle observée pour la structure perovskite (Glazer A. M. 1972, O'keefe M. 1977). La structure type  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$  est en fait le premier exemple basé sur l'empilement hexagonal selon  $c$  de couches de même

composition  $[K_3KCl_6]$ , le cadmium occupant le site octaédrique disponible. Le composé type isostructural de  $K_4CdCl_6$  dans les oxydes est  $Sr_4PtO_6$  (Randall J. J. 1959). Ces deux composés correspondent au membre  $n = \infty$  (formulation générale  $A_3A'BO_6$ ). La symétrie de la maille est rhomboédrique. Comme le montre la figure CI 7, la structure de  $Sr_4PtO_6$  est constituée de chaînes  $[SrPtO_6]$  parallèles à l'axe  $c$ , les atomes de strontium assurant la cohésion de la structure. Au sein des chaînes, les octaèdres  $[PtO_6]$  sont liés par les faces aux prismes à base triangulaire occupés par un atome de strontium.

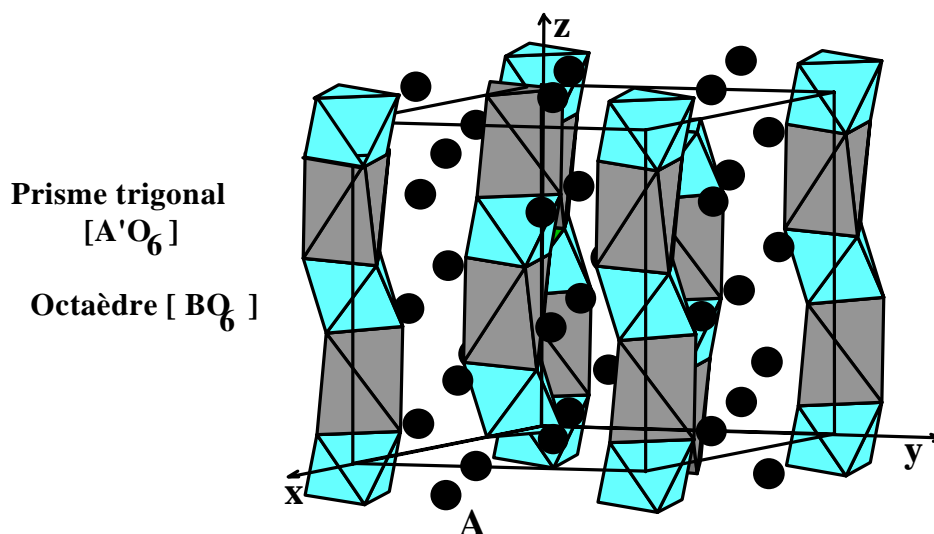


Figure CI 7 Structure du membre  $n = \infty$  ( $A_3A'BO_6$ ).

Les oxydes ternaires et quaternaires connus adoptant cette structure sont regroupés dans le tableau CI 5.

Composés	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Références
$Sr_4PtO_6$	Sr	9,740	11,900	$R\bar{3}c$	Randall J. J. 1959.
$Ca_4IrO_6$	Ca	9,314	11,204	$R\bar{3}c$	Sarkozy R. F. 1974.
$Ca_4PtO_6$	Ca	9,260	11,260	$R\bar{3}c$	Shaplygin I. S. 1975.
$Ba_4PtO_6$	Ba	10,210	12,617	$R\bar{3}c$	Wilkinson A. P. 1989.
$Sr_3NaBiO_6$	Na	10,020	11,446	$R\bar{3}c$	Carlson V. A. 1992.
$Ba_3NaBiO_6$	Na	10,377	12,119	$R\bar{3}c$	Carlson V. A. 1992.
$Ba_3NaNbO_6$	Na	10,266	11,953	$R\bar{3}c$	Wehrum G. 1992.
$Ba_3NaTaO_6$	Na	10,276	11,960	$R\bar{3}c$	Wehrum G. 1992.

$\text{Sr}_4\text{IrO}_6$	Sr	9,734	11,892	$R\bar{3}c$	Powell A. W. 1993.
$\text{Sr}_3\text{NiYbO}_6$	Ni	9,685	11,096	$R\bar{3}c$	James M. 1994.
$\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$	Ni	9,583	11,196	$R\bar{3}c$	Nguyen T. N. 1994.
$\text{Sr}_{3,67}\text{Na}_{0,33}\text{PtO}_6$	Na	9,662	11,658	$R\bar{3}c$	Tams G. 1994.
$\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,607	11,513	$R\bar{3}c$	Frenzen S 1995.
$\text{Sr}_3\text{NiIrO}_6$	Ni	9,581	11,132	$R\bar{3}c$	Nguyen T. N. 1995.
$\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,633	11,202	$R\bar{3}c$	Nguyen T. N. 1995.
$\text{Sr}_4\text{RhO}_6$	Sr	9,715	11,828	$R\bar{3}c$	Vente J. F.1995.
$\text{Sr}_4\text{CaRhO}_6$	Ca	9,701	11,469	$R\bar{3}c$	Vente J. F.1995.
$\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$	Na	9,636	11,556	$R\bar{3}c$	Frenzen S 1996a.
$\text{Ba}_3\text{NaRuO}_6$	Na	10,107	11,872	$R\bar{3}c$	Frenzen S 1996b.
$\text{Ba}_3\text{NaIrO}_6$	Na	10,128	11,905	$R\bar{3}c$	Frenzen S 1996b.
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	Co	9,070	10,380	$R\bar{3}c$	Fjellvag H. 1996.
$\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,639	11,215	$R\bar{3}c$	Lampe-Önnerud C 1996a.
$\text{Sr}_3\text{ZnPtO}_6$	Zn	9,619	11,217	$R\bar{3}c$	Lampe-Önnerud C 1996b.
$\text{Ca}_4\text{IrO}_6$	Ca	9,332	11,229	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Ca}_3\text{SrIrO}_6$	Sr	9,476	11,332	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{IrO}_6$	Sr	9,606	11,419	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_3\text{CaIrO}_6$	Sr	9,732	11,522	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_{3,5}\text{Ca}_{0,5}\text{IrO}_6$	Ca, Sr	9,730	11,700	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_3\text{ZnIrO}_6$	Zn	9,633	11,203	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_3\text{CdIrO}_6$	Cd	9,657	11,605	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_3\text{LiIrO}_6$	Li	9,649	11,147	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Sr}_3\text{NaIrO}_6$	Na	9,638	11,585	$R\bar{3}c$	Segal N 1996.
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$	Co	9,070	10,38	$R\bar{3}c$	Aasland S. 1997.
$\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$	Li	9,230	10,763	$R\bar{3}c$	Ce travail
$\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,230	11,169	$R\bar{3}c$	Ce travail
$\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$	Li	9,63	11,130	$R\bar{3}c$	Ce travail
$\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,620	11,527	$R\bar{3}c$	Ce travail



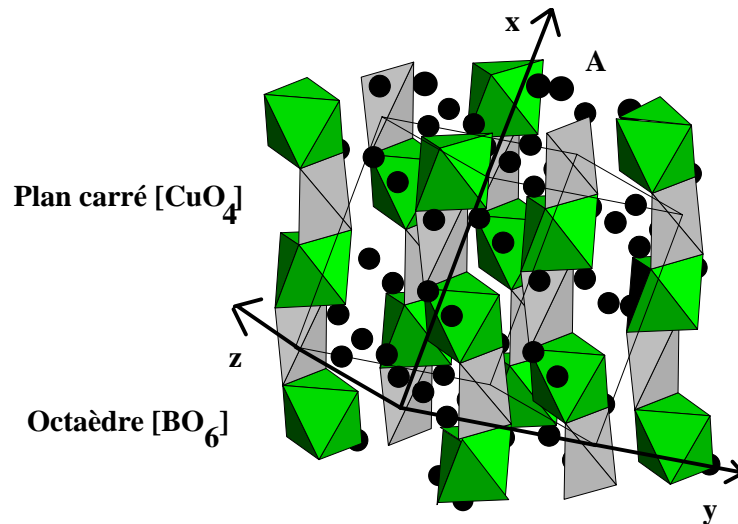
$\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$	Na	9,244	11,202	$R\bar{3}c$	Claridge J. B.1997.
$\text{Ca}_3\text{NaIrO}_6$	Na	9,272	11,274	$R\bar{3}c$	Claridge J. B.1997.
$\text{Sr}_3\text{MgRhO}_6$	Mg	9,653	11,018	$R\bar{3}c$	Nuñez P. 1997a.
$\text{Sr}_3\text{MgPtO}_6$	Mg	9,648	11,117	$R\bar{3}c$	Nuñez P. 1997a.
$\text{Sr}_3\text{MgIrO}_6$	Mg	9,666	11,103	$R\bar{3}c$	Nuñez P. 1997a.
$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$	Gd	9,784	11,420	$R\bar{3}c$	Nuñez P. 1997b.

**Tableau CI 5 Oxydes de formulation générale  $A_3A'BO_6$ .**

La substitution ordonnée du cuivre au strontium situé dans le site prismatique dans le réseau type  $\text{Sr}_4\text{PtO}_6$  comme dans  $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$  (Wilkinson A. P. 1991, Hodeau J. L. 1992) entraîne une déformation monoclinique de la maille (tableau CI 6). Le cuivre divalent ( $d^9$ ) qui est un ion Jahn-Teller est déplacé du centre du prisme triangulaire vers une de ses faces, afin d'avoir une coordinence type plan carré (figure CI 8).

Composés	A'	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	Groupe d'espace	Références
$\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$	Cu	9,324	9,729	6,697	91,92	$C2/c$	Wilkinson A. P. 1991.
$\text{Ca}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{PtO}_6$	Ca, Cu	9,074	9,253	6,484	91,45	$C2/m$	Tomaszewska A 1992.
$\text{Sr}_3\text{CuIrO}_6$	Cu	9,300	9,717	6,697	92,15	$C2/c$	Neubacher M. 1992.
$\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$	Cu	9,317	9,720	6,685	91,95	$C2/c$	Hodeau J. L 1992.
$\text{Ca}_3\text{CuIrO}_6$	Ca	9,032	9,295	6,466	91,35	$C2/c$	Tomaszewska A 1993b.

**Tableau CI 6 Composés de formulation générale  $A_3A'MO_6$  présentant une distorsion monoclinique.**



**Figure CI 8 Structure du membre  $n = \infty$  ( $\text{A}_3\text{CuBO}_6$ ).  
Distorsion monoclinique.**

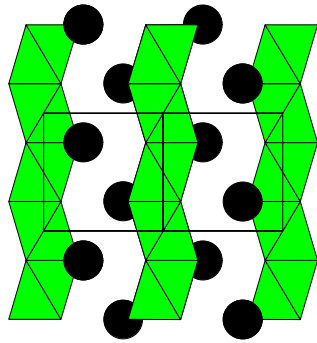
A l'opposé des membres  $n = 1$  et  $n = 3$ , les structures des composés de formulation générale  $\text{A}_3\text{A}'\text{BO}_6$  ne semblent pas présenter de modulation. Le chapitre suivant sera relatif à l'étude de nouveaux ruthénates correspondant au membre  $n = \infty$ .

### 3- Conclusion

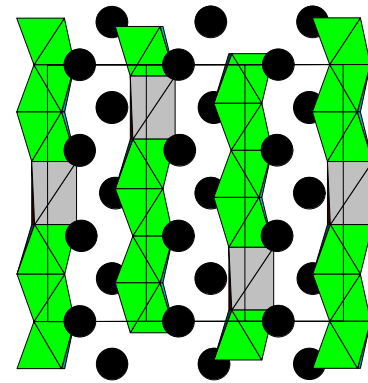
L'expression schématique et générale qui résume cette famille de phases est donc  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ . Les structures résultent de l'empilement de couches mixtes  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$ . Elles présentent des analogies structurales avec la perovskite 2H. Pour obtenir les diverses structures, il suffit de remplacer périodiquement deux octaèdres par un prisme à base triangulaire (figure CI 9). Les membres  $n = 1, 2, 3, \infty$  ont déjà été mis en évidence. Partant de ce formalisme, il est possible d'envisager d'autres membres de la série. Tout un domaine de recherche de nouvelles phases dont les structures résultent de l'empilement de couches mixtes est donc ouvert. Ce champ d'investigation est récent, mais il n'en constitue pas moins une voie prometteuse tant sur le plan de la synthèse que sur celui des propriétés physiques. Une des raisons étant la possibilité d'occuper le site prismatique par un nombre très important d'éléments différents pouvant induire des propriétés spécifiques. La riche bibliographie sur ces composés témoigne de l'intérêt que leur accorde la communauté scientifique. Un des axes de recherche nouveau et des plus prometteurs étant la détermination de structures en  $(3+n)$  dimensions.

En vue de compléter les données déjà acquises sur ce type de matériaux, nous nous sommes intéressés aux membres  $n = \infty$  et  $n = 3$ .

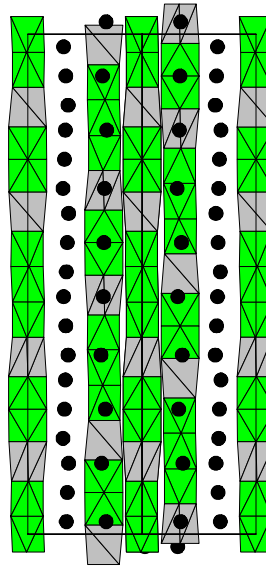
**SERIES  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$**



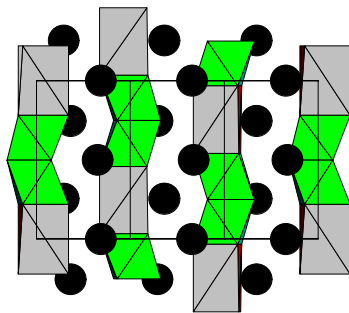
$n = 0$   
 $ABX_3$   
 Polytype 2H



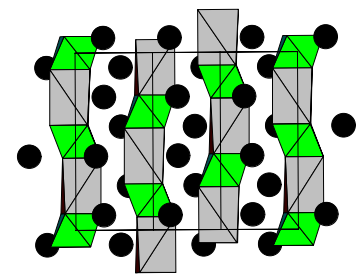
$n = 1$   
 $A_6A'M_4X_{15}$



$n = 2$   
 $A_9A'_2M_5X_{21}$



$n = 3$   
 $A_4A'M_2X_9$



$n = \infty$   
 $A_3A'MX_6$

Figure CI 9 Projection suivant La direction [110] pour la perovskite 2H et [120] pour les membres  $n = 1, 2, 3, \infty$ .

## REFERENCES

- ABRAHAM F., MINAUD S. et RENARD C., *J. Mater Chem.*, **4**, 1763, **1994**.
- AASLAND S., FJELLVÅG H. et HAUBACK B., *Solid State Com.*, **101**, 3, 187, **1997**.
- BATTLE P. D., BLAKE G. R., DARRIET J. GORE J. G. et WEILL F., *J. Mater Chem.*, **7(8)**, 1559, **1997**.
- BATTLE P. D., BLAKE G. R., SLOAN J. et VENTE J. F., à paraître.
- BATTLE P. D. et GIBB T. C., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 667, **1987a**.
- BATTLE P. D. GIBB T. C. et STEEL A. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2359, **1987b**.
- BATTLE P. D. GIBB T. C. et STEEL A. T., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 83, **1988**.
- BECK H. P. et MILIUS W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **539**, 7, **1986**.
- BECK H. P. et MILIUS W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **562**, 102, **1988a**.
- BECK H. P. et MILIUS W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **562**, 105, **1988b**.
- BERGERHOFF G. et SCMITZ-DUMONT O., *Naturwissenschaften*, **41**, 280, **1954**.
- BEZDICKA P, WATTIAUX A., GRENIER J. C, PANNETIER J et ANNE M., *Solid State Commun.*, **62**, 231, **1993**.
- BRODERSEN K., THIELE G et GÖRZ G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **401**, 217, **1973**.
- CAMPA J. A., GUTIERREZ-PUEBLA E., MONGE M. A., RASINES I et RUIZ-VALERO C., *J. Solid State Chem*, **108**, 230, **1994**.
- CAMPA J. A., GUTIERREZ-PUEBLA E., MONGE M. A., RASINES I et RUIZ-VALERO C., *J. Solid State Chem*, **126**, 27, **1996**.
- CARLSON V. A. et STACY A. M., *J. Solid State Chem*, **96**, 332, **1992**.
- CLARIDGE J. B., LEYLAND R. C., ADAMS R. D. et ZUR LOYE H. C., MÜLLER-*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1131, **1997**.
- CUNO E. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **572**, 89, **1989**.
- DARRIET J. et SUBRAMANIAN M. A., *J. Mater. Chem.*, **5**, 543, **1995**.
- DUSSARRAT C., FOMPEYRINE J. et DARRIET J., *Eur. J. Solid State Chem.*, **32**, 3, **1995**.
- FJELLVÅG H., GULBRANDSEN E., AASLAND S., OLSEN A. et HAUBACK B. C., *J. Solid State Chem*, **124**, 190, **1996**.
- FRENZEN S. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch*, **50b**, 581, **1995**.
- FRENZEN S. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch*, **51b**, 225, **1996a**.

- FRENZEN S. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1204, **1996b**.
- GLAZER A. M., *Acta Cryst.*, **B28**, 3384, **1972**.
- GRENIER J. C., GHODBANE S. et DEMAZEAU G., *Mat. Res. Bull.*, **14**, 831, **1979**.
- GRENIER J. C., FOURNES L., POUCHARD M. et HAGENMULLER P., *Mat. Res. Bull.*, **21**, 441, **1986**.
- HODEAU J. L., TU H. Y., BORDET P., FOURNIER T., STROBEL P., MAREZIO M. et CHANDRASHEKHAR G. V., *Acta Cryst.*, **B48**, 1, **1992**.
- HARRISSON W. T. A, HEGWOOD S. L. et JACOBSON A J, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1953, **1995**.
- JAMES M. et ATTFIELD J. P., *J. Mater Chem.*, **4**, 575, **1994**.
- LAMPE-ÖNNERUD C., SIGRIST M. et ZUR-LOYE H. C., *J. Solid State Chem*, **127**, 25, **1996a**.
- LAMPE-ÖNNERUD C. et ZUR-LOYE H. C., *Inorg. Chem.*, **35**, 2155, **1996b**.
- NEUBACHER M. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **607**, 124, **1992**.
- NGUYEN T. N., GIAQUINTA et ZUR LOYE H. C., *Am. Chem. Soc.*, **6**, 1642, **1994**.
- NGUYEN T. N., GIAQUINTA et ZUR LOYE H. C., *J. Solid State Chem*, **117**, 300, **1995**.
- NGUYEN T. N., GIAQUINTA et ZUR LOYE H. C., *Science*, **271**, 489, **1996**.
- O'KEEFE M. et HYDE B. G., *Acta Cryst.*, **B33**, 382, **1977**.
- NUNEZ P., TRAIL S. et ZUR-LOYE H. C., *J. Solid State Chem*, **130**, 35, **1997a**.
- NUNUEZ P., RZENISK M. A. et ZUR-LOYE H. C., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1269, **1997b**.
- POWELL A. W., BATTLE P. D. et GORE J. C., *Acta Cryst.*, **B49**, 852, **1993**.
- RANDALL J. J. Jr et KATZ L., *Acta Cryst.*, **12**, 519, **1959**.
- RODRIGUEZ J. et GONZALES-CALBET M., *Mat. Res. Bull.*, **21**, 429, **1986**.
- RODRIGUEZ J., GONZALES-CALBET M., GRENIER J. C., PANNETIER J. et ANNE M., *Solid State Commun.*, **62**, 231, **1987**.
- SARKOZY R. F., MOELLER C. W et CHAMBERLAND B. L., *J. Solid State Chem*, **9**, 242, **1974**.
- SEGAL N., VENTE J. F., BUSH T. S. et BATTLE P. D., *J. Mater Chem.*, **6**, 395, **1996**.
- SHAPLYGIN I. S. et LAZARV B., *Mat. Res. Bull.*, **10**, 903, **1975**.

- SHISHIDO T., UKEI K., et FUKUDA T., *J. of Alloys and Compounds*, **237**, 89, **1996**.
- STOERGER W., *Z. Naturforsch*, **32b**, 975, **1977**.
- STRUNK M. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *J. of Alloys and Compounds*, **209**, 189, **1994a**.
- STRUNK M. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *J. of Alloys and Compounds*, **620**, 1565, **1994b**.
- TAKEDA T. et WATANABE H., *J. Phys. Soc. Jpn*, **33**, 970, **1972**.
- TAKEDA Y, KANNO R., TAKADA T., YAMAMOTO O, TAKANO M. et BANDO Y., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **540-541**, 259, **1986**.
- TAMS G. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch*, **49b**, 585, **1994**.
- TOMASZEWSKA A. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 23, **1992**.
- TOMASZEWSKA A., Thèse, Université de Kiel, **1993a**.
- TOMASZEWSKA A. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **619**, 534, **1993b**.
- UKEI K., YAMAMOTO A., WATANABE Y., SHISHIDO T. et FUKUDA T., *Acta Cryst.*, **B49**, 67, **1993**.
- VENTE J. F, LEAR J. K. et BATTLE P. D., *J. Mater Chem.*, **5**, 1785, **1995**.
- WEHRUM G. et HOPPE R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 45, **1992**.
- WILKINSON A. P., CHEETHAM A. K., *Acta Cryst.*, **C45**, 1672, **1989**.
- WILKINSON A. P., CHEETHAM A. K., KUNMAN W. et KUICK Å, *Eur. J. Solid State Chem.*, **28**, 453, **1991**.
- de WOLFF P. M., *Acta Cryst.*, **30**, 67, **1974**.

## II - LA SERIE $A_3A'RuO_6$ (A = Ca, Sr ; A' = Li, Na)

### 1- Introduction

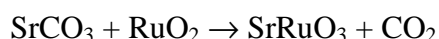
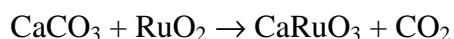
Très récemment, plusieurs ternaires et quaternaires de la série  $A_3A'BO_6$  ( $n = \infty$ ) ont été reportés (Tableau CI 5). Cet intérêt croissant pourrait s'expliquer, à notre avis, par deux raisons essentielles. Une étant que ces composés adoptent des structures à chaînes (monodimensionnelles) contenant des polyèdres de métaux de transition, ce qui laisse supposer la possibilité de propriétés électroniques intéressantes. L'autre raison correspondant aux récents progrès dans la description de ces structures en terme d'empilement de couches mixtes.

Pour réaliser notre premier objectif, qui consiste à synthétiser et caractériser de nouveaux composés appartenant à la famille de phases définie précédemment, le choix du ruthénium comme élément de transition a été guidé par les bonnes connaissances et les nombreux travaux effectués sur des ruthénates par l'équipe « matériaux magnétiques et déterminations structurales ».

Les seuls composés connus à base de ruthénium précédant notre étude et adoptant la structure type  $Sr_4PtO_6$  sont  $Sr_3NaRuO_6$  (Frenzen S. 1995) et  $Ba_3NaRuO_6$  (Frenzen S. 1996a). Le composé de formulation " $Ca_4RuO_6$ " a été reporté (Komer W. D. 1976) mais nous montrerons que cette composition est inexacte et qu'elle correspond en fait au composé  $Ca_3NaRuO_6$ . Dans ce chapitre, les études structurales et les propriétés magnétiques des composés  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Ca_3NaRuO_6$ ,  $Sr_3LiRuO_6$  et  $Sr_3NaRuO_6$  seront présentées. Une étude par diffraction neutronique bien que préliminaire permettra de répondre à certaines questions posées.

### 2- Synthèse

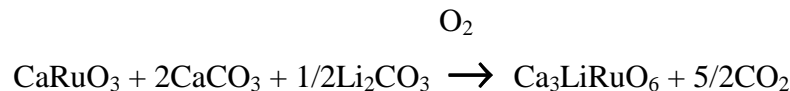
Les composés  $A_3A'RuO_6$  (A = Ca, Sr ; A' = Li, Na) ont été synthétisés par réaction à l'état solide. La préparation de ces phases fait appel à des composés intermédiaires dont les synthèses se schématisent selon les équations :





Ces deux oxydes intermédiaires sont obtenus à l'air, à des températures respectives de 1100°C et 1200°C, pour une durée de chauffe de 8 jours avec un premier passage de 24 heures à 750°C.

La synthèse des phases peut alors s'effectuer selon le protocole :



Chaque échantillon subit une chauffe préalable en nacelle d'or sous oxygène à 550°C pendant 24 heures afin d'éviter la volatilisation des oxydes alcalins lors de la décomposition des carbonates. Après un broyage en mortier d'agate, les mélanges sont chauffés, dans les mêmes conditions, à 800°C pendant 24 heures suivi d'une chauffe de deux semaines à 950°C. L'évolution des réactions est suivie par diffraction des rayons X. Chaque étape de préparation est entrecoupée de broyage du produit réactionnel. En fin de réaction, tous les produits sont refroidis lentement selon l'inertie thermique du four par arrêt de son alimentation. Nos conditions de synthèse ne nous ont pas permis d'isoler des monocristaux. Les composés à base de strontium sont instables à l'air et se décomposent lentement après une semaine d'exposition.

### 3- Détermination structurale par diffraction des rayons X sur poudre

L'étude structurale a été réalisée sur poudre. L'enregistrement des diffractogrammes pour chaque échantillon a été effectué à température ambiante à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert MPD de l'ICMCB en géométrie bragg-brentano ( $\theta$ - $\theta$ ) et pour la radiation du cuivre.

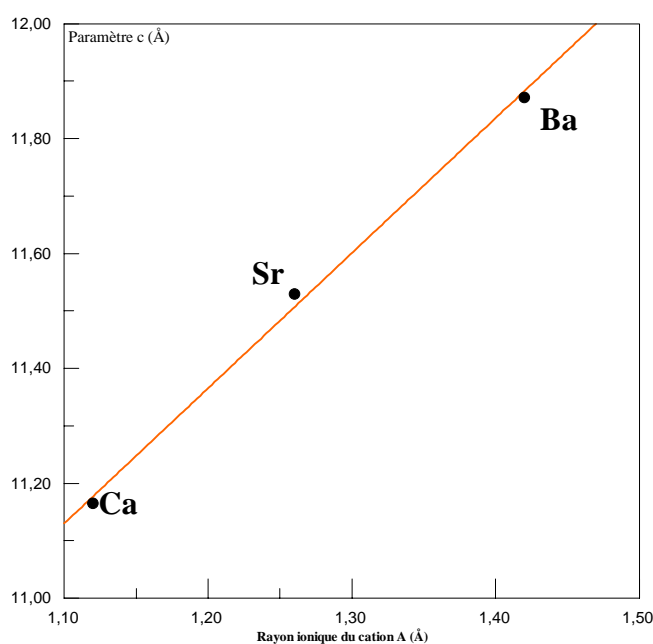
a) Indexations et affinement des structures par la méthode de Rietveld

L'analyse des diffractogrammes de rayons X sur poudre montre que les phases préparées sont isotypes de  $Sr_4PtO_6$  (Randall J. J. 1959). L'indexation des raies correspond à la condition d'existence  $-h+k+l = 3n$  d'un mode rhomboédrique. Les fiches JCPDS-ICDD sont reportées en annexe C2 (page 80). Les paramètres de maille affinés à partir des diffractogrammes de rayon X sur poudre (utilisation du silicium comme étalon interne) sont donnés dans le tableau CII 1.

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
$Ca_3LiRuO_6$	9,229(2)	10,763(3)	794
$Ca_3NaRuO_6$	9,227(1)	11,169(2)	824
$Sr_3LiRuO_6$	9,634(6)	11,130(1)	895
$Sr_3NaRuO_6$	9,619(1)	11,527(2)	924

**Tableau CII 1 Paramètres de mailles à température ambiante des composés  $A_3A'RuO_6$ .**

On peut noter que le paramètre a n'est que très peu affecté par la substitution du sodium au lithium alors qu'il l'est par le remplacement du calcium par le strontium. En ce qui concerne le paramètre c, sa diminution relative est quasiment identique pour les deux types de composés lorsque l'on remplace le sodium par du lithium (3,66% pour les composés à base de calcium et de 3,44% pour ceux à base de strontium). L'évolution du paramètre c de nos composés et de  $Ba_3NaRuO_6$  (Frenzen S 1996a) en fonction du rayon ionique (Shannon R. D. 1976) du  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  et  $Ba^{2+}$  (coordinance huit) est linéaire (figure CII 1).



**Figure CII 1 Variation du paramètre c en fonction du rayon ionique du cation A pour les composés  $A_3NaRuO_6$  (A = Ca, Sr, Ba).**

Il est à noter que les paramètres cristallins de  $Ca_3NaRuO_6$  sont très proches de ceux annoncés pour " $Ca_4RuO_6$ " ( $a = 9,25\text{\AA}$ ,  $c = 11,17\text{\AA}$ ). De plus, les auteurs indiquent que la synthèse a été réalisée à partir du mélange de Ru,  $Na_2CO_3$  et  $CaCO_3$ . A partir de ces informations, il nous a semblé évident qu'il s'agissait du même composé. De plus, nos diverses tentatives de préparation de " $Ca_4RuO_6$ " n'ont pas abouti.

Les affinements structuraux à partir des diagrammes de diffraction X ont été réalisés par la méthode de Rietveld (Rietveld H. M. 1967) en utilisant le programme Fullproff (Version 3-1, Rodriguez-Carvajal J., juillet 1995), avec comme hypothèse de départ la structure du composé type  $Sr_4PtO_6$  (groupe d'espace  $R\bar{3}c$ ). L'atome de ruthénium ( $Ru^{5+}$ ) remplace le platine ( $Pt^{4+}$ ) dans la position 6b. Le lithium ou le sodium se place en position 6a qui est occupée par le strontium dans  $Sr_4PtO_6$ . Le tableau CII 2 résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement des diagrammes de diffraction X.

<b>Données communes :</b>	
Système cristallin	Trigonal
Groupe d'espace	$R\bar{3}c$ (n°167)
Nombre de motifs par maille	Z = 6
Longueur d'onde $\text{\AA}$	$CuK_{\alpha 1}$ , $CuK_{\alpha 2}$
Température	300K
Pas de comptage	0,02°
Temps de comptage	20s
Type de fonction de profil	Pseudo-Voigt
Fond continu	6 paramètres affinables
<b><u>Ca<sub>3</sub>LiRuO<sub>6</sub> :</u></b>	
Paramètres de maille	$a = 9,229(2)\text{\AA}$ $c = 10,763(3)\text{\AA}$
Masse volumique calculée ( $g\text{ cm}^{-3}$ )	4,08
Masse volumique expérimentale ( $g\text{ cm}^{-3}$ )	4,05(5)
Domaine angulaire	$15 \leq 2\theta / ^\circ \leq 120$
Nombre de paramètres affinés	25
Nombre de réflexions	280
Décalage de zéro	0,085(2)
Paramètres de profil	$\eta = 0,09(2)$ $U = 0,020(2)$ $V = -0,015(2)$ $W = 0,011(2)$
Orientation préférentielle (modèle de March)	$G_1 = 0,984(4)$
Facteurs de confiance	$R_1 = 5,5\%$ $cR_p = 12,5\%$ $cR_{WP} = 16,7\%$
<b><u>Ca<sub>3</sub>NaRuO<sub>6</sub> :</u></b>	
Paramètres de maille	$a = 9,227(1)\text{\AA}$ $c = 11,169(2)\text{\AA}$

Masse volumique calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	4,12
Masse volumique expérimentale ( $g\ cm^{-3}$ )	4,07(5)
Domaine angulaire	$15 \leq 2\theta / ^\circ \leq 120$
Nombre de paramètres affinés	26
Nombre de réflexions	288
Décalage de zéro	0,046(2)
Paramètres de profil	$\eta = 0,62(4)$ $U = 0,030(2)$ $V = -0,018(2)$ $W = 0,012(2)$
Orientation préférentielle (modèle de March)	$G_1 = 0,788(4)$
Facteurs de confiance	$R_1 = 5,3\%$ $cR_p = 9,2\%$ $cR_{wp} = 11,7\%$
<b><u>Sr<sub>3</sub>LiRuO<sub>6</sub> :</u></b>	
Paramètres de maille	$a = 9,634(6)\text{Å}$ $c = 11,130(1)\text{Å}$
Masse volumique calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	5,19
Masse volumique expérimentale ( $g\ cm^{-3}$ )	5,08(5)
Domaine angulaire	$15 \leq 2\theta / ^\circ \leq 120$
Nombre de paramètres affinés	24
Nombre de réflexions	319
Décalage de zéro	0,051(2)
Paramètres de profil	$\eta = 0,58(2)$ $U = 0,044(2)$ $V = -0,006(2)$ $W = 0,006(2)$
Orientation préférentielle (modèle de March)	$G_1 = 0,993(4)$
Facteurs de confiance	$R_1 = 2,7\%$ $cR_p = 9,39\%$ $cR_{wp} = 13,1\%$
<b><u>Sr<sub>3</sub>NaRuO<sub>6</sub> :</u></b>	
Paramètres de maille	$a = 9,619(1)\text{Å}$ $c = 11,527(2)\text{Å}$
Masse volumique calculée ( $g\ cm^{-3}$ )	5,21
Masse volumique expérimentale ( $g\ cm^{-3}$ )	5,11(5)
Domaine angulaire	$15 \leq 2\theta / ^\circ \leq 140$
Nombre de paramètres affinés	25
Nombre de réflexions	417
Décalage de zéro	0,089(2)
Paramètres de profil	$\eta = 0,129(2)$ $U = 0,034(2)$ $V = -0,017(2)$ $W = 0,025(2)$
Orientation préférentielle (modèle de March)	$G_1 = 1,0186(4)$
Facteurs de confiance	$R_1 = 3,2\%$ $cR_p = 11,2\%$ $cR_{wp} = 14,4\%$

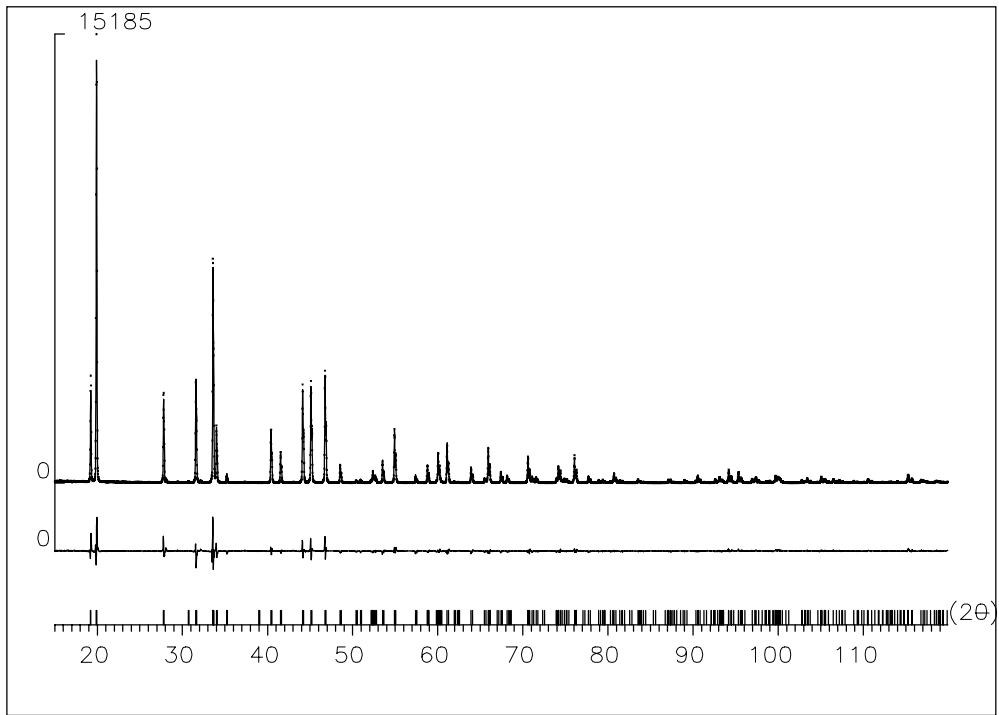
**Tableau CII 2 Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats d'affinement des composés de la série  $A_3A'RuO_6$ .**

Dans le tableau CII 3 sont rassemblés les positions atomiques et les facteurs de déplacements atomiques isotropes.

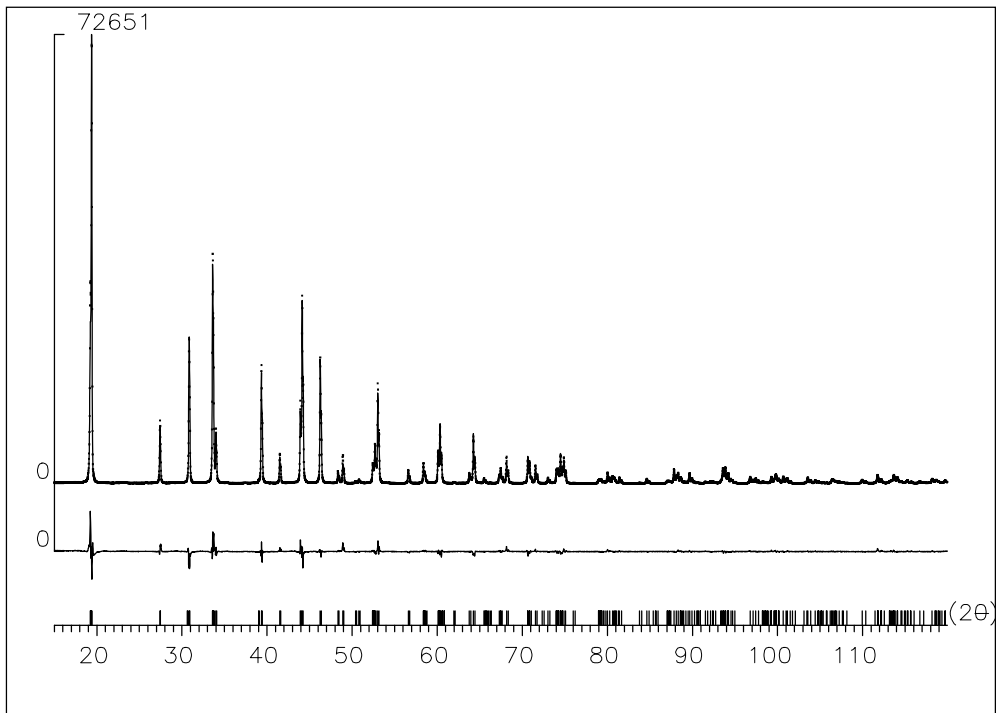
Atomes	Positions	x	y	z	$B(\text{Å}^2)$
Ca	18e	0,3571(3)	0	$\frac{1}{4}$	1,51(8)
Li	6a	0	0	$\frac{1}{4}$	4,2(7)
Ru	6b	0	0	0	1,17(6)
O	36f	0,1824(8)	0,0279(8)	0,1039(6)	1,3(1)
Ca	18e	0,3567(3)	0	$\frac{1}{4}$	0,73(6)
Na	6a	0	0	$\frac{1}{4}$	0,9(1)
Ru	6b	0	0	0	0,51(4)
O	36f	0,1845(6)	0,0289(7)	0,1006(4)	0,5(1)
Sr	18e	0,3585(1)	0	$\frac{1}{4}$	0,49(3)
Li	6a	0	0	$\frac{1}{4}$	0,7(3)
Ru	6b	0	0	0	0,31(4)
O	36f	0,1767(6)	0,0233(6)	0,1055(4)	0,2(1)
Sr	18e	0,3581(1)	0	$\frac{1}{4}$	0,08(4)
Na	6a	0	0	$\frac{1}{4}$	0,05(9)
Ru	6b	0	0	0	0,07(2)
O	36f	0,1765(8)	0,0224(6)	0,1011(4)	0,13(6)

**Tableau CII 3 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes des composés  $A_3A'RuO_6$ .**

Les figures CII 2a, 2b et 3a, 3b représentent les diagrammes de diffraction X calculés, observés et leurs différences. Les principales distances interatomiques sont reportées dans les tableaux CII 4, 5, 6. Les résultats obtenus pour  $Sr_3NaRuO_6$  sont en très bon accord avec ceux publiés par Frenzen S. *et al.* (1995). Les travaux de Claridge J. B. *et al.* (1997) sur monocristal de  $Ca_3NaRuO_6$  confirment pleinement nos résultats.

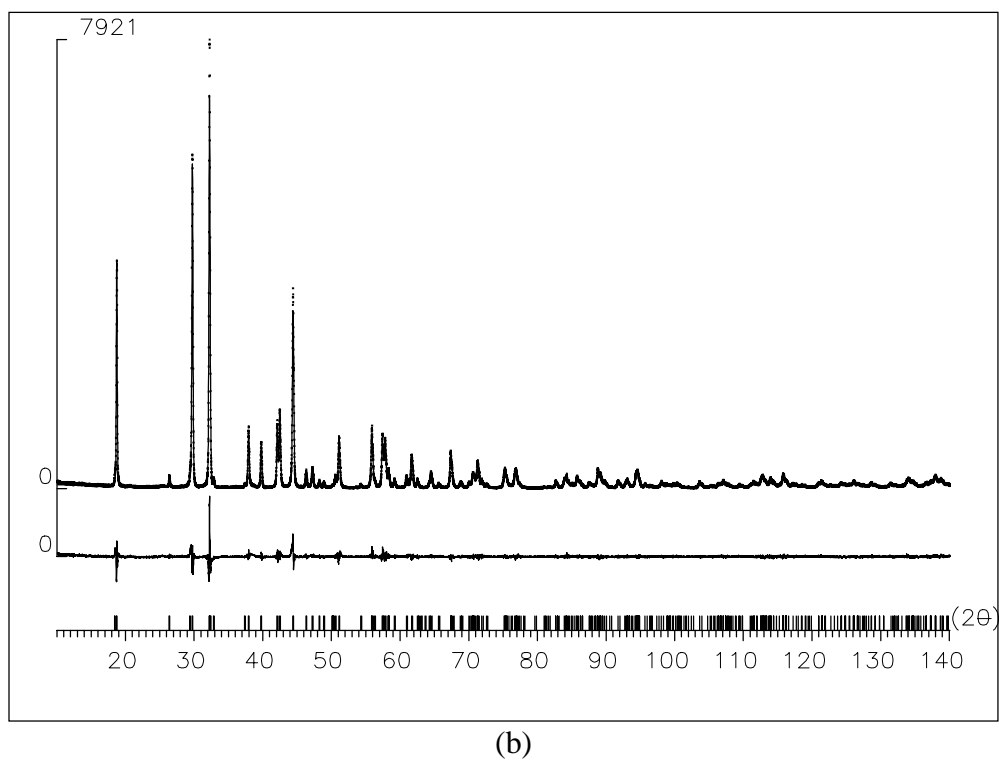
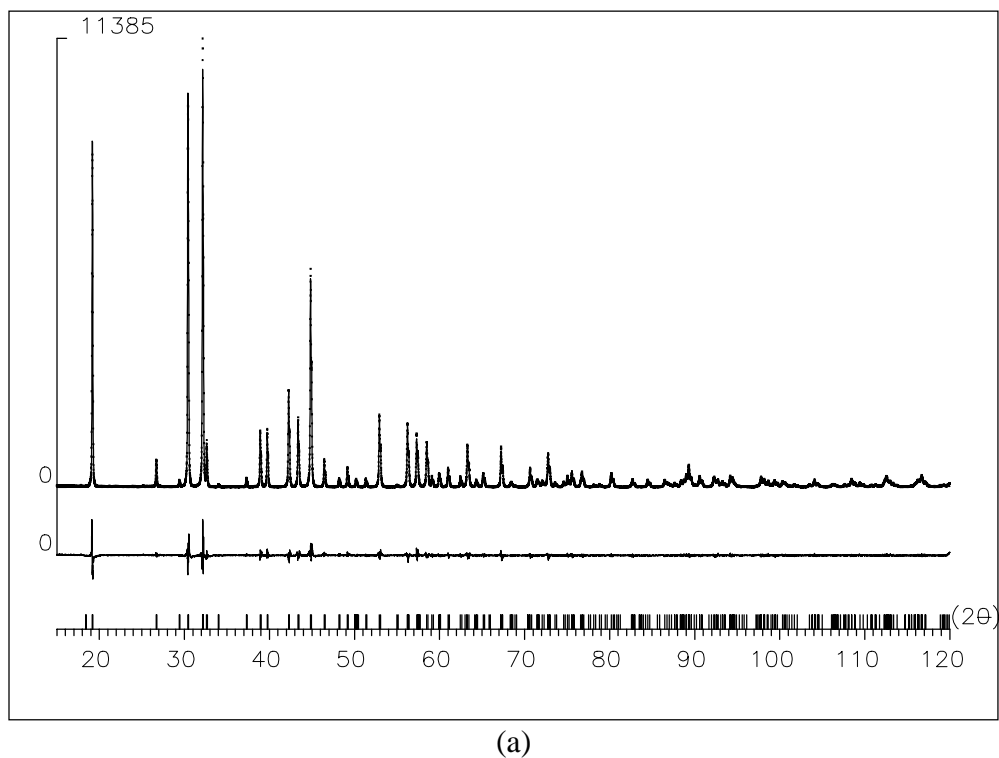


(a)



(b)

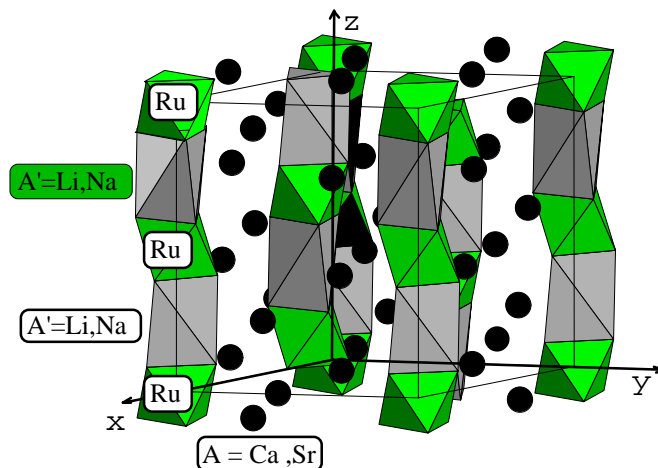
**Figure CII 2** Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences des composés  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$  (a) et  $\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$  (b).



**Figure CII 3** Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences des composés  $Sr_3LiRuO_6$  (a) and  $Sr_3NaRuO_6$  (b).

b) Description de la structure

La structure des composés de la série  $A_3A'RuO_6$  ( $A = Ca, Sr$  ;  $A' = Li, Na$ ) est constituée de chaînes  $(RuA'O_6)$  parallèles à l'axe  $c$ , séparées par les atomes de calcium ou de strontium lesquels assurent l'électroneutralité des charges (figure CII 4).



**Figure CII 4 Représentation de la structure des composés de la série  $A_3A'RuO_6$ .**

Au sein des chaînes, l'octaèdre  $(RuO_6)$  est lié par une face au prisme triangulaire occupé soit par un atome de lithium soit par un atome de sodium. La séquence d'empilement correspond au cas particulier où toutes les couches perpendiculaires à l'axe  $c$  sont de composition  $[A_3A'O_6]$  ( $A = Ca, Sr$  ;  $A' = Li, Na$ ).

#### $\alpha$ ) Environnement des cations A ( $A = Ca, Sr$ )

Il faut se souvenir que l'empilement est de type hexagonal (ABAB) et que les couches  $[A_3A'O_6]$  ( $A' = Li, Na$ ) résultent des couches  $[A_3O_9]$  par le remplacement de trois atomes d'oxygène par un atome  $A'$  avec trois possibilités de substitutions ordonnées. Comme le montre la figure CII 5a, le type d'empilement et la diminution de compacité dans la couche  $[A_3A'O_6]$  impliquent une coordinence plus faible ( $CN = 8$ ) pour les atomes A ( $A = Ca, Sr$ ).



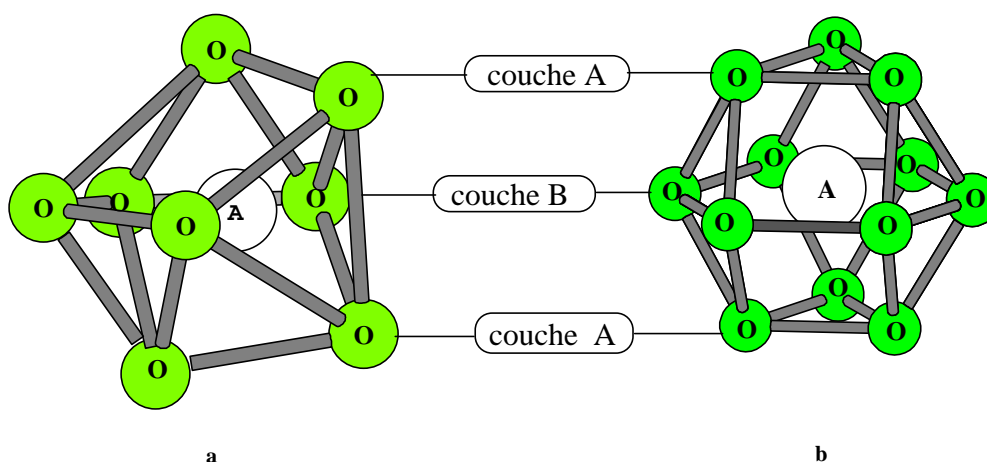


Figure CII 5 Représentation de l'environnement du cation A dans les composés de la série  $A_3A'RuO_6$  (a) et dans la perovskite 2H (b).

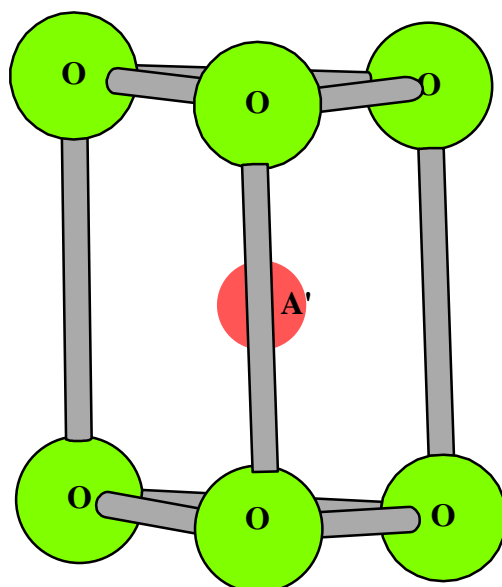
Quatre atomes d'oxygène appartenant à la même couche que l'atome A (couche B) et quatre autres provenant des couches adjacentes, l'une immédiatement supérieure et l'autre inférieure (couche A) forment l'environnement du strontium. Il se déduit de celui du cation A des perovskites hexagonales (CN = 12) (figure CII 5b) en supprimant deux oxygènes voisins dans la couche B et un oxygène dans les couches A immédiatement supérieure et inférieure. La suppression ordonnée des atomes d'oxygène entraîne que les lacunes créées dans les couches A ne se superposent pas. Les distances interatomiques (Tableau CII 4) observées pour Ca-O et Sr-O sont en accord avec celles observées dans la littérature.

$Ca_3LiRuO_6$	$Ca_3NaRuO_6$	$Sr_3LiRuO_6$	$Sr_3NaRuO_6$
Ca-O $2 \times 2,356(8)$	Ca-O $2 \times 2,410(6)$	Sr-O $2 \times 2,469(6)$	Sr-O $2 \times 2,536(6)$
$2 \times 2,456(6)$	$2 \times 2,453(6)$	$2 \times 2,580(4)$	$2 \times 2,604(6)$
$2 \times 2,465(6)$	$2 \times 2,485(6)$	$2 \times 2,610(4)$	$2 \times 2,610(6)$
$2 \times 2,710(6)$	$2 \times 2,716(8)$	$2 \times 2,781(6)$	$2 \times 2,770(8)$

Tableau CII 4 Distances interatomiques A-O (A = Ca, Sr) en Å.

### β) Environnement des cations A' (A' = Li, Na)

Les mécanismes de substitution et le type d'empilement (ABAB) imposent un environnement prismatique au cation A' (page 39) avec six distances A'-O identiques (figure CII 6).



**Figure CII 6 Environnement prismatique du cation A' (A' = Li, Na).**

Les distances interatomiques Na-O (Tableau CII 5) sont en bon accord avec les distances reportées dans la littérature (Carlson V. A. 1992, Wehrum G. 1992, Frenzen S. 1995, Frenzen F. 1996a, Frenzen F. 1996b, Segal N 1996).

$Ca_3LiRuO_6$	Li-O 6 x 2,222(6)
$Ca_3NaRuO_6$	Na-O 6 x 2,302(6)
$Sr_3LiRuO_6$	Li-O 6 x 2,269(6)
$Sr_3NaRuO_6$	Na-O 6 x 2,350(6)

**Tableau CII 5 Distances interatomiques A'-O (A' = Li, Na) en Å.**

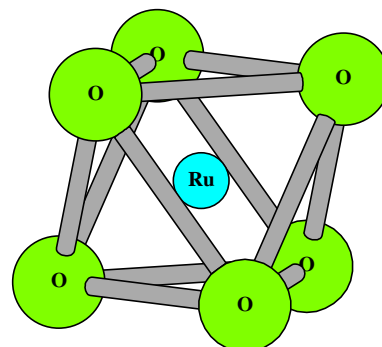
En ce qui concerne les composés au lithium, les distances Li-O de 2,222(6)Å et 2,269(6)Å (Tableau CII 5) sont compatibles avec le site prismatique. Il est à noter une très grande différence avec le composé  $Sr_3LiRuO_6$  où la distance Li-O est de 2,36Å (Segal N. 1996). A notre avis cette dernière est trop longue pour ce type d'ion et ceci pourrait venir du fait que les auteurs n'ont pas affiné les positions des oxygènes. Cet exemple montre, de plus, la difficulté de la localisation précise d'atomes légers comme le lithium par la technique des rayons X sur poudre. Ceci se traduit, dans notre cas, par une grande différence entre les facteurs de déplacements atomiques isotropes entre les phases  $Ca_3LiRuO_6$  et  $Sr_3LiRuO_6$  (respectivement 4,2Å<sup>2</sup> et 0,7Å<sup>2</sup>). Comme il sera montré dans le paragraphe CII 5 sur l'étude par neutron, les distances Li-O observées par les deux techniques sont cependant comparables.

### γ) Environnement des atomes de ruthénium

Les atomes de ruthénium occupent une seule position cristallographique impliquant un seul type d'environnement de type octaédrique (figure CII 7).

$Ca_3LiRuO_6$	Ru-O 6 x 1,928(6)
$Ca_3NaRuO_6$	Ru-O 6 x 1,944(6)
$Sr_3LiRuO_6$	Ru-O 6 x 1,986(6)
$Sr_3NaRuO_6$	Ru-O 6 x 1,983(6)

**Tableau CII 6 Distances interatomiques Ru-O en Å.**



**Figure CII 7 Environnement octaédrique du ruthénium.**

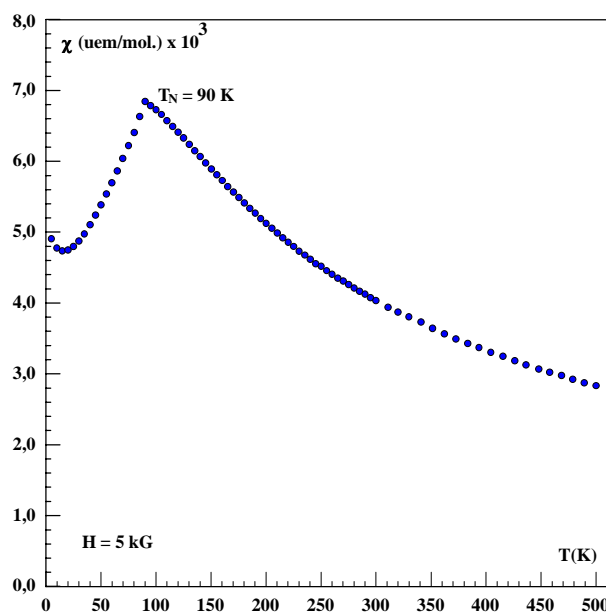
Les distances interatomiques  $Ru^{5+}-O$  (Tableau CII 6) sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature pour des composés analogues (Claridge J. B. 1997, Frenzen S. 1995, Dussarrat C. 1996, Frenzen S. 1996a). Il est à noter qu'à l'heure actuelle, seuls des composés contenant du ruthénium pentavalent ont été mis en évidence dans ce type de structure.

## 4- Propriétés magnétiques

Une de nos préoccupations étant de corrélérer structures et propriétés physiques nous avons entrepris une étude des propriétés magnétiques des composés de cette série. L'idée générale étant que puisque ces composés peuvent être considérés comme monodimensionnels dans la description de leur structure, alors, ils devraient présenter des propriétés de basse dimensionnalité.

### a) $Ca_3NaRuO_6$

Les courbes de susceptibilité magnétique Zéro Field Cooled (ZFC) et Field Cooled (FC) sont superposables sur tout le domaine de température (figure CII 8).



**Figure CII 8** Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $Ca_3NaRuO_6$  à  $H = 5$  kG.

La variation est caractéristique d'un comportement antiferromagnétique présentant un ordre à longue distance. En effet, l'anomalie observée à 90K correspond à une transition paramagnétique-antiferromagnétique à caractère fortement tridimensionnel. Le maximum de  $\chi$  permet de déterminer la température de Néel  $T_N = 90$ K. Au dessus de 90K, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss. On peut déterminer  $\theta_p \approx -171$ K et une constante de Curie de  $1,90$  uem.K.mol<sup>-1</sup> à comparer à la valeur de  $1,88$  uem.K.mol<sup>-1</sup> attendue pour un ion  $Ru^{5+} : 4d^3 (t_{2g}^3)$  en site octaédrique ( $\mu_{eff} (\mu_B) = 3,87$  pour le spin seul) (Tableau CII 7).

	$Ca_3LiRuO_6$	$Ca_3NaRuO_6$	$Sr_3LiRuO_6$	$Sr_3NaRuO_6$
<b>C (uem.K/mol)</b>	2,11(2)	1,90(1)	1,94(1)	1,89(1)
<b><math>\theta_p</math> (K)</b>	-261(2)	-171(2)	-165(2)	-124(2)
<b><math>\mu_{eff} (\mu_B)</math></b>	3,00 at 300 K	3,36 at 500 K	3,14 at 300 K	3,30 at 300 K
<b><math>T_N</math> (K)</b>	120(2)	90(2)	90(2)	70(2)

**Tableau CII 7** Paramètres magnétiques des composés  $A_3A'RuO_6$ .

Comme il est indiqué sur la figure CII 8, la mesure de susceptibilité a été effectuée sous un champ de 5kOe. L'aimantation en fonction du champ a été mesurée (figure CII 9), aucune transition en fonction du champ n'a été décelée. Celle-ci suit une évolution linéaire en fonction du champ.

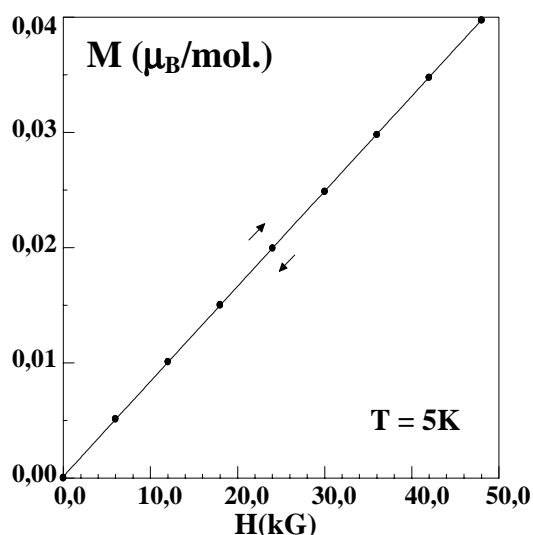


Figure CII 9 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$  à 5 Kelvin.

b)  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$

Les Constantes de Curie sont caractéristiques d'ions  $\text{Ru}^{5+}$  (Tableau CII 7). A l'inverse, les courbes de susceptibilité magnétique ZFC et FC ne se superposent pas (Figure CII 10, 11, 12). La courbe FC met en évidence une faible composante ferromagnétique en dessous de la température d'ordre.

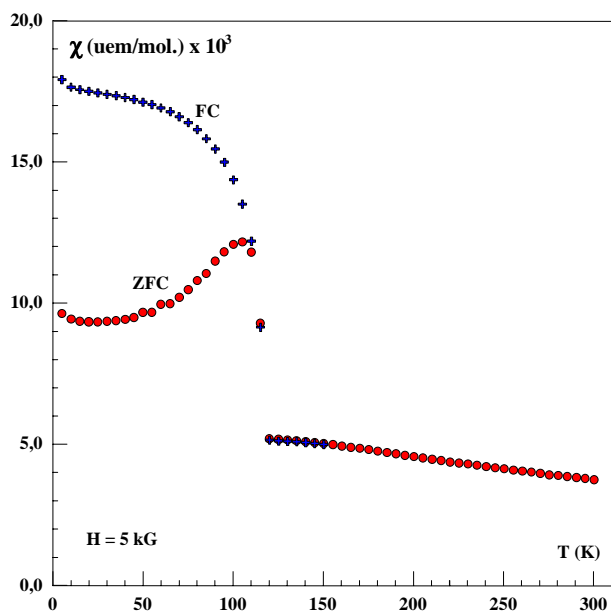


Figure CII 10 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$  à  $H = 5\text{ kG}$ . • Zero-field cooled (ZFC) ; + Field cooled (FC).

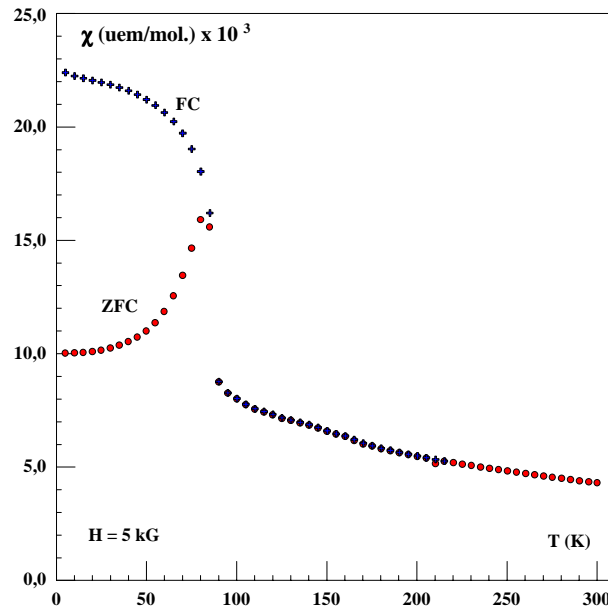


Figure CII 11 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $Sr_3LiRuO_6$  à  $H = 5$  kG. ● Zero-field cooled (ZFC) ; + Field cooled (FC).

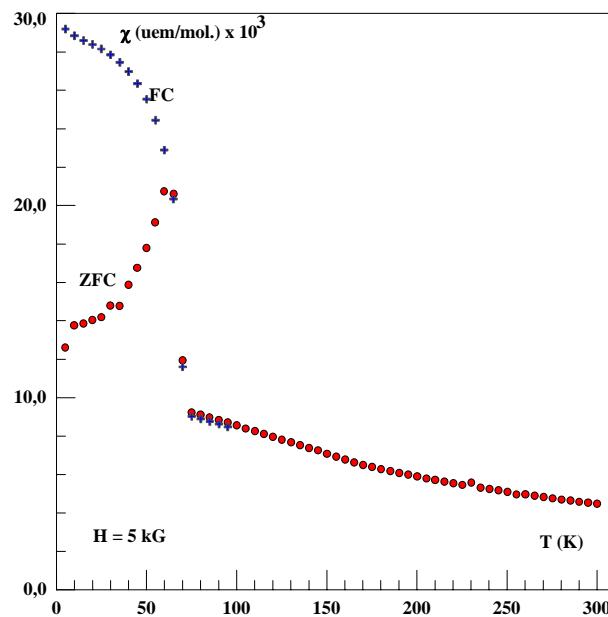


Figure CII 12 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $Sr_3NaRuO_6$  à  $H = 5$  kG. ● Zero-field cooled (ZFC) ; + Field cooled (FC).

La variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué dans les trois cas n'est pas réversible (Figures CII 13, 14, 15). L'observation d'une aimantation rémanente très faible ( $0,01$  à  $0,02 \mu_B$  par mole) conduit à l'hypothèse d'un antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique (ou autrement dit un antiferromagnétique mal compensé ou canté).

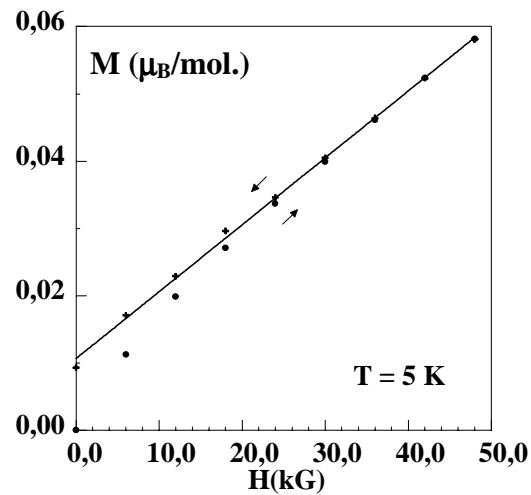


Figure CII 13 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$  à 5 Kelvin.

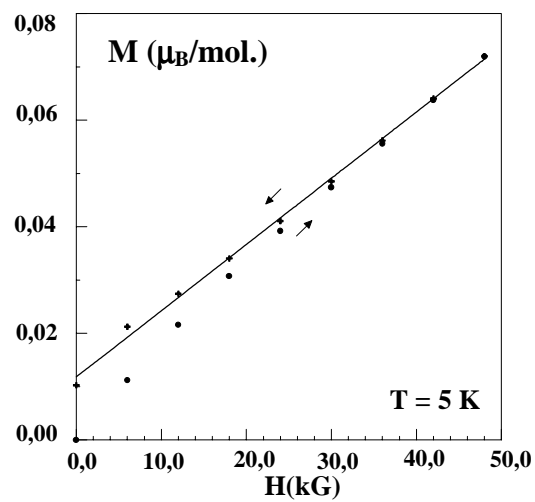


Figure CII 14 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$  à 5 Kelvin.

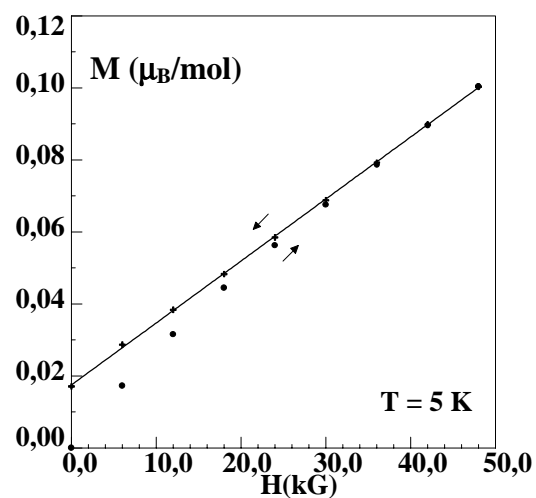
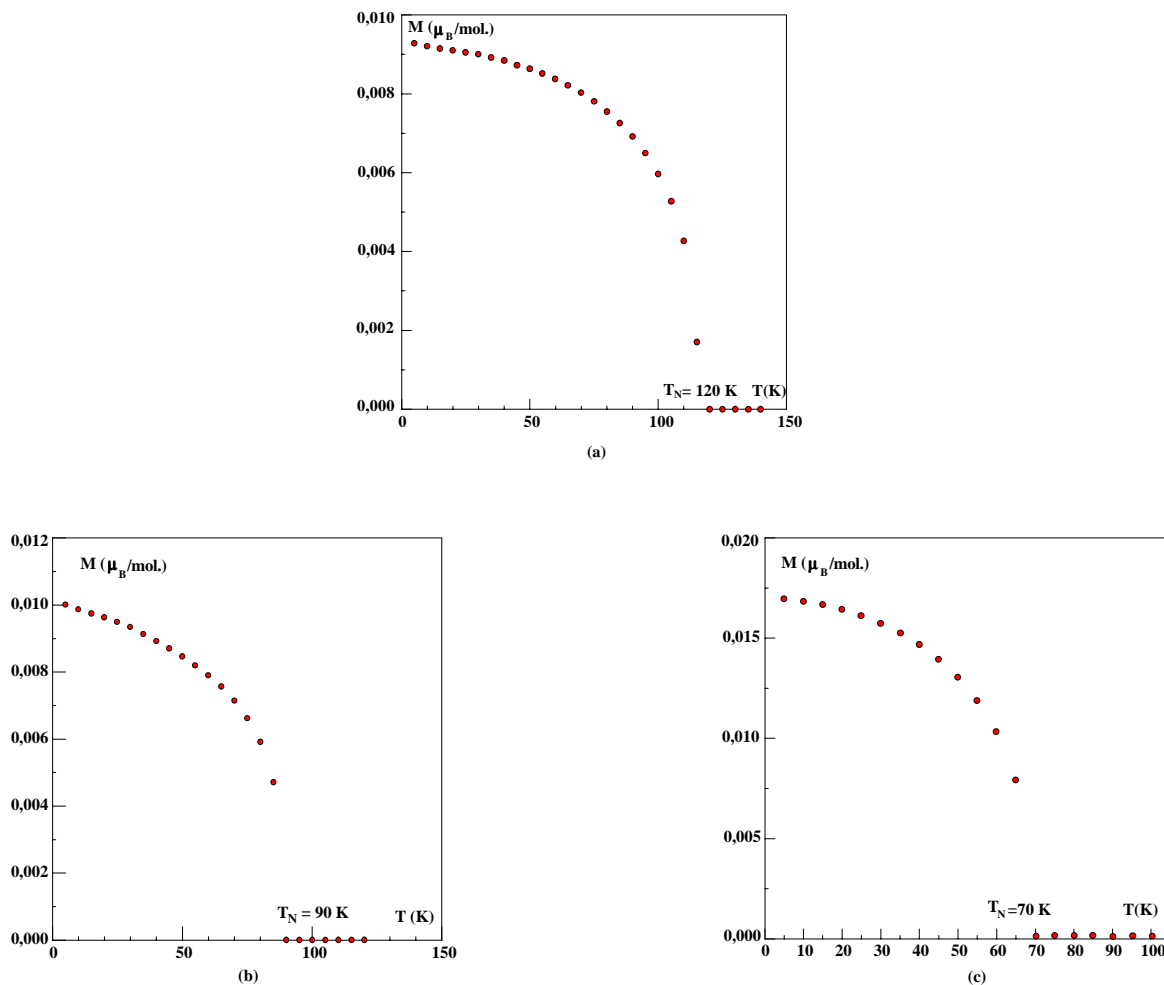


Figure CII 15 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$  à 5 Kelvin.

Il est à noter que l'annulation de l'aimantation rémanente correspond aux maximums observés sur les courbes de susceptibilité ZFC (Figure CII 16a, b, c).



**Figure CII 16** Variation de l'aimantation (FC) rémanente en fonction de la température de  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$  (a),  $\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$  (b) et  $\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$  (c).

Nous avons également envisagé l'hypothèse d'avoir une impureté ferromagnétique dans nos échantillons. A priori, seul  $\text{SrRuO}_3$  présente un comportement ferromagnétique mais avec une température critique de 160K (Longo J. M. 1968). Les premières études sur  $\text{CaRuO}_3$  indiquent un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel proche de 110K (Callaghan A. 1966). Des études ultérieures en spectroscopie Mossbauer et par diffraction neutronique ne mettent en évidence aucun ordre magnétique (Gibbs T. C. 1974). Des travaux beaucoup plus récents sur monocristal montrent que  $\text{CaRuO}_3$  est paramagnétique jusqu'à 1K (Cao G. 1997). Il existe également des phases dans les systèmes Li-Ru-O et Na-Ru-O, cependant, aucune ne semble correspondre. Les études par diffraction X n'ayant pas mis en évidence d'impureté, il nous a semblé que cette dernière hypothèse bien que l'on ne puisse pas l'écarter en totalité, soit peu probable.



## c) Discussion

Si l'on compare nos résultats à ceux de phases homologues, il apparaît nécessaire de faire quelques commentaires. Nguyen T. N. *et al.* ont étudié les propriétés magnétiques des phases  $Sr_3MIRuO_6$  ( $M = Ni, Cu, Zn$ ) et  $Sr_3MPtO_6$  ( $M = Cu, Ni$ ) (1994, 1995, 1996). Le comportement magnétique est interprété sur la base de modèle de chaînes isolées avec des couplages de type Heisenberg.

Pour  $Sr_3ZnIrO_6$  ( $Ir^{4+}$ ,  $S = 1/2$ ) le maximum de la susceptibilité se situe vers 20K ce qui repousserait la température d'ordre tridimensionnelle à une température plus basse. Le paramétrage de la courbe de susceptibilité nécessite la prise en compte de deux types d'interaction ce qui impliquerait une déformation structurale comme le suggèrent les auteurs (Nguyen T. N. 1995). Cependant des travaux ultérieurs de Segal N. *et al.* (1996) sur la même phase montrent clairement qu'il n'en était rien ; la symétrie est toujours rhomboédrique.

Dans le cas des phases au cuivre ( $Sr_3CuIrO_6$  et  $Sr_3CuPtO_6$ ) la structure est déformée, la maille étant de symétrie monoclinique. Le cuivre ( $Cu^{2+}$ ) occupe une des faces du prisme triangulaire et ceci de façon ordonnée ce qui engendre cette déformation structurale (Wilkinson A. P. 1991) L'ion  $Cu^{2+}$  étant un ion Jahn-Teller ( $d^9$ ), il n'est pas surprenant d'observer ce type d'environnement pseudo-plan carré. Comme pour  $Sr_3ZnIrO_6$ , les comportements magnétiques de  $Sr_3CuPtO_6$  et  $Sr_3CuIrO_6$  ont été analysés en termes de chaînes Heisenberg isolées (Nguyen T. N. 1996). Pour  $Sr_3CuPtO_6$  les couplages sont antiferromagnétiques avec  $T_{max} = 40K$  alors que pour  $Sr_3CuIrO_6$  ils seraient de nature ferromagnétiques.

La structure des phases  $A_3A'BO_6$  dans lesquelles B (site octaédrique) est porteur de moment et A' (site prismatique) est un ion diamagnétique est telle que les interactions d'échanges directes ne peuvent être envisagées compte tenu des distances intrachânes. A titre d'exemple les distances Ru-Ru pour la série étudiée est proche de 5,5Å (Tableau C II 8) et comparable à celle observée pour  $Sr_3ZnIrO_6$  ( $d_{Ir-Ir} = 5,60\text{Å}$ ) (Nguyen T. N. 1995). Ces valeurs sont en fait du même ordre de grandeur que la plus courte distance métal-métal interchaînes.

Composés	Distances intrachânes (Å)	Distances interchaînes (Å)	Températures d'ordre (K)
$Ca_3LiRuO_6$	5,382	5,622	120
$Ca_3NaRuO_6$	5,585	5,643	90
$Sr_3LiRuO_6$	5,565	5,864	90
$Sr_3NaRuO_6$	5,763	5,877	70

**Tableau CII 8 Distances Ru-Ru intrachânes et interchaînes.**

Dans le cas de la phase  $Ca_3NaRuO_6$  la distance est de  $5,643\text{\AA}$  (Figure CII 17b). Les mécanismes d'échanges responsables des couplages magnétiques devraient mettre en jeu des phénomènes de super-superéchanges via les ions diamagnétiques comme le montrent les figures CII 17a et CII 17b. Bien que l'importance et la nature des couplages magnétiques dépendent également des angles de liaisons, il apparaît difficile d'expliquer le comportement magnétique de nos composés à partir de la structure uniquement. Ce qui est encore plus surprenant c'est que des modèles monodimensionnels puissent expliquer les propriétés magnétiques de tels systèmes.

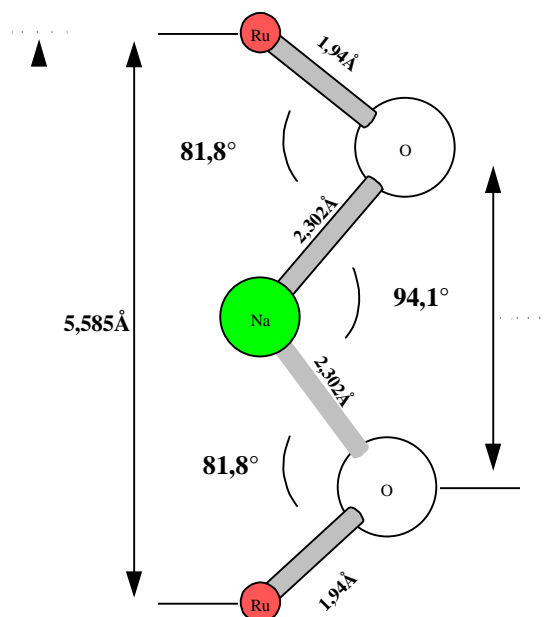


Figure CII 17a Chemin de superéchange ou interactions intrachaînes dans  $Ca_3NaRuO_6$ .

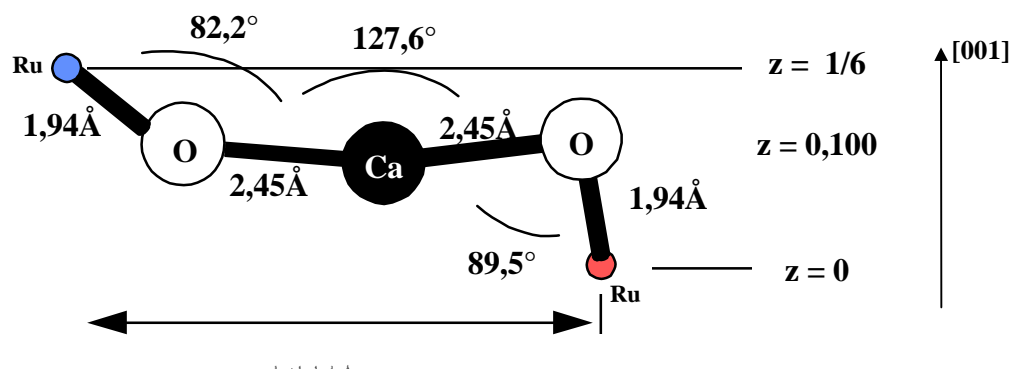


Figure CII 17b Chemin de superéchange ou interactions interchaînes dans  $Ca_3NaRuO_6$ .

La question qui se pose consiste à expliquer pourquoi il est observé des températures d'ordre tridimensionnel si élevées pour la série  $A_3A'RuO_6$  ( $A = Ca, Sr$  ;  $A' = Li, Na$ ) en comparaison des phases homologues à l'iridium.

Afin de confirmer ou d'infirmer notre interprétation sur l'existence de températures de Néel voisines de 100K, des études par diffraction neutronique ont été entreprises sur les composés  $Ca_3LiRuO_6$  et  $Ca_3NaRuO_6$ .

### 5- Etude par diffraction des neutrons

Le diffractomètre haute résolution (ligne H1A) du réacteur à haut flux du Laboratoire National de Brookaven (USA) a été utilisé pour collecter les données de diffraction neutronique sur poudre des composés  $Ca_3LiRuO_6$  et  $Ca_3NaRuO_6$ . Le domaine angulaire en  $2\theta$  est compris entre 10 et 150°, la longueur d'onde utilisée est 1,8857Å et le pas de mesure de 0,05° en  $2\theta$ .

Les structures nucléaires ont été affinées à partir des données (haute température) de diffraction neutronique sur poudre par la méthode de Rietveld pour  $Ca_3LiRuO_6$  ( $T = 200K$ ) et  $Ca_3NaRuO_6$  ( $T = 150K$ ) (Figures CII 18 et 19).

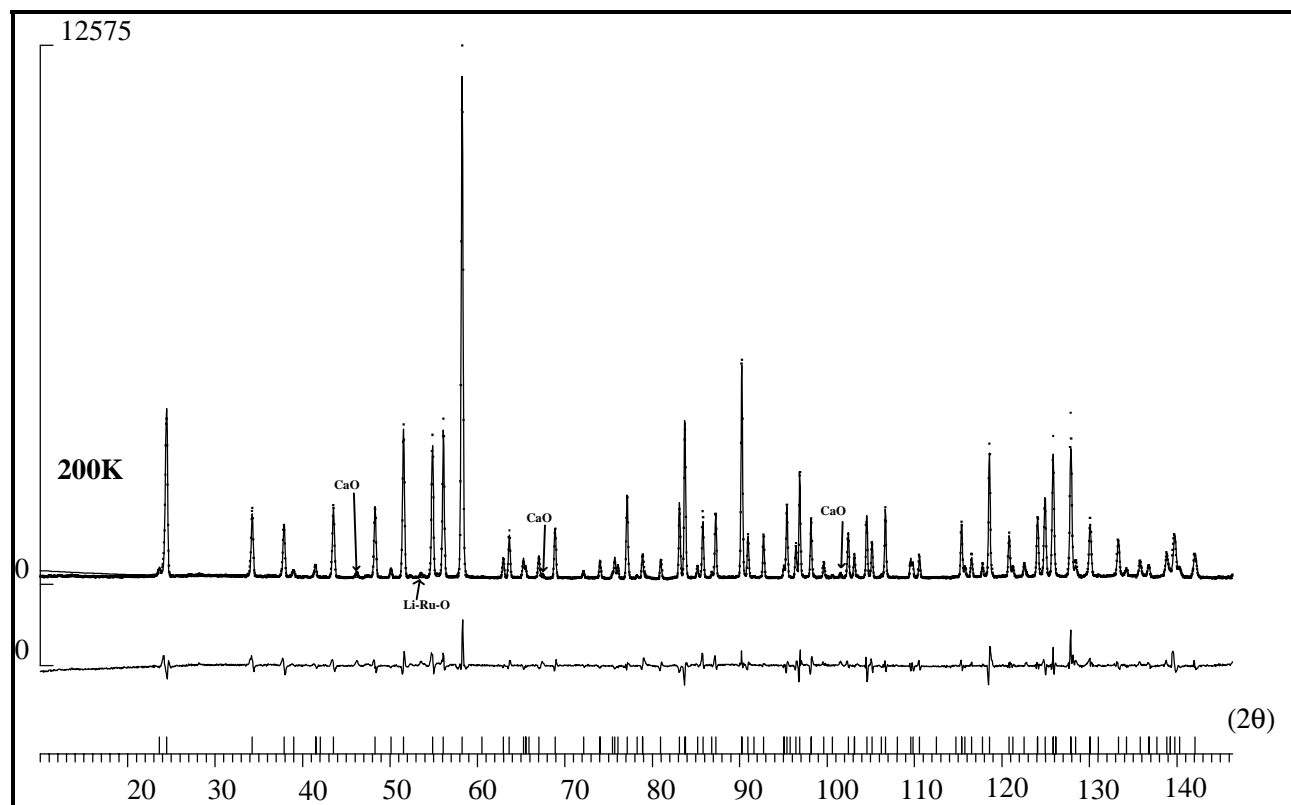
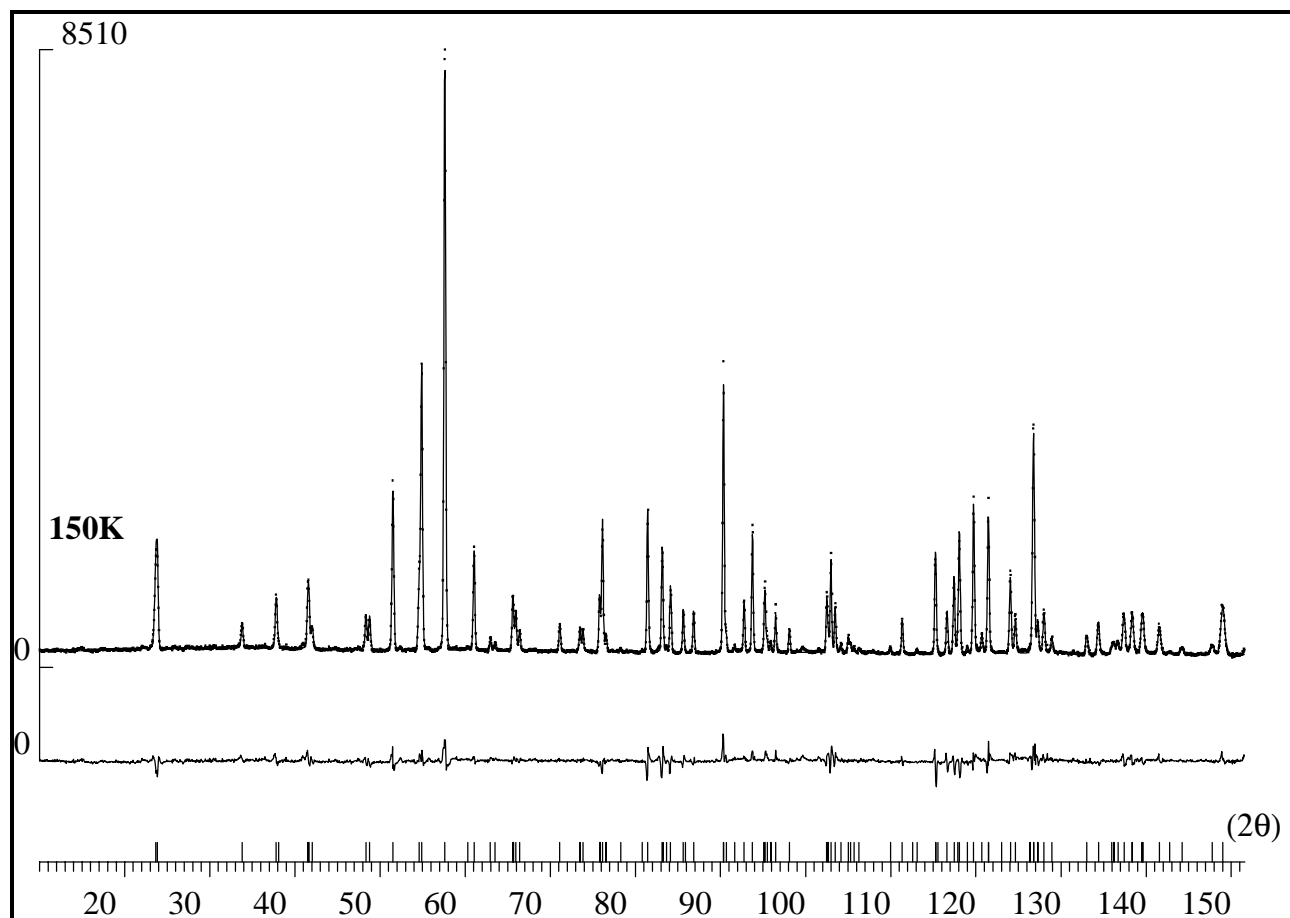


Figure CII 18 Diffractogrammes sur poudre, l'un observé (pointillé) et l'autre calculé (trait plein) et leurs différences de  $Ca_3LiRuO_6$ .



**Figure CII 19** Diffractogrammes sur poudre, l'un observé (pointillé) et l'autre calculé (trait plein) et leurs différences de  $Ca_3NaRuO_6$ .

Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par rayons X (Tableau CII 9 et CII 10). Il est à noter que la valeur élevée du facteur de déplacement atomique isotrope du lithium observée par diffraction X prend, dans ce cas, une valeur nettement plus significative (Tableau CI 3). Ces résultats permettent de conclure que le lithium occupe bien le centre du prisme trigonal. Le diffractogramme de  $Ca_3LiRuO_6$  révèle l'existence de pics de faible intensité non indexés dans la maille élémentaire (Figure CII 18). Ils correspondent en fait à du CaO sous forme d'impureté à l'exception du pic situé à  $2\theta = 54^\circ$  que l'on peut attribuer à une phase non identifiée du système Li-Ru-O.

$Ca_3LiRuO_6$	$Ca_3NaRuO_6$
$a = 9,218(3)$	$a = 9,210(3)$
$c = 10,729(4)$	$c = 11,139(3)$
Li-O $2,207(6)\text{\AA}$	Na-O $2,621(2)\text{\AA}$
Ru-O $1,951(6)\text{\AA}$	Ru-O $1,962(4)$

**Tableau CII 9** Paramètres de maille et principales distances interatomiques

## obtenues par diffraction neutronique.

Atome	Position	x	y	z	B(Å <sup>2</sup> )	Facteur de confiance
Ca	18e	0,3565(6)	0	¼	0,7(1)	R <sub>I</sub> = 5,8%
Li	6a	0	0	¼	2,6(3)	cR <sub>p</sub> = 14,3%
Ru	6b	0	0	0	0,4(1)	cR <sub>wp</sub> = 16,4%
O	36f	0,1835(6)	0,0270(6)	0,1066(6)	0,8(4)	
Ca	18e	0,3558(6)	0	¼	0,5(1)	R <sub>I</sub> = 7,2%
Na	6a	0	0	¼	0,2(1)	cR <sub>p</sub> = 14,1%
Ru	6b	0	0	0	0,6(1)	cR <sub>wp</sub> = 14,2%
O	36f	0,1883(6)	0,0301(6)	0,1002(4)	0,6(1)	

**Tableau CII 10 Positions atomiques, facteurs de déplacements atomiques isotropes et facteurs de confiance des composés  $A_3A'RuO_6$  obtenus par diffraction neutronique.**

Les diffractogrammes obtenus à basse température T = 80K pour  $Ca_3LiRuO_6$  et 20K pour  $Ca_3NaRuO_6$  montrent clairement l'existence de pics magnétiques (Figures CII 20a et 20b). Ils peuvent être indexés dans la maille nucléaire et correspondent aux réflexions (101), (021) et (303) (encarts des figures CII20 et 20b). L'existence de la réflexion (003) implique que les moments magnétiques ne sont pas parallèles à l'axe  $\frac{7}{c}$  c'est à dire selon l'axe des chaînes ( $A'RuO_6$ ) ( $A' = Li, Na$ ). De plus l'existence des réflexions magnétiques (101) et (003) nécessite la perte du plan de glissement selon l'axe  $\frac{7}{c}$  ce qui a pour corollaire l'existence de deux sites magnétiques indépendants pour les atomes de ruthénium (groupe d'espace possible  $R\bar{3}$ ) en accord avec une structure antiferromagnétique.

Compte tenu de la faible intensité des pics magnétiques, il était illusoire d'entreprendre des affinements afin de déterminer la ou les structures magnétiques. Bien que les études en température soient très partielles\*, nous pouvons conclure sur l'exemple de  $Ca_3LiRuO_6$  que la température d'ordre magnétique tridimensionnel est supérieure à 80K et donc en accord avec les résultats de susceptibilité magnétique.

\* Les expériences de diffraction neutronique nous ont été proposées à titre gracieux par A. W. Sleight lors de son séjour à l'Institut en 1996 ce qui explique que cette étude soit partielle.

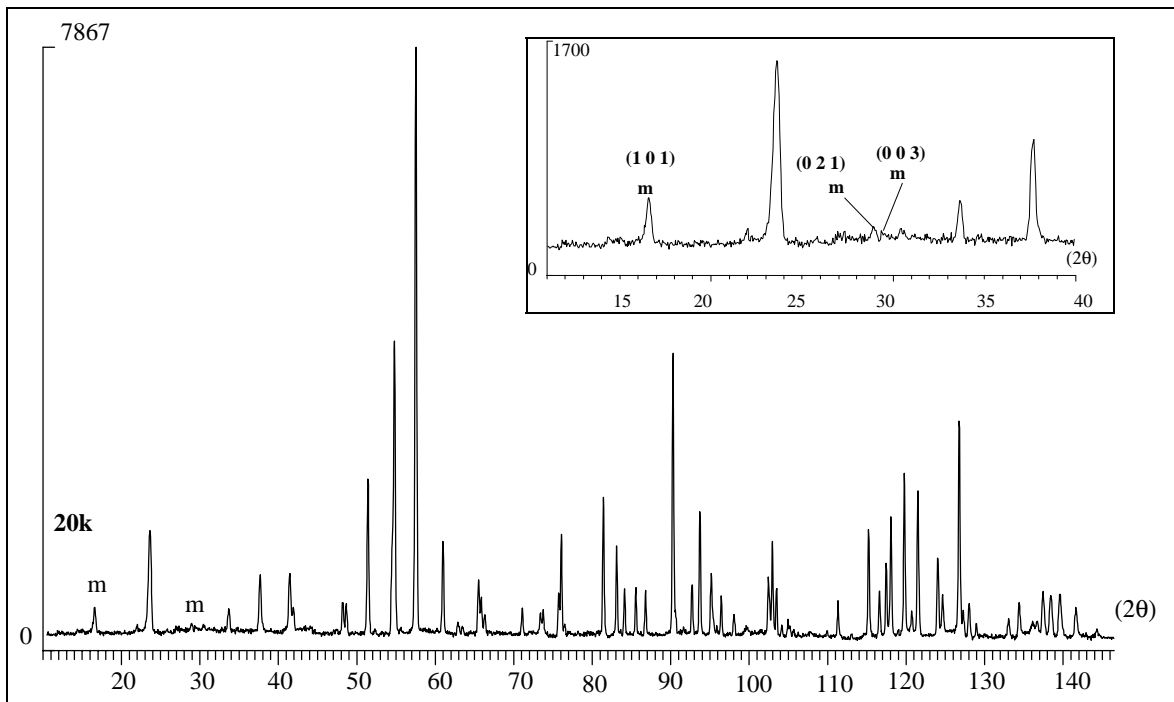
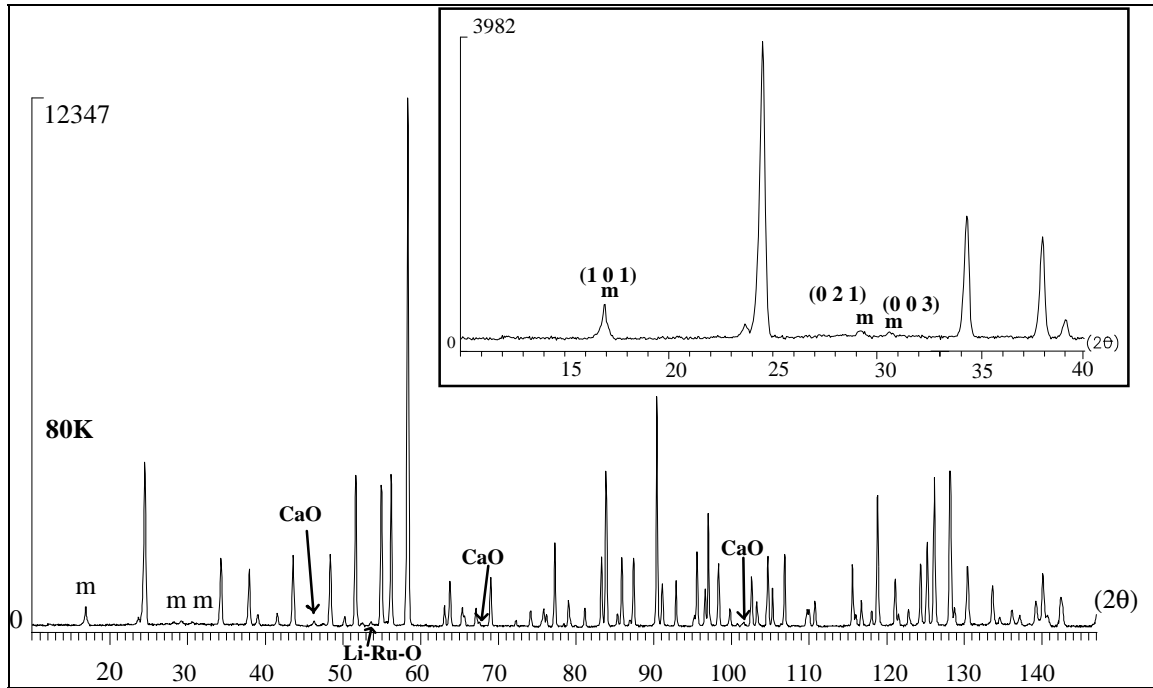


Figure CII 20a et b Enregistrements à basse température de  $Ca_3LiRuO_6$  ( $T = 80K$ ) et de  $Ca_3NaRuO_6$  ( $T = 20K$ ). Les pics magnétiques sont identifiés par m.

## 6- Conclusion

Ce travail a permis de synthétiser et caractériser sur le plan structural, une nouvelle série de composés  $A_3A'RuO_6$  ( $A = Ca, Sr$  ;  $A' = Li, Na$ ). La structure de ces composés est isotype de  $Sr_4PtO_6$  (Randall J.J. 1959). Elle est constituée de chaînes  $[RuA'O_6]$  parallèles à l'axe  $c$  séparées par les atomes de calcium ou de strontium. Au sein des chaînes, chaque octaèdre ( $RuO_6$ ) est lié par une face à un prisme triangulaire occupé soit par un atome de lithium ou de sodium.

L'étude des propriétés magnétiques montre que ces composés présentent un ordre magnétique tridimensionnel avec des températures de Néel élevées comparées à celles de phases homologues (comprises entre 70K et 120K). On peut noter une corrélation directe entre les valeurs des températures de Néel et les distances interchaînes (Tableau CII 8) . Plus cette distance est courte, plus est élevée la température de Néel. Il a été montré que si les composés  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Sr_3LiRuO_6$  et  $Sr_3NaRuO_6$  présentent des composantes ferromagnétiques, les couplages magnétiques prépondérants sont cependant de nature antiferromagnétiques.

Les études par diffraction neutronique confirment les résultats obtenus par rayons X. A travers l'exemple de  $Ca_3LiRuO_6$  il a été montré que le maximum de susceptibilité observé correspond à la température de Néel ce qui laisse présager que l'interprétation du comportement magnétique de ce type de phases en terme de systèmes monodimensionnels soit sujette à discussion. Par ailleurs, il est à noter que les pics magnétiques observés dans notre cas sont de très faible intensité bien que les spins aient pour valeur  $S = 3/2$  ( $Ru^{5+} 4d^3$ ). On peut donc penser que pour des spins  $S = 1/2$  comme l'iridium tétravalent (si l'on ne tient pas compte du couplage spin-orbite) ces contributions soient plus faibles, ce qui expliquerait l'observation faite par Nguyen T. N. *et al.* pour  $Sr_3ZnIrO_6$  (1995). De plus le cas de l'iridium n'est pas très favorable à ce type d'étude compte tenu de la très forte section efficace d'absorption du métal ( $\sigma_a = 425.10^{-24} \text{ cm}^2$ ) alors que pour le ruthénium  $\sigma_a = 2,56.10^{-24} \text{ cm}^2$

## REFERENCES

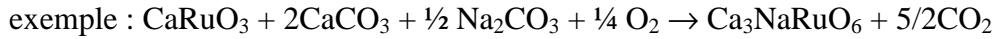
- CALLAGHAN A., MOELLER C. W. et WARD R., *Inorg. Chem.*, **5**, 1572, 1966.
- CARLSON V. A. et STACY A. M., *J. Solid State Chem*, **96**, 332, 1992.
- CLARIDGE J. B., LEYLAND R. C., ADAMS R. D. et ZUR LOYE H. C., MÜLLER-  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 1131, 1997.
- DUSSARRAT C., *Thèse*, Université de Bordeaux, 1996.
- FRENZEN S. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch*, **50b**, 581, 1995.
- FRENZEN S. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch*, **51b**, 225, 1996b.
- FRENZEN S. et MÜLLER-BUSCHBAUM Hk., *Z. Naturforsch*, **51b**, 1204, 1996b.
- KOMER W. D. et MACHIN D. J., *J. Less. Common Met.*, **61**, 91, 1976
- LONGO J. M., RACCAH P. M. et GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.*, **39**, 1327, 1968.
- NGUYEN T. N., GIAQUINTA et ZUR LOYE H. C., *Am. Chem. Soc.*, **6**, 1642, 1994.
- NGUYEN T. N., GIAQUINTA et ZUR LOYE H. C., *J. Solid State Chem*, **117**, 300,  
1995.
- NGUYEN T. N., GIAQUINTA et ZUR LOYE H. C., *Science*, **271**, 489, 1996.
- RANDALL J. J. Jr et KATZ L., *Acta Cryst.*, **12**, 519, 1959.
- RIETVELD H. M., *Acta Cryst.*, **22**, 151, 1967.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J., FULLPROF, LLB Saclay, France, 1995.
- SEGAL N., VENTE J. F., BUSH T. S. et BATTLE P. D., *J. Mater Chem.*, **6**, 395, 1996.
- SHANNON R. D., *Acta Cryst.*, **A32**, 751, 1976.
- WEHRUM G. et HOPPE R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **617**, 45, 1992.
- WILKINSON A. P., CHEETHAM A. K., KUNMAN W. et KUICK Å, *Eur. J. Solid State  
Chem.*, **28**, 453, 1991.



## Fiche Résumée

**Objectif :** Synthèse et caractérisation de nouveaux oxydes correspondant au membre  $n = \infty$  de la série  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ .

**Synthèse :**  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Ca_3NaRuO_6$ ,  $Sr_3LiRuO_6$ ,  $Sr_3NaRuO_6$ .  
réaction à l'état solide à  $950^\circ C$  sous oxygène.



**Caractérisation :** Diffraction des Rayons X (XRD) et des neutrons (PND) (méthode des poudres). Mesures magnétiques.

- Affinement de la structure sur poudre par la méthode de Rietveld :

XRD :  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Ca_3NaRuO_6$ ,  $Sr_3LiRuO_6$ ,  $Sr_3NaRuO_6$ .

PND (haute température) :  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Ca_3NaRuO_6$ .

- Mise en évidence à basse température d'un ordre antiferromagnétique à longue distance :

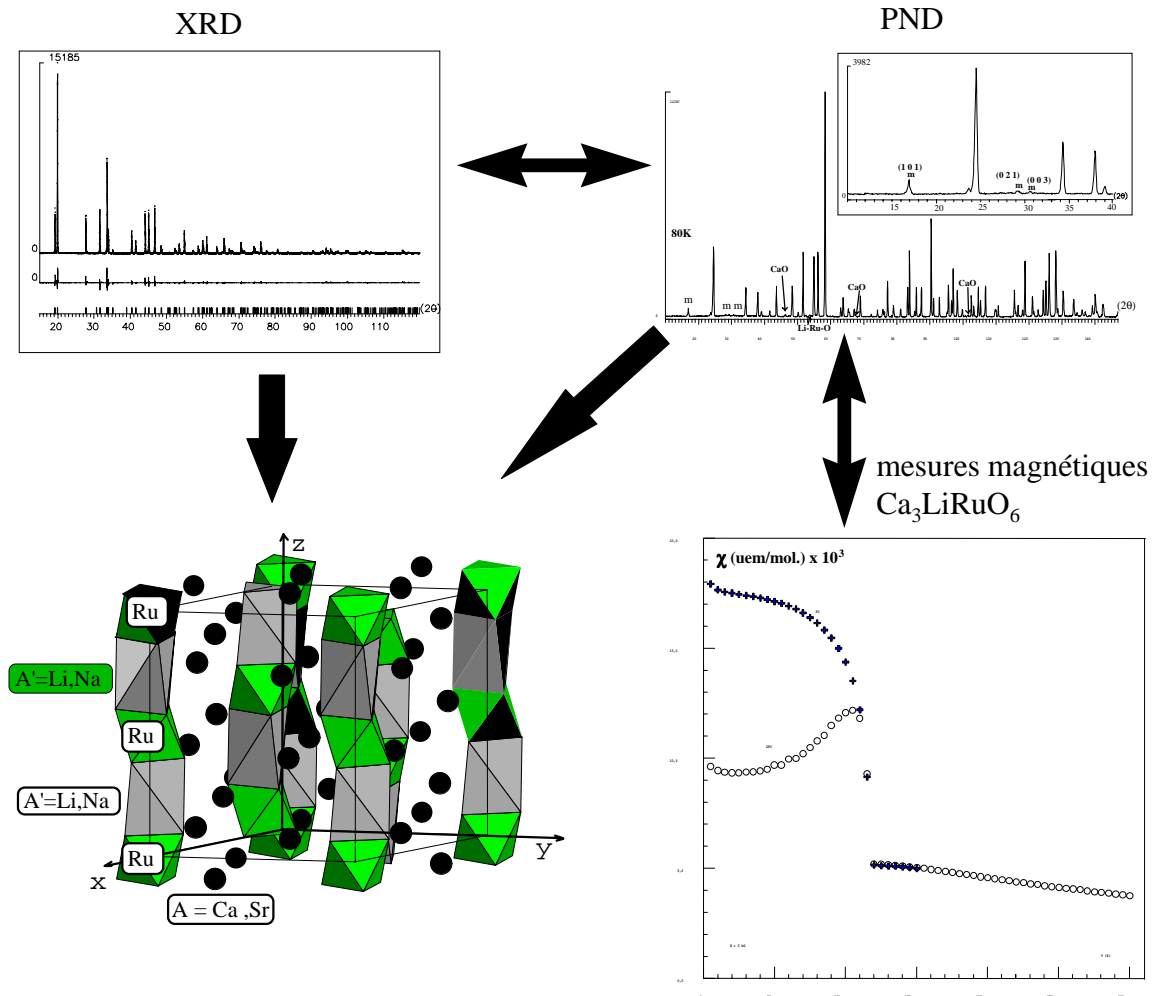
PND :  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Ca_3NaRuO_6$ .

- Propriétés magnétiques.

Caractéristiques d'ions  $Ru^{5+} t_{2g}^3$

Antiferromagnétique :  $Ca_3NaRuO_6$

Antiferromagnétique mal compensé :  $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Sr_3LiRuO_6$ ,  $Sr_3NaRuO_6$





A01394

d	4.58	2.66	1.73	1.458	4.58	Formula	Ca <sub>3</sub> NaRuO <sub>6</sub>	h	k	l
I/I	100	45	40	100		Name	Calcium Sodium Ruthenium Oxide			
Rad.	Lambda	Filter	Mono.	X		Crystal Sys.	Rhombohedral			
CuKa	1.54178	Graph				Space Group	R-3c			
						S. G. #	167			
Intensities	X	d values	a	9.2273	b	11.1693				
Diffraction	X	Diff.	A	(0.0011)	B	(0.0016)				
Densitom.	—	Guinier								
Visual	—	Debye	A	C	1.21046					
Calc.	—	Calc.								
d value std.	—	Cut off	I/I cor.	D calc.	D exp.	mp				
Internal	X		Z	D exp.	Dia.					
External	—									
Reference (Powder Data)										
Grasset, F., Inst. de Chemie de la Matiere Condensee de Bordeaux, Pe										
ssac Cedex, France., Private Communication (1997)										
Reference (Unit Cell)										
Daffriet, J., Grasset, F., Battelle, P., Mater. Res. Bull., 32, 139 (1										
977)										
Preparation & Chemistry										
Prepared by corresponding \Ca Ru O3\, \Ca C O3\ and \Na2 C O3\,										
heated in a gold crucible at 550 C for 24 hours, at 800 C for 24										
hours and at 950 C for 2 weeks under a flow of oxygen.										
Additional Comments										
F(GO)= 27.0(0.0265, 42)										
Si used as internal standard.										
PSC: NR 22.00										

WRITE  
PROCESS PROMPTLY

Fiche JCPDS ICDD de Ca<sub>3</sub>NaRuO<sub>6</sub> (à paraître dans Powder Diffraction)

A01393

d	2.78	2.94	4.63	4.63	4.63	97	97	97	97	Formula	Sr <sub>3</sub> LiRuO <sub>6</sub>	h	k	l	d	A	I/I <sub>0</sub>	h	k	l	
I/I <sub>1</sub>	100	99	97	97	97	97	97	97	97	Strontium Lithium Ruthenium Oxide					1.1656	21	21	0	7	8	1
Rad.										Name					1.1455						
CuKa										Crystal Sys.	Rhombohedral				1.1259						
										Space Group	R-3c				1.1128						
										S.G. #	167				1.1056						
										a	9.6345				1.0997						
										b	5.111299				1.0959						
										c	5.111299										
										A	1.15521										
										I/I cor.	5.199										
										D calc.											
										D exp.											
										Z	6										
										Internal	X										
										External											
										Reference (Powder Data) Grasset, F., Inst. de Chemie de la Matiere Condensee de Bordeaux, Pe ssac Cedex, France., Private Communication (1997)											
										Reference (Unit Cell) Darrrier, J., Grasset, F., Battler, P., Mater. Res. Bull., 32, 139 (1 997)											
										Preparation & Chemistry Prepared by corresponding \Sr Ru O3\, \Sr C O3\ and \Li2 C O3\ heated in a gold crucible at 550 C for 24 hours, at 800 C for 24 hours and at 950 C for 2 weeks under a flow of oxygen.											
										Additional Comments F(30) = 53.5(C.0144.39) Si used as internal standard. PSC: NR 22.00											
										4.628	97	8	0	1	2	2	2	2	2	2	2
										3.335	3	3	1	0	2	3	3	3	3	3	3
										3.031	99	99	1	1	1	1	1	1	1	1	1
										2.938	100	100	3	0	0	3	3	3	3	3	3
										2.779											
										2.743	10	10	1	2	2	2	2	2	2	2	2
										2.640	12	12	1	0	4	4	4	4	4	4	4
										2.407	13	13	2	0	2	2	2	2	2	2	2
										2.314	15	15	1	3	1	1	1	1	1	1	1
										2.265											
										2.136	18	18	3	1	4	4	4	4	4	4	4
										2.086	17	17	2	2	2	2	2	2	2	2	2
										2.020	50	50	2	2	2	2	2	2	2	2	2
										1.953	9	9	0	3	2	2	2	2	2	2	2
										1.887											
										1.855	6	6	0	0	6	6	6	6	6	6	6
										1.8194	2	2	1	1	3	3	3	3	3	3	3
										1.7794	17	17	1	4	1	1	1	1	1	1	1
										1.7302	21	21	4	1	6	6	6	6	6	6	6
										1.6348											
										1.6045	13	13	3	2	4	4	4	4	4	4	4
										1.5768	19	19	2	4	1	1	1	1	1	1	1
										1.5609	3	3	2	4	6	6	6	6	6	6	6
										1.5429	5	5	4	2	2	2	2	2	2	2	2
										1.5168											
										1.4847	3	3	5	1	6	6	6	6	6	6	6
										1.4693	10	10	2	2	2	2	2	2	2	2	2
										1.4470	2	2	1	5	4	4	4	4	4	4	4
										1.4309	4	4	0	6	0	0	0	0	0	0	0
										1.3905	9	9	6	0	0	0	0	0	0	0	0
										1.3317	4	4	3	4	2	2	2	2	2	2	2
										1.3195	3	3	2	1	3	3	3	3	3	3	3
										1.3103	10	10	1	3	7	7	7	7	7	7	7
										1.2996	10	10	1	4	6	6	6	6	6	6	6
										1.2733											
										1.2640	3	3	4	1	3	3	3	3	3	3	3
										1.2571	4	4	5	5	4	4	4	4	4	4	4
										1.2423	5	5	1	5	4	4	4	4	4	4	4
										1.2264	1	1	4	3	4	4	4	4	4	4	4
										1.1982	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

WRITE  
PROCESS PROMPTLY

Fiche JCPDS ICDD de Sr<sub>3</sub>LiRuO<sub>6</sub> (à paraître dans Powder Diffraction)



### III - LE SYSTEME Ba-Pt-O

Dans le chapitre précédent le modèle structural mis en place a été le point de départ de l'étude et a permis la conception de nouveaux composés. Dans celui qui va suivre, l'existence du modèle va permettre une clarification de travaux antérieurs, tout en insistant sur les limites de ce type de raisonnement. En effet, si la mise en place d'une systématique structurale permet d'imaginer de nouveaux composés, il arrive qu'elle soit trop schématique pour rendre compte de la réalité structurale. Il n'en reste pas moins qu'elle s'avère primordiale à toutes études fines.

#### 1- Introduction

Une description détaillée des oxydes binaires et ternaires à base de platine a été publiée par Schwartz et Prewitt (Schwartz K. B. 1984). Ces auteurs ont regroupé les oxydes de platine selon leur état de valence (divalent ou tétravalent) et leur environnement (plan carré ou octaédrique). Les oxydes contenant le platine à l'état divalent ont été beaucoup étudiés pour leurs propriétés électroniques (Schwartz K. B. 1984). Leurs structures présentent des plans carrés ( $\text{PtO}_4$ ) empilés selon une, deux voire trois directions cristallographiques. Compte tenu des courtes distances entre les cations  $\text{Pt}^{2+}$ , ces composés sont généralement de bons conducteurs métalliques (Waser J. 1952, Cahen D. 1974a et b, Boivin C. 1976). Les phases du platine tétravalent ont pour unité de base structurale l'octaèdre ( $\text{PtO}_6$ ). Ces derniers ont été regroupés selon leur type d'empilement qui peut-être soit des octaèdres isolés, soit liés entre eux par une face, une arête ou un sommet (Schwartz K. B. 1984).

La grande réactivité du platine avec les alcalins et alcalino-terreux est connue depuis bien longtemps (Rousseau M. G. 1889). Plusieurs composés ternaires à base de platine ont été simplement synthétisés par attaque chimique du creuset de platine utilisé durant la synthèse. Cependant la caractérisation des différentes phases de ce système n'a été réalisée que beaucoup plus récemment, ceci étant due notamment à l'intérêt porté à leurs propriétés catalytiques.

Nous nous sommes intéressés au système Ba-Pt-O du fait :

\* de la caractérisation incomplète de certains composés de ce système.

\* Des caractéristiques structurales de certains d'entre eux qui les rapprochent de la famille  $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{9+6n}$  (paramètres, empilement de couches, ...).

\* et de l'intérêt porté à leurs propriétés catalytiques.

## 2- Travaux antérieurs sur le système Ba-Pt-O

Les recherches bibliographiques montrent que le système Ba-Pt-O est relativement mal connu. Le tableau CIII 1 regroupe à notre connaissance les composés mis en évidence jusqu'à présent.

<b>BaPtO<sub>3</sub></b>	Hexagonal	
	a = 5,64Å	
	c = 27,44Å	Gallager P.K. 1977
	a = 5,645Å	
	c = 11,04Å	Chamberland B. L. 1979
	a = 9,78Å	
	c = 14,60Å	Chamberland B. L. 1990
<b>BaPt(OH)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O</b>	P2 <sub>1</sub> /m	
	a = 6,284Å	
	b = 6,246Å	
	c = 8,574Å	
	β = 108,19°	Chamberland B. L. 1990
<b>Ba<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>O<sub>9</sub></b>	C2	
	a = 17,46Å	
	b = 10,08Å	
	c = 8,55Å	Vacinova J. 1995a
<b>Ba<sub>3</sub>Pt<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	P6̄2c	
	a = 10,11Å	
	c = 8,64Å	Haraden P. S. 1977
<b>Ba<sub>2</sub>PtO<sub>4</sub></b>	Orthorhombique	
	a = 17,62Å	
	b = 10,17Å	
	c = 8,85Å	Schneider S. J. 1969
<b>Ba<sub>4</sub>PtO<sub>6</sub></b>	Hexagonal	
	a = 10,064Å	
	c = 12,663Å	Schneider S. J. 1969
	—	
	R3c	
	a = 10,21Å	
	c = 12,62Å	Wilkinson A. P. 1989

**Tableau C III 1 Bibliographie du système Ba-Pt-O.**

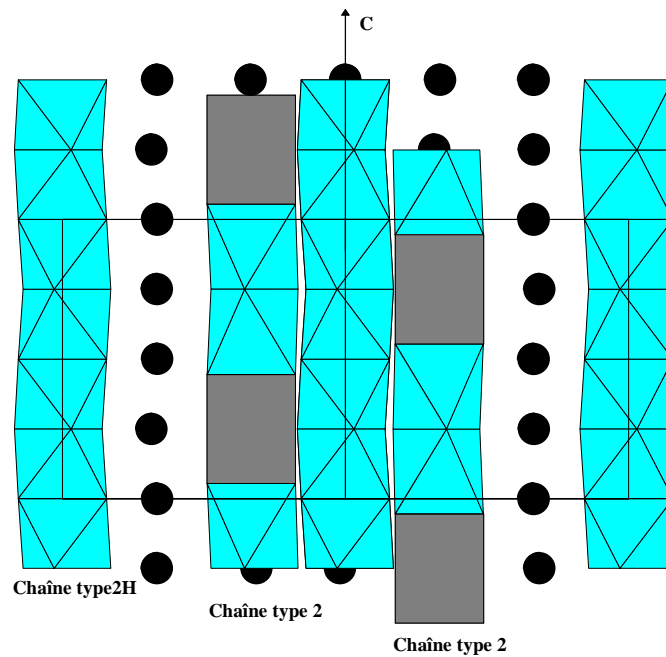
Il apparaît à la vue de ce tableau que les résultats varient pour un même composé selon les auteurs. Les stoechiométries déterminées montrent des rapports Ba/O, Pt/O mais aussi Ba/Pt très différenciés.

Seule la structure de la phase  $\text{Ba}_4\text{PtO}_6$  (Wilkinson A. P. 1989) est bien caractérisée. Comme nous l'avons vu précédemment (page 46) elle correspond au membre  $n = \infty$  de la série et peut-être décrite par l'empilement de couches  $[\text{Ba}_3\text{BaO}_6]$  perpendiculairement à l'axe  $c$ . Il en résulte la formation de chaînes constituées par la séquence alternée d'un octaèdre  $[\text{PtO}_6]$  et d'un prisme  $[\text{BaO}_6]$ . Le composé  $\text{Ba}_3\text{Pt}_2\text{O}_7$  a été isolé pour la première fois par M. G. Rousseau en 1889 par réaction de  $\text{BaO}$  et  $\text{PtCl}_4$  à  $1100^\circ\text{C}$  dans un creuset d'alumine. Ultérieurement, il a été signalé lors de l'investigation du système  $\text{BaO-TiO}_2$  (Statton W. O. 1951). Un des résultats les plus intéressants est celui de S. J. Schneider et C. L. McDaniel (1969) qui ont observé que la phase  $\text{Ba}_3\text{Pt}_2\text{O}_7$  appartient à un domaine de solution solide ayant pour limite de composition  $\text{BaO-PtO}_2 - 2\text{BaO-PtO}_2$ . Les auteurs ont indexé les diffractogrammes de poudre dans une maille orthorhombique avec  $a_{\text{orth}} = \sqrt{3}a_{\text{hex}}$ ,  $b_{\text{orth}} = a_{\text{hex}}$  et  $c_{\text{orth}} = c_{\text{hex}}$  où  $a_{\text{hex}}$  et  $c_{\text{hex}}$  correspondant aux paramètres de la famille  $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{9+6n}$  pour  $n = 3$  mais sans pour autant déterminer la structure. Ce n'est qu'en 1977 qu'Haradem et collaborateurs ont proposé un modèle structural, pour cette solution solide, basé sur l'empilement hexagonal de couches  $\text{Ba}_3\text{O}_9$  déficitaires en oxygène. Nous reviendrons sur ce modèle structural car il est à la base de nos travaux. Une étude beaucoup plus récente (Vacinova J. 1995a et b) a montré que les composés du système Ba-Pt-O peuvent être décrits par la formule générale  $\text{Ba}^{2+}\text{Pt}^{4+}_{1-2x}(\text{Pt}^{2+}_{1-y}\text{Ba}^{2+}_y)_x\text{O}_{3-3x}$ , où  $x$  et  $y$  traduisent la non stoechiométrie en oxygène, le taux de sites octaédriques et l'occupation des sites prismatiques. L'étude sur monocristal de  $\text{Ba}_4\text{Pt}^{4+}_2\text{Pt}^{2+}\text{O}_9$  ( $x = 0,25$ ,  $y = 0$ ) révèle que la structure est partiellement désordonnée (Vacinova J. communication privée soumise au Journal of Solid State Chemistry). Les auteurs ont, par ailleurs, par la méthode de DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) mis en évidence la présence du platine au degré 4+ mais n'ont pas réussi à extraire le signal du platine au degré 2+. Ceci nous a donc amenés à réétudier le système Ba-Pt-O afin d'expliquer le domaine de solution solide type " $\text{Ba}_3\text{Pt}_2\text{O}_7$ ". Il sera montré que la formulation générale de cette solution solide peut s'écrire  $\text{Ba}_{12}[\text{Pt}^{2+}_{3-x}\text{Ba}^{2+}_x]\text{Pt}_6^{4+}\text{O}_9$  avec  $0 < x < 3$ . Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux deux compositions limites  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  ( $x = 0$ ) et  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  ( $x = 3$ ). Une étude en catalyse hétérogène d'oxydation ( $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) de certaines compositions de cette solution solide sera présentée. Cette étude sera complétée par des techniques de caractérisation de surface (ESCA, MEB, surface spécifique).



### 3- La solution solide $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$ avec $0 < x < 3$

Les solutions solides observées aussi bien par Schneider S. J.(1969) que par Haradem P. S. (1977), bien que différentes entre elles sur le choix du système cristallin, ont été un très bon point de départ pour notre étude. Haradem P. S. et collaborateurs ont été les premiers à proposer un modèle structural. Ils ont déterminé la structure dans le groupe d'espace hexagonal  $P\bar{6}2c$  ( $a = 10,108\text{\AA}$  et  $c = 8,638\text{\AA}$ ). Une représentation schématique de la structure est donnée à la figure CIII 1.



**Figure CIII 1** Modèle structural proposé par P. S. Haraden *et al.*.

Celle-ci montre trois types de chaînes différentes, une constituée uniquement d'octaèdres ( $PtO_6$ ) à faces communes (notée type 2H sur la figure CIII 1) et deux chaînes (notée type 2 sur la figure CIII 1) formées par la séquence alternée de deux octaèdres à faces communes ( $Pt_2O_9$ ) séparés par un prisme à base triangulaire ( $PtO_6$ ) (membre  $n = 3$  de la série  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ ). Cependant l'analyse des résultats révèle l'existence de distances Pt-Pt ( $2,10\text{\AA}$ ) trop courtes dans les chaînes constituées uniquement d'octaèdres ce qui implique une occupation partielle de ces sites. Dans le deuxième type de chaînes (octaèdres + prismes), ils observent un désordre des atomes de platine dans les prismes trigonaux qui sont délocalisés entre le centre du prisme et l'une de ces faces. Ceci pouvant être lié à la présence de  $Pt^{2+}$  qui préfère la coordinence plan carré comme le cuivre divalent dans le composé  $Sr_3CuPtO_6$

(Wilkinson A. P. 1991, page 48) mais dans ce dernier cas l'occupation ordonnée de ces sites pseudo plan carré entraîne un abaissement de symétrie (rhomboédrique → monoclinique).

Cette description de la structure et la valeur des paramètres  $a$  et  $c$  ont permis très simplement de corrélérer cette structure au modèle structural proposé précédemment. La valeur du paramètre  $c$  ( $c = 8,638\text{\AA}$ ) correspond à l'empilement de quatre couches ce qui laisse présager que cette structure correspond au membre  $n = 3$  de la série  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ . L'idée de départ a été que le domaine d'existence de cette solution solide peut s'expliquer par des mécanismes substitutionnels du platine au baryum dans le site prismatique. L'hypothèse est que le platine occupant le site prismatique est formellement au degré  $2+$  alors que le platine tétravalent occuperait à 100% les sites octaédriques. La formulation théorique du membre  $n = 3$  étant  $A_{12}A'_3B_6O_{27}$ , trois sites prismatiques coexistent par maille, avec dans notre cas,  $A = \text{Ba}$ ,  $A' = \text{Ba}$ ,  $\text{Pt}$  et  $M = \text{Pt}$ . La formulation de la solution solide devient  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  avec  $0 < x < 3$ , ce qui permet de faire varier la proportion de platine divalent dans le site prismatique. Cette formulation correspond au cas particulier  $x = 0,25$  et  $0 \leq y \leq 1$  de la formulation plus générale  $\text{Ba}^{2+}\text{Pt}^{4+}_{1-2x}(\text{Pt}^{2+}_{1-y}\text{Ba}^{2+}_y)_x\text{O}_{3-3x}$ , proposée par J. Vacinova et collaborateurs (1995a et b). Cependant cette dernière formulation est trop générale pour expliquer le domaine de solution solide observé. Dans nos conditions expérimentales, il n'a pas été possible d'obtenir des produits monophasés autres que pour un rapport Ba/Pt compris entre  $1,33 \leq \text{Ba/Pt} \leq 2,5$ . Pour des valeurs inférieures à  $4/3$  du platine métal est observé dans les diffractogrammes de rayons X alors que pour des valeurs supérieures à  $2,5$  la présence de  $\text{BaCO}_3$  mal cristallisé est identifiée (Le BaO au contact de l'air se carbonate très rapidement). Par la suite, la formulation  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  avec  $0 < x < 3$  sera adoptée.

#### a) Synthèse

Les préparations pour les différentes valeurs de  $x = 0, 2/3, 1, 4/3, 2, 5/2, 3$  ont été effectuées à partir de quantités stoechiométriques de carbonate de baryum et de platine métal. Le platine est tamisé avant de réaliser les mélanges et ceci afin d'améliorer l'homogénéité finale des produits. Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate puis chauffés dans des nacelles en alumine, à  $950^\circ\text{C}$  pendant 24 heures puis à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 24 heures et enfin à  $1150^\circ\text{C}$  pendant une semaine sous courant d'oxygène. Des broyages sont réalisés toute les 24 heures afin d'homogénéiser le produit. En fin de réaction, les échantillons sont refroidis lentement selon l'inertie thermique du four par arrêt de son alimentation. Les produits obtenus

sont de couleur jaune-orangée. Les synthèses doivent être effectuées sous courant d'oxygène. En effet, lors d'essais sous air et dans les mêmes conditions, il n'a pas été possible d'obtenir des produits monophasés. Les diffractogrammes de rayons X montrent la présence de platine métallique. Par ailleurs, les échantillons obtenus sous courant d'oxygène, chauffés à l'air à 1150°C deviennent noir en surface ce qui s'accompagne d'une perte de poids due à un départ probable d'oxygène. Une analyse thermogravimétrique (ATG) des composés  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  ( $x = 0$ ) et  $Ba_{15}Pt_6O_{27}$  ( $x = 3$ ) sous atmosphère réductrice 95% Argon, 5% Hydrogène a permis de confirmer la stoechiométrie en oxygène. Les pertes de masse observées (6,35% ( $x = 0$ ) et 5,36% ( $x = 3$ )) sont en accord avec les pertes théoriques (6,25% ( $x = 0$ ) et 5,24% ( $x = 3$ )).

b) Variation des paramètres cristallins en fonction de x

Dans un premier temps, les diffractogrammes de rayon X sur poudre ont été indexés en utilisant une maille hexagonale comparable à celle de P. S. Haradem (1977) (Tableau CIII 2).

composés	a (Å)	c (Å)
$Ba_{12}Pt_3Pt_6O_{27}$ ( $x = 0$ )	10,098(5)	8,618(2)
$Ba_{12}Ba_{0,67}Pt_{2,33}Pt_6O_{27}$ ( $x = 2/3$ )	10,118(2)	8,631(2)
$Ba_{12}Ba_1Pt_2Pt_6O_{27}$ ( $x = 1$ )	10,119(3)	8,646(3)
$Ba_{12}Ba_{1,33}Pt_{1,67}Pt_6O_{27}$ ( $x = 4/3$ )	10,136(1)	8,709(1)
$Ba_{12}Ba_2Pt_1Pt_6O_{27}$ ( $x = 2$ )	10,139(1)	8,744(1)
$Ba_{12}Ba_{2,5}Pt_{0,5}Pt_6O_{27}$ ( $x = 5/2$ )	10,153(6)	8,813(2)
$Ba_{12}Ba_3Pt_6O_{27}$ ( $x = 3$ )	10,156(5)	8,830(5)

**Tableau CIII 2 Paramètres de maille des composés  $Ba_{12}[Ba_xPt_{1-x}]Pt_6O_{27}$  ( $4/3 \leq x \leq 3$ ).**

Si l'on trace la variation du paramètre a en fonction de x (figure CIII 2a), celui-ci reste à peu près constant dans le domaine de solution solide et proche de 10Å comme le prévoit le modèle structural. De même, lorsque l'on substitue le baryum au platine le paramètre c augmente globalement (figure CIII 2b), ce qui s'explique évidemment par la très grande différence de taille entre le baryum et le platine divalent.

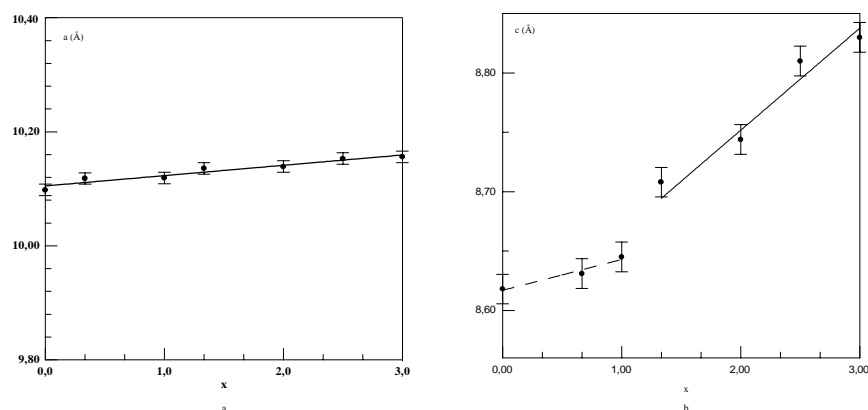


Figure CIII 2 Variation des paramètres a (a) et c (b) en fonction de x.

La valeur des paramètres cristallins montre clairement que la structure correspond en première approximation au membre  $n = 3$  de la série  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ . Elle correspond à des chaînes parallèles à l'axe c constituées de deux octaèdres à faces communes occupés par du platine 4+ séparés par un prisme à base triangulaire occupé soit par du platine 2+ soit par du baryum 2+. Cependant pour  $x \leq 1$  une cassure dans l'évolution du paramètre c est observée (Figure CIII 2b).

$I/I_0$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	h k l
0,5	6,21	<b>6,14</b>	<b>1 0 1</b>
41,0	5,046	5,049	1 1 0
45,4	3,278	3,278	1 1 2
0,4	3,091	<b>3,086</b>	<b>1 2 1</b>
100,0	2,915	2,915	3 0 0
8,8	2,711	<b>2,729</b>	<b>1 0 3</b>
1,0	2,524	2,524	2 2 0
9,5	2,388	<b>2,401</b>	<b>2 0 3</b>
1,5	2,337	<b>2,335</b>	<b>3 1 1</b>
26,8	2,178	2,178	2 2 2
12,6	2,159	<b>2,168</b>	<b>2 1 3</b>
1,2	2,122	<b>2,119</b>	<b>4 0 1</b>
3,3	1,982	1,981	1 1 4
1,2	1,908	1,908	4 1 0
3,7	1,847	<b>1,853</b>	<b>3 1 3</b>
1,0	1,745	1,745	4 1 2
3,7	1,732	1,733	3 0 4
10,2	1,683	1,683	3 3 0
6,1	1,638	1,639	2 2 4
1	1,623	1,623	4 2 1
0,5	1,547	<b>1,545</b>	<b>5 1 1</b>
0,8	1,490	<b>1,494</b>	<b>5 0 3</b>
6,7	1,458	1,457	6 0 0
4,8	1,428	1,429	1 4 4
0,9	1,400	1,400	5 2 0
1,3	1,379	<b>1,381</b>	<b>6 0 2</b>
0,7	1,356	<b>1,364</b>	<b>2 0 6</b>

Tableau CIII 3 Indexation du diagramme de diffraction X de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  avec les paramètres moyens  $a = 10,098 \text{ \AA}$  et  $c = 8,618 \text{ \AA}$  ( $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ ). (En gras raies déplacées de leurs positions théoriques).

Une analyse plus fine des diffractogrammes montre que certaines raies sont déplacées par rapport à leur position théorique (Tableau CIII 3 cas de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$   $x = 0$  ; raies indiquées en gras). En revanche pour  $x > 1$ , les diffractogrammes s'indexent parfaitement dans la maille hexagonale proposée par Haraden et *al* (1977) (Tableau CIII 4 cas de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ).

$I/I_0$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$h k l$
1	8,83	8,83	0 0 1
7	6,23	6,23	1 0 1
36	5,08	5,08	1 1 0
1	4,399	4,402 4,398	1 1 1 2 0 0
1	3,938	3,936	2 0 1
51	3,334	3,332	1 1 2
2	3,112	3,111	1 2 1
100	2,932	2,932	3 0 0
11	2,792	2,791	1 0 3
4	2,539	2,539	2 2 0
15	2,447	2,446	2 0 3
6	2,352	3,351	3 1 1
44	2,201	2,204 2,201 2,199	1 2 3 2 2 2 4 0 0
3	2,134	2,134	4 0 1
2	2,077	2,077	3 0 3
7	2,025	2,025	1 1 4
1	1,968	1,968 1,967	0 4 2 3 2 1
6	1,919	1,919	4 1 0
8	1,879	1,878	3 1 3
1	1,835	1,835	3 2 2
13	1,760	1,760 1,759	1 4 2 5 0 0
1	1,725	1,725	5 0 1
16	1,692	1,693	3 3 0
14	1,665	1,666 1,664	2 2 4 3 2 3
2	1,633	1,634 1,633	5 0 2 4 2 1
1	1,608	1,608	4 1 3
1	1,579	1,580 1,580	3 3 2 5 1 0
2	1,555	1,556 1,556	4 2 2 5 1 1

**Tableau CIII 4 Indexation du diagramme de diffraction X de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  avec les paramètres  $a = 10,156(5)\text{Å}$  et  $c = 8,830(5)\text{Å}$  ( $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ).**

L'ensemble des indexations des diffractogrammes correspondant aux compositions  $x = 2/3, 1, 4/3, 2$  et  $5/2$  est reporté en annexe C3.

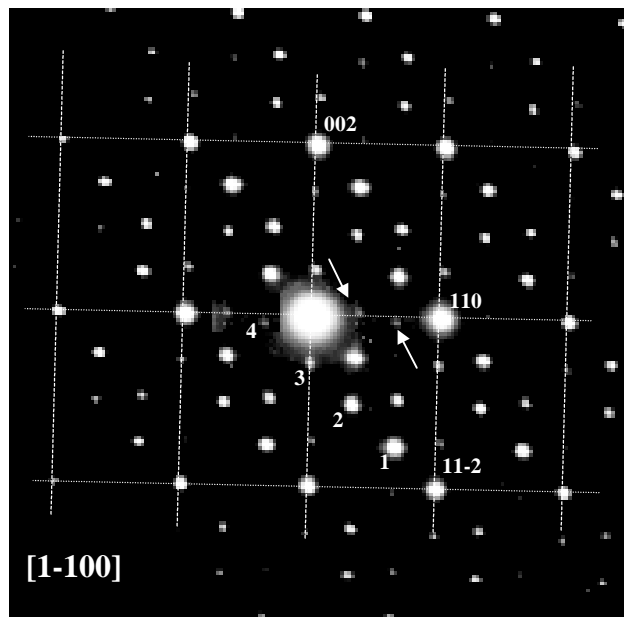
Afin d'expliciter cette anomalie une étude par diffraction électronique à transmission a été entreprise pour  $x = 0$  ( $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$ ) et pour  $x = 3$  ( $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ). Le choix de ces valeurs de  $x$

s'explique par le fait que pour ces deux composés limites nous connaissons théoriquement la répartition des cations dans les sites disponibles.

#### 4- La phase $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$

##### a) Microscopie électronique à transmission

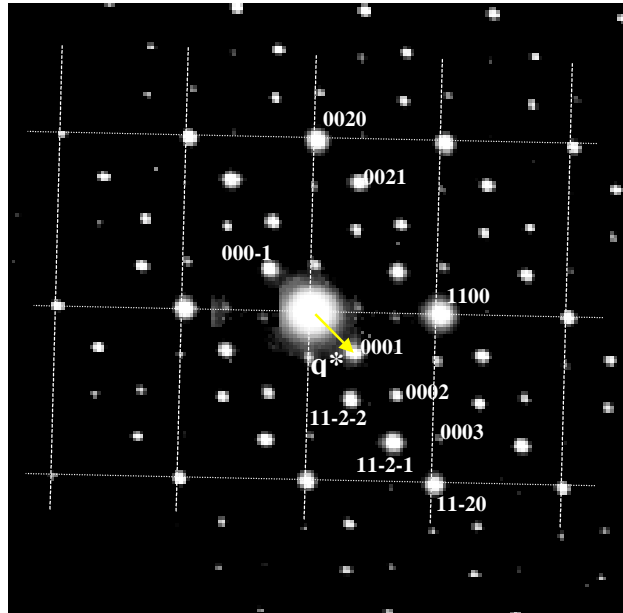
La forme des cristallites est telle qu'il n'a pas été possible d'étudier le plan hexagonal (a,b). La figure CIII 3 représente le cliché de diffraction d'axe de zone [1-100].



**Figure C III 3 Cliché de diffraction incommensurable de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$ .**

Ce type de cliché a été observé sur l'ensemble des échantillons étudiés. Ils consistent en un réseau de taches intenses (traits pointillés) indexées dans une maille hexagonale  $a \approx 5,83\text{Å} \approx a_{\text{hex}}\sqrt{3}$  et  $c \approx 4,31\text{Å} \approx c_{\text{hex}}/2$ . De part et d'autre de chaque tache intense, quatre réflexions supplémentaires ou satellites sont observées (marquées 1, 2, 3 et 4 sur la figure CIII 3). L'intensité des réflexions supplémentaires décroît lorsque la distance avec la réflexion principale augmente. Elles ne s'indexent pas avec les paramètres obtenus par diffraction des rayons X. Ces taches satellites apparaissent être incommensurables avec le réseau de base hexagonal : en effet elles ne s'alignent pas suivant la direction [110] réciproque (voir flèches sur la figure CIII 3). Notre but premier a été alors de déterminer une maille susceptible de décrire l'ensemble du réseau réciproque. Pour cela nous avons considéré le réseau de taches intenses ( $a = 5,83\text{Å}$  et  $c = 4,31\text{Å}$ ) et un vecteur de modulation  $q^* = 1/3(a^* + b^*) - 0,489c^*$

dans la direction de modulation (figure CIII 4). L'introduction du vecteur  $q^*$  permet alors d'indexer toutes les taches à l'aide de quatre indices (h, k, l, m), m représentant l'ordre des satellites, dans le cas présent, les valeurs de m sont  $\pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$ . Chaque tache principale s'indexant par les indices de type (h, k, l, 0).



**Figure C III 4 Cliché de diffraction incommensurable de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  indexé avec  $a = 5,83\text{\AA}$ ,  $c = 4,31\text{\AA}$  et  $q^* = 1/3(a^*+b^*)-0,489c^*$ . Le vecteur de modulation est représenté par la flèche.**

Ce type de cliché de diffraction est caractéristique de structures modulées incommensurables. Avant d'expliquer plus précisément ce cliché, il nous a paru souhaitable de rappeler certains fondamentaux des structures modulées. Le lecteur avisé pourra certainement se passer de cet encart et rejoindre directement la page 97.

~~~~~  
*Rappel sur les structures modulées :*

Il est bien entendu qu'il ne s'agit en aucun cas de reprendre, dans ce mémoire, de manière approfondie la théorie sur la cristallographie en  $(3 + d)$  dimensions (de Wolff P. M. 1974) où  $d$  est le nombre de vecteur de modulation nécessaire pour prendre en compte la totalité des satellites. Nous présenterons ici les notions de base afin de permettre au lecteur non averti de comprendre la suite de la discussion. Pour cette raison, nous nous restreindrons par la suite au cas le plus simple et le plus courant où il n'existe dans le cristal qu'une seule direction de modulation.

D'une manière générale, une structure modulée se caractérise tout d'abord par des figures de diffractions particulières. Aux taches principales intenses du réseau de base s'ajoutent des réflexions supplémentaires appelées satellites de plus faible intensité, intensité qui décroît suivant une direction particulière : la direction de modulation. Il est clair qu'un tel cliché (figure CIII 3 ou 4) ne peut s'expliquer avec seulement deux vecteurs de bases. C'est pour cette raison que l'on fait appel à un vecteur de base supplémentaire : le vecteur de modulation ( $q^* = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*$ ) ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  sont des coordonnées réduites). Par extension, l'ensemble des noeuds du réseau réciproque se décrit à partir d'une base comportant quatre vecteurs.

Il est possible de distinguer plusieurs classes de structures modulées (figure CIII 5a, b et c) :

1) Le vecteur de modulation ne comporte que des coordonnées réduites rationnelles, il s'agit d'une modulation dite commensurable (Figure CIII 5a). Il convient, à notre avis, de distinguer cette situation d'une surstructure. Deux observations au moins nous le permettent.

-L'observation dans une structure modulée commensurable d'une répartition particulière des intensités diffractées, qui décroît lorsque l'ordre du satellite augmente.

-L'observation éventuelle de règles d'existence incompatibles avec les groupes d'espace à trois dimensions.

Néanmoins une détermination structurale en 3D est possible compte tenu de la commensurabilité.

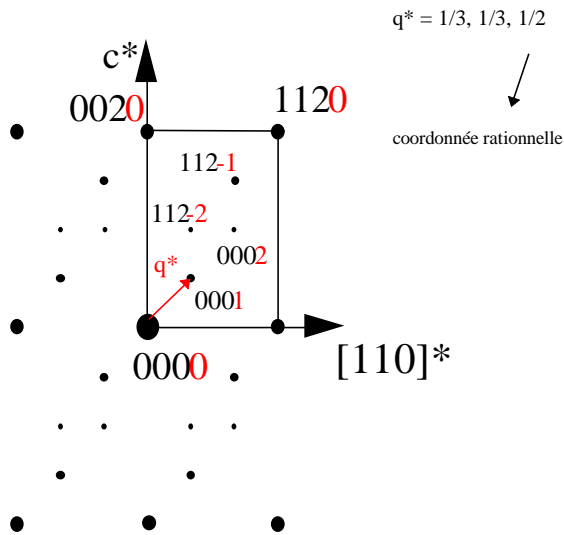
2) Le vecteur de modulation comporte au moins une coordonnée réduite irrationnelle, la modulation est dite incommensurable. Dans ce cas la modulation possède une période qui ne coïncide pas avec celle du réseau de base. Sur la figure CIII 5b on peut noter que les spots ne s'alignent pas entre-eux, l'intensité diminuant avec l'ordre du satellite suivant la direction de modulation.

3) Dans la troisième classe de structure modulée certains satellites d'ordres élevés ont une intensité plus importante que ceux qui les précèdent. Pour tenir compte de cette particularité, ce type de cliché sera préférentiellement expliqué à partir du concept de structure « composite » ou « misfit » (Figure CIII 5c). Ce concept fait intervenir au moins deux sous-

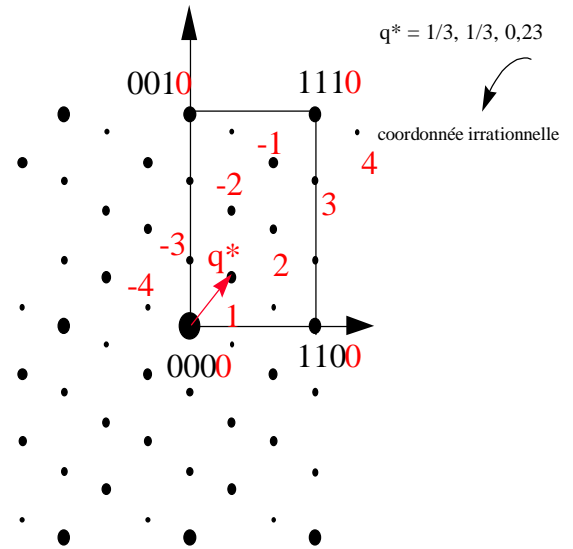


réseaux imbriqués l'un dans l'autre. Les interactions entre les deux sous-systèmes impliquant que chacun d'eux va être modulé, avec un vecteur de modulation qui est fonction de la périodicité du réseau de l'autre sous-système.

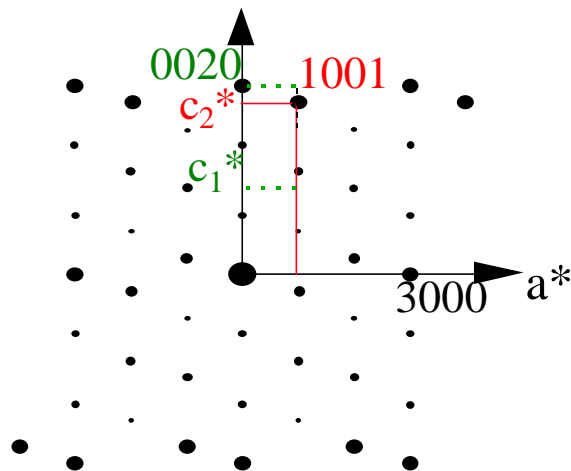
5a - Structure modulée commensurable



5b - Structure modulée incommensurable



5c - Structure «composite»



**Figure CIII 5 Schémas des diagrammes de diffraction des différentes classes de structures modulées.**

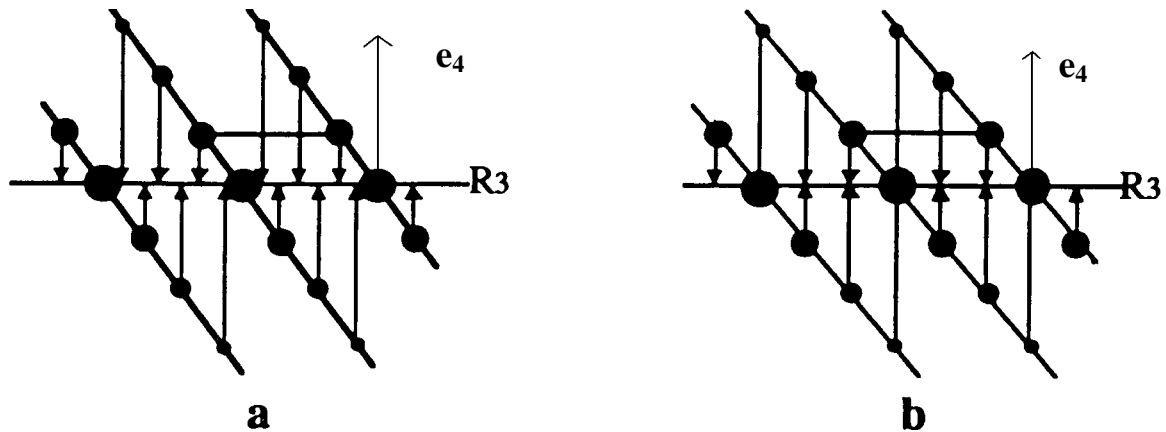
La modulation se traduit donc par la présence de taches supplémentaires reflétant l'existence d'un ordre à longue distance. Deux types de modulation ont été définies d'un point de vue structural pour générer des satellites.

-La modulation dite de déplacement ou displacive : la modulation est due à un déplacement des atomes autour de leur position moyenne (de Wolff P. M. 1992).

-La modulation dite de substitution : la modulation implique des variations de probabilité d'occupation d'un atome sur son site cristallographique dans la structure de base (Matheis D. P. 1994).

Une structure modulée se décrit donc comme une déformation périodique d'une structure de base tridimensionnelle. Seulement, nous avons vu que si une coordonnée réduite est irrationnelle, comme dans notre cas, la structure n'est plus périodique selon cette direction. On peut donc dire qu'une structure modulée incommensurable ne peut être décrite dans un espace  $R_3$  (représentant l'espace à 3 dimensions) dans la mesure où celui-ci n'est plus périodique dans cet espace, mais elle n'est en aucun cas désordonnée. La structure peut être complètement déterminée à partir d'une structure de base et de l'onde de modulation (c'est à dire : les paramètres de maille de la structure de base, les positions atomiques de la structure de base, les composantes du vecteur de modulation et les fonctions de modulation des positions atomiques). Les opérations de symétrie habituellement utilisées en trois dimensions ne permettent donc plus de décrire le système cristallin. Pour pallier cette difficulté, de Wolff (1974, 1977) et Janssen (1969) proposèrent de considérer le diagramme de diffraction observé comme la projection orthogonale, sur l'espace physique  $R_3$ , des noeuds d'un réseau de dimension quatre ( $B^*$ ). Ce réseau se définit de façon à ce que les réflexions principales soient confondues avec leurs projections et que les réflexions satellites s'interprètent comme la projection des noeuds du réseau à quatre dimensions (Figure CIII 6 a et b). Symboliquement la quatrième dimension est un vecteur  $e_4$  perpendiculaire à l'hyperplan  $R_3$ .

Les réflexions sont indexées sur la base d'un nombre minimum de  $(3 + d)$  vecteurs dans l'espace réciproque. L'introduction de la quatrième dimension rend l'objet parfaitement symétrique et de Wolff *et al.* ont proposé en 1981 une liste complète de supergroupes d'espace s'appliquant aux modulations à une dimension.



**Figure C III 6 Représentation symbolique de la quatrième dimension.**

- a) **Cristal incommensurable ; aucun noeud du réseau ne se projette sur un même point de  $R_3$ . Il y a correspondance biunivoque entre les noeuds et leurs projections.**  
 b) **Cristal commensurable ; plusieurs noeuds de  $B^*$  se projettent en un même point.**

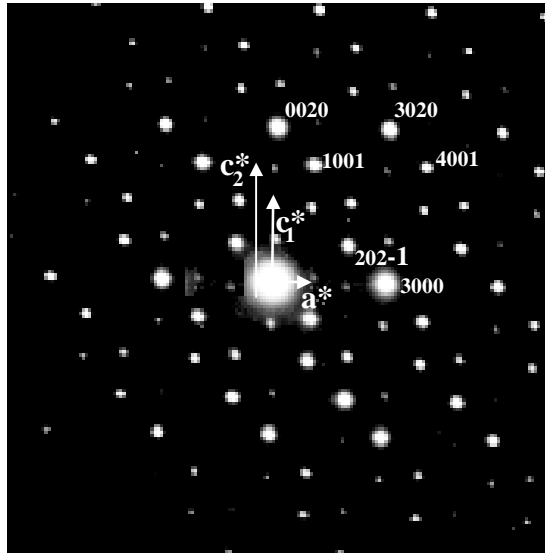
Pour résumer, une structure modulée incommensurable se caractérise par :

- \* Un ordre à longue distance qui se traduit par  
→ des taches de diffraction parfaitement définies
- \* Une perte de la périodicité de réseau tridimensionnel qui implique  
→ des réflexions supplémentaires non indexées par un réseau tridimensionnel.

~~~~~

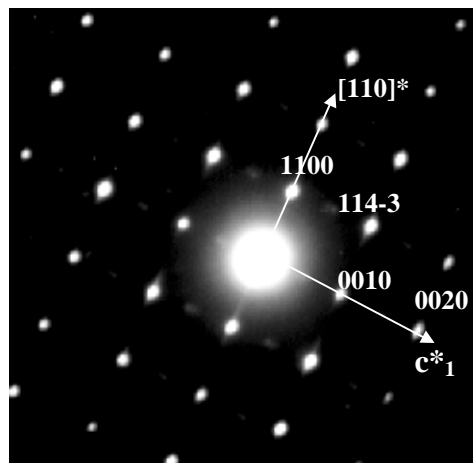
Il apparaît généralement, dans le cas de structure modulée, qu'un examen attentif de l'intensité des taches satellites apporte un début de solution. Il faut toutefois garder à l'esprit qu'en microscopie électronique à transmission se pose toujours le problème de la double diffraction. Cependant une analyse plus fine de cette intensité nous montre que certains satellites du premier ordre sont plus intenses que les spots principaux correspondants (Figure CIII 4). Ce phénomène se décrit par le concept de structure "composite" ou "misfit". Le même cliché que la figure CIII 4 a été indexé selon ce concept (Figure CIII 7) où sont indiqués les deux sous-réseaux (réseau 1 et réseau 2) de taches intenses.

Ces deux sous-réseaux se décrivent dans la maille  $a_1 = a_2 = b_1 = b_2$ ,  $c_1$  et  $c_2$  avec  $a_1 \approx 10,098\text{\AA}$ ,  $b_1 \approx 10,098\text{\AA}$ ,  $c_1 \approx 4,31\text{\AA}$  et  $c_2 \approx 2,85\text{\AA}$ . On observe donc le long de l'axe  $c$  une non commensurabilité des périodes ( $\gamma = c_1/c_2 = 1,512$  valeur non rationnelle).



**Figure C III 7** Cliché de diffraction incommensurable de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  indexé avec le concept de structure « composite »  $a_1 = 10,098\text{\AA}$ ,  $c_1 = 4,31\text{\AA}$  et  $c_2 = 2,85\text{\AA}$ . On observe H-K-m =  $3n$  et H0L0 L =  $2n$ .

En utilisant ce formalisme, les indexations de type (hh00) sur la figure CIII 4 deviennent (H000) (exemple la tache (1100) devient (3000)). Plus généralement les indices hklm, deviennent HKLm. Les indices HKL0 correspondant au premier sous-réseau, les indices HK0m au second et ceux HKLm présentant à la fois L et  $m \neq 0$  aux raies satellites communes aux deux sous-réseaux. Sur la figure CIII 7 on observe la présence des conditions de réflexion H-K-m =  $3n$  (typique d'un réseau trigonal) et sur H0L0 L =  $2n$ . Sur le cliché de la figure CIII 8 qui s'obtient à partir du cliché de la figure CIII 7, en tournant autour de l'axe  $c^*$ , toutes les réflexions HHL0 sont observées, ce qui implique de faire intervenir la double diffraction pour expliquer la présence des taches 0, 0,  $2n+1$ , 0. Les taches de très faible intensité présentes sur ce même cliché correspondant à des satellites comme l'indique leur indexation.



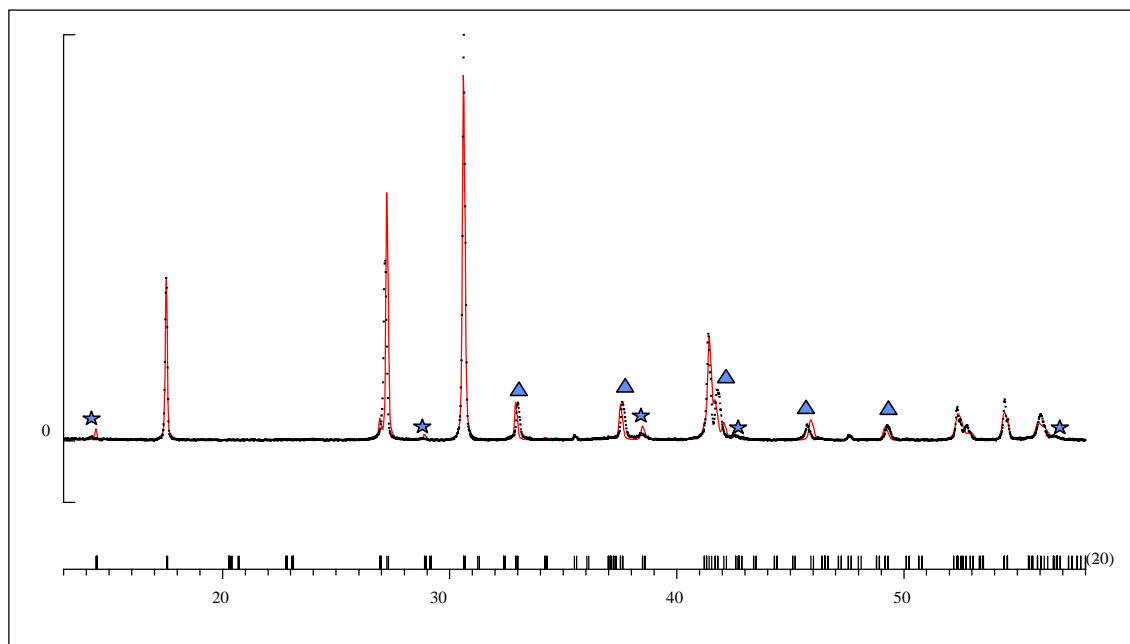
**Figure C III 8** Cliché de diffraction incommensurable de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  indexé avec le concept de structure « composite »  $a_1 = 10,098\text{\AA}$ ,  $c_1 = 4,31\text{\AA}$  et  $c_2 = 2,85\text{\AA}$ .

Nous venons de voir que la limite entre une structure modulée incommensurable (ou commensurable) et une structure "composite" n'est pas évidente. Il apparaît que si la diffraction électronique permet sans aucun doute de mettre en évidence la modulation (qui se traduit par des taches satellites non indéxables en trois dimensions), il n'est pas aisé de mettre en avant une classe particulière de modulation. Cependant, dans le cas du cristal "composite", il est impératif d'observer au moins deux sous-réseaux de taches intenses. L'observation de taches satellites traduisant la forte interaction entre ces deux sous-réseaux.

### b) Indexation du diffractogramme de poudre

D'un façon très générale, les satellites observées précédemment en diffraction électronique se traduisent sur les diffractogrammes de rayons X sur poudre soit par de petits épaulements aux pieds des pics des réflexions principales soit par des raies de faible intensité émergeant à peine du fond continu. En fait, la faible intensité d'une tache satellite est une règle d'or d'après la théorie (de Wolff P. M. 1992). C'est cette particularité qui nous a permis de trancher entre une structure modulée incommensurable et une structure "composite" ou "misfit".

Les diagrammes observés (Figures CIII 9 a, b, c et d) correspondent au zoom du diagramme de poudre entre  $8^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ .



**Figure CIII 9a** Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  en considérant la maille hexagonale  $a = 10,108\text{\AA}$ ,  $c = 8,619\text{\AA}$  et le groupe d'espace P321.

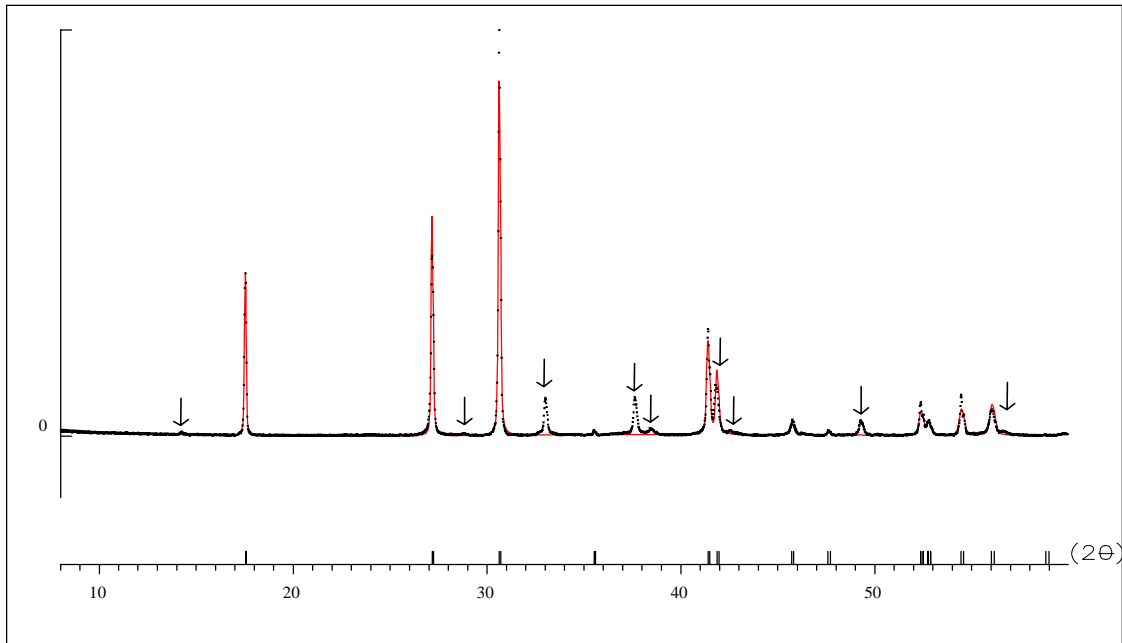


Figure CIII 9b Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  en considérant le sous-réseau Baryum  $a_1 = 5,830\text{\AA}$ ,  $c_1 = 4,309\text{\AA}$ . Les flèches indiquent les raies qui n'appartiennent pas à ce réseau.

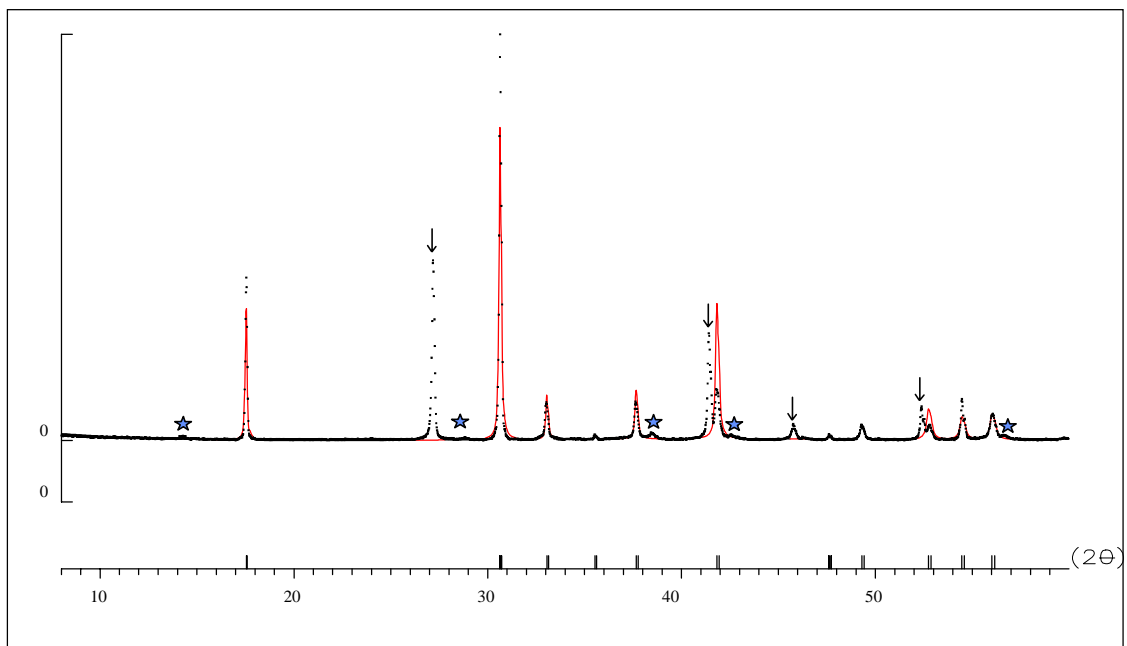
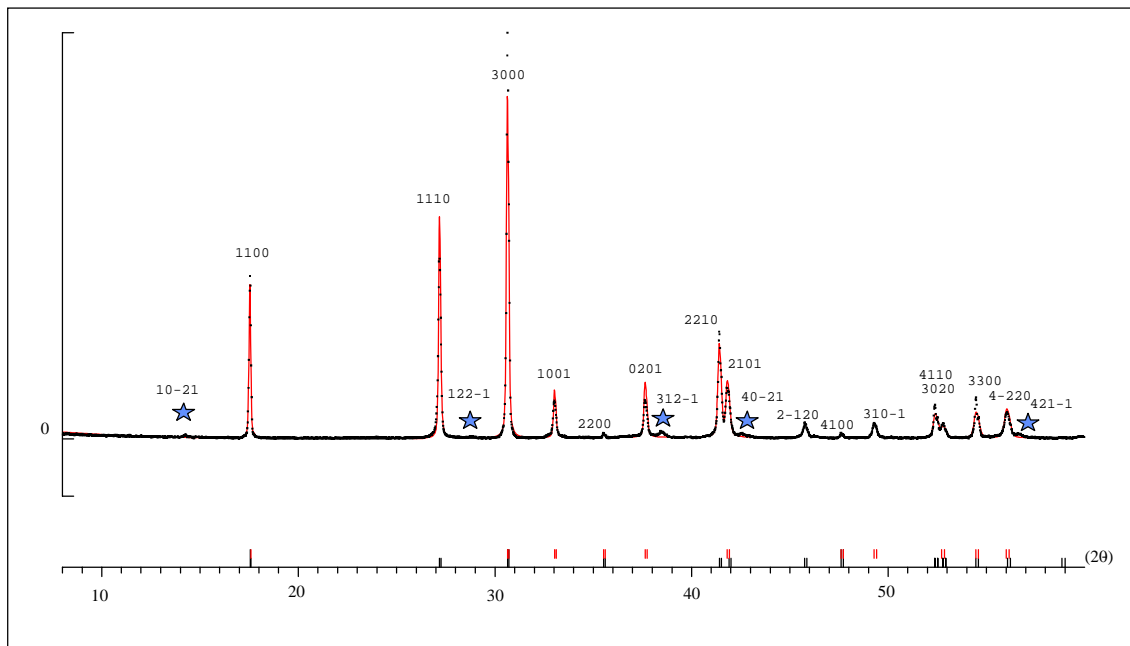


Figure CIII 9c Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  en considérant le sous-réseau Pt-O  $a_2 = 10,098\text{\AA}$ ,  $c_2 = 2,852\text{\AA}$ . Les flèches indiquent les raies qui n'appartiennent pas à ce réseau.

Partant de l'hypothèse que la structure de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  est une structure de type « composite », il a été possible d'interpréter le diffractogramme de poudre sur la base de deux sous-réseaux. Le premier sous-réseau a pour paramètre  $a_1 = 5,83\text{\AA}$ ,  $c_1 = 4,309\text{\AA}$ . Comme il sera montré ultérieurement, il correspond au sous-réseau baryum (groupes d'espaces possibles  $P31c$ ,  $P\bar{3}1c$ ). L'analyse de profil est donnée à la figure CIII 9b. Comme il était prévisible

certaines pics de diffraction ne sont pas indexés (indiqués par des flèches sur la figure). Le deuxième sous-réseau a pour paramètre  $a_1\sqrt{3} = a_2 = 10,098\text{\AA}$  et  $c_2 = 2,852\text{\AA}$ . Il correspond au sous-réseau ( $\text{PtO}_3$ ) (groupes d'espaces  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$ ) (Figure CIII 9c). Deux groupes de plans réticulaires non indexés peuvent être distingués sur la figure CIII 9c : le premier marqué par une flèche correspond au 1<sup>er</sup> sous-réseau (Figure CIII 9b) et le second marqué par des étoiles correspond aux véritables satellites (faible intensité) c'est à dire à l'interaction des deux sous-réseaux.



**Figure CIII 9d Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  en considérant les deux sous-réseaux (l'étoile correspond aux véritables satellites).**

Ces derniers peuvent être pris en compte en considérant une indexation à quatre indices HKLm. Dans le cas précis, compte tenu de la symétrie hexagonale des deux sous-réseaux, la formule du calcul des distances entre plans réticulaires en fonction des paramètres de maille  $a_2$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  peut se mettre sous la forme :

$$d = [(H^2 + HK + K^2)(4/3a_2^2) + ((L/c_1) + (m/c_2))^2]^{-1/2}$$

Les indexations de type HK00 sont communes aux deux sous-réseaux, celles de type HKL0 correspondent au premier sous-réseau, et celles de type HK0m au second sous-réseau. Les véritables satellites sont indexées HKLm avec L et m  $\neq 0$  (Figure CIII 9d). La figure CIII 9d représente le profil global en considérant les deux sous-réseaux et les indexations HKLm.

Dans le tableau CIII 5 sont reportées les différentes indexations en considérant respectivement le réseau moyen hexagonal, le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> sous-réseau ainsi que le modèle de structure « composite » à quatre indices.

		Réseau moyen		Réseau n°1 Ba		Réseau n°2 PtO <sub>3</sub>		« composite »	
		a=10,098Å	c=8,618Å	a <sub>1</sub> = 5,83Å	c <sub>1</sub> = 4,309Å	a <sub>2</sub> = 10,098Å	c <sub>2</sub> = 2,852Å	a <sub>2</sub> , c <sub>1</sub> , c <sub>2</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	HKLM
0,5	6,208	6,138	1 0 1					<b>6,206</b>	<b>1 0 -2 1</b>
41,0	5,046	5,049	1 1 0	5,049	1 0 0	5,049	1 1 0	5,049	1 1 0 0
45,4	3,278	3,278	1 1 2	3,278	1 0 1			3,278	1 1 1 0
0,4	3,091	3,086	1 2 1					<b>3,095</b>	<b>1 2 2 -1</b>
100,0	2,915	2,915	3 0 0	2,915	1 1 0	2,915	3 0 0	2,915	3 0 0 0
8,8	2,711	2,729	1 0 3			2,711	1 0 1	2,711	1 0 0 1
1,0	2,524	2,524	2 2 0	2,524	2 0 0			2,524	2 2 0 0
9,5	2,388	2,401	2 0 3			2,389	0 2 1	2,389	0 2 0 1
1,5	2,337	2,335	3 1 1					<b>2,338</b>	<b>3 1 2 -1</b>
26,8	2,178	2,178	2 2 2	2,178	2 0 1			2,178	2 2 1 0
12,6	2,159	2,168	2 1 3			2,159	2 1 1	2,159	2 1 0 1
1,2	2,122	2,119	4 0 1					<b>2,122</b>	<b>4 0 -2 1</b>
3,3	1,982	1,981	1 1 4	1,982	1 0 2			1,982	2 -1 2 0
1,2	1,908	1,908	4 1 0	1,908	2 1 0	1,908	4 1 0	1,908	4 1 0 0
3,7	1,847	1,853	3 1 3			1,848	1 3 1	1,848	3 1 0 -1
1,0	1,745	1,745	4 1 2	1,745	2 1 1			1,745	4 1 1 0
3,7	1,732	1,733	3 0 4	1,733	1 1 2			1,733	3 0 2 0
10,2	1,683	1,683	3 3 0	1,683	3 0 0	1,683	3 3 0	1,683	3 3 0 0
6,1	1,638	1,639	2 2 4	1,639	2 0 2			1,639	4 -2 2 0
1	1,623	1,623	4 2 1					<b>1,624</b>	<b>4 2 2 -1</b>
								<b>1,622</b>	<b>4 2 1 -1</b>
0,5	1,547	1,545	5 1 1					<b>1,546</b>	<b>6 -1 -2 1</b>
0,8	1,490	1,494	5 0 3			1,491	0 5 1	1,491	5 0 0 -1
6,7	1,458	1,457	6 0 0	1,457	2 2 0	1,458	6 0 0	1,458	6 0 0 0
4,8	1,428	1,429	1 4 4	1,429	2 1 2			1,429	4 1 2 0
0,9	1,400	1,400	5 2 0	1,400	3 1 0	1,400	5 2 0	1,400	5 2 0 0
1,3	1,378	1,378	5 1 3			1,376	5 1 1	1,376	6 -1 0 1
0,7	1,356	1,364	2 0 6			1,356	2 0 2	1,356	2 0 0 2

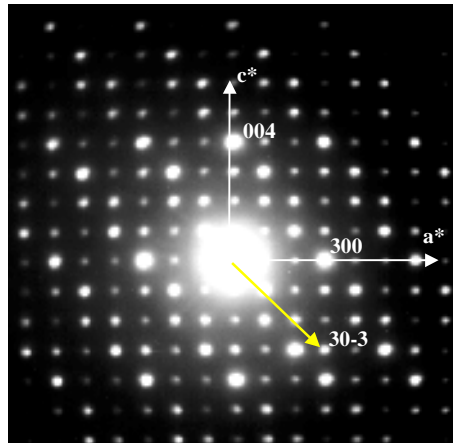
**Tableau C III 5** Indexation du diagramme de diffraction de rayon X de Ba<sub>12</sub>Pt<sub>9</sub>O<sub>27</sub> avec les paramètres a = 10,098Å, c<sub>1</sub> = 4,309Å, c<sub>2</sub> = 2,852Å (5° < 2θ < 70°), les satellites sont en gras.



## 5- La phase $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$

### a) Microscopie électronique à transmission

Le cas de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  est à première vue moins complexe que celui de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  compte tenu que les clichés peuvent être indexés dans la maille hexagonale type utilisée par Haradem P. S. *et al.*(1977) (figure CIII 10).



**Figure C III 10** Cliché de diffraction de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .

Les paramètres de maille déterminés par diffraction des électrons sont en parfait accord avec ceux déterminés par diffraction des rayons X. Cependant, la distribution des intensités des spots de diffraction est comparable à celle observée pour  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$ . Par exemple, selon la direction de modulation (indiquée par une flèche sur la figure CIII 10) on peut noter la décroissance d'intensité entre les taches  $0\ 0\ 0$  et  $3\ 0\ \bar{3}$ . Il peut être envisagé que la structure de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  correspond à une structure modulée commensurable. Mais dans ce cas, le fait que le rapport  $\gamma = c_1/c_2$  ( $c=2c_1=3c_2$ ) soit rationnel ( $\gamma= 1,5$ ) nous permet d'indexer la totalité du diagramme de diffraction X à l'aide de trois indices hkl avec  $a = 10,156\text{\AA}$  et  $c = 8,830\text{\AA}$  (Tableau CIII 2).

### b) Détermination de la « structure de base »

L'enregistrement des intensités de diffraction a été effectué à température ambiante à l'aide du diffractomètre Philips X'Pert MPD de l'ICMCB en géométrie bragg-brentano ( $\theta$ - $\theta$ ) avec une anti-cathode de cuivre. L'affinement de la structure a été réalisé par la méthode de Rietveld en utilisant le programme Fullproff (Version 3-2, Rodriguez-Carvajal J. janvier,

1997) (Tableau CIII 6). Les positions atomiques de la structure de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  (Abraham F. 1994) ont servi de point de départ à l'affinement. Les atomes de strontium et de nickel (sites octaédriques) sont remplacés respectivement par le baryum et le platine dans notre cas. Au contraire de  $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  où les atomes de nickel occupant les sites prismatiques trigonaux sont partiellement délocalisés dans les faces de ces prismes, il a été considéré compte tenu de leur configuration, que les atomes de baryum (Ba(4) et Ba(5)) (Tableau CIII 7) n'occupent que le centre des prismes.

L'ensemble des conditions d'acquisition et d'affinement est rassemblé dans le tableau C III 6.

**Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub> :**

Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	P321 (n°150)
Paramètres de maille	a = 10,156(5)Å c = 8,830(5)Å
Nombre de motifs	Z = 3
Longueur d'onde Å	CuK <sub>α1</sub> , CuK <sub>α2</sub>
Température	300K
Pas de comptage	0,02°
Temps de comptage	20s
Type de fonction de profil	Pseudo-Voigt
Fond continu	6 paramètres affinables
Domaine angulaire	8° < 2θ < 120°
Nombre de paramètres affinés	47
Nombre de réflexions	1002
Décalage de zéro	-0,018(2)
Paramètres de profil	η = 0,275(2) U = 0,013(2) V = -0,006(2) W = 0,006(2)
Facteurs de confiance	R <sub>I</sub> = 5,8% cR <sub>p</sub> = 15,8 cR <sub>WP</sub> = 19,1%

**Tableau CIII 6 Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats d'affinement de Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub>.**

Les positions atomiques et les principales distances interatomiques sont données dans les tableaux C III 7 et C III 8.

atomes	x	y	z	B(Å) <sup>2</sup>
Ba1	0,022(2)	0,686(1)	0,259(1)	0,1(2)
Ba2	0,331(2)	0	0,5	1,6(4)
Ba3	0,374(1)	0	0	1,0(4)
Ba4	0,6667	0,3333	0,243(3)	2,7(6)
Ba5	0	0	0	2,1(9)
Pt1	0,3333	0,6667	0,097(1)	0,3(2)
Pt2	0,3333	0,6667	0,417(2)	1,9(4)
Pt3	0	0	0,349(2)	-0,5(3)
O1	0,792(12)	0,475(12)	0,031(12)	0,5
O2	0,186(12)	0,031(12)	0,204(10)	0,5
O3	0,168(12)	0,501(12)	0,236(16)	0,5
O4	0,678(12)	0,193(11)	0,458(12)	0,5
O5	0,858(14)	0	0,5	0,5

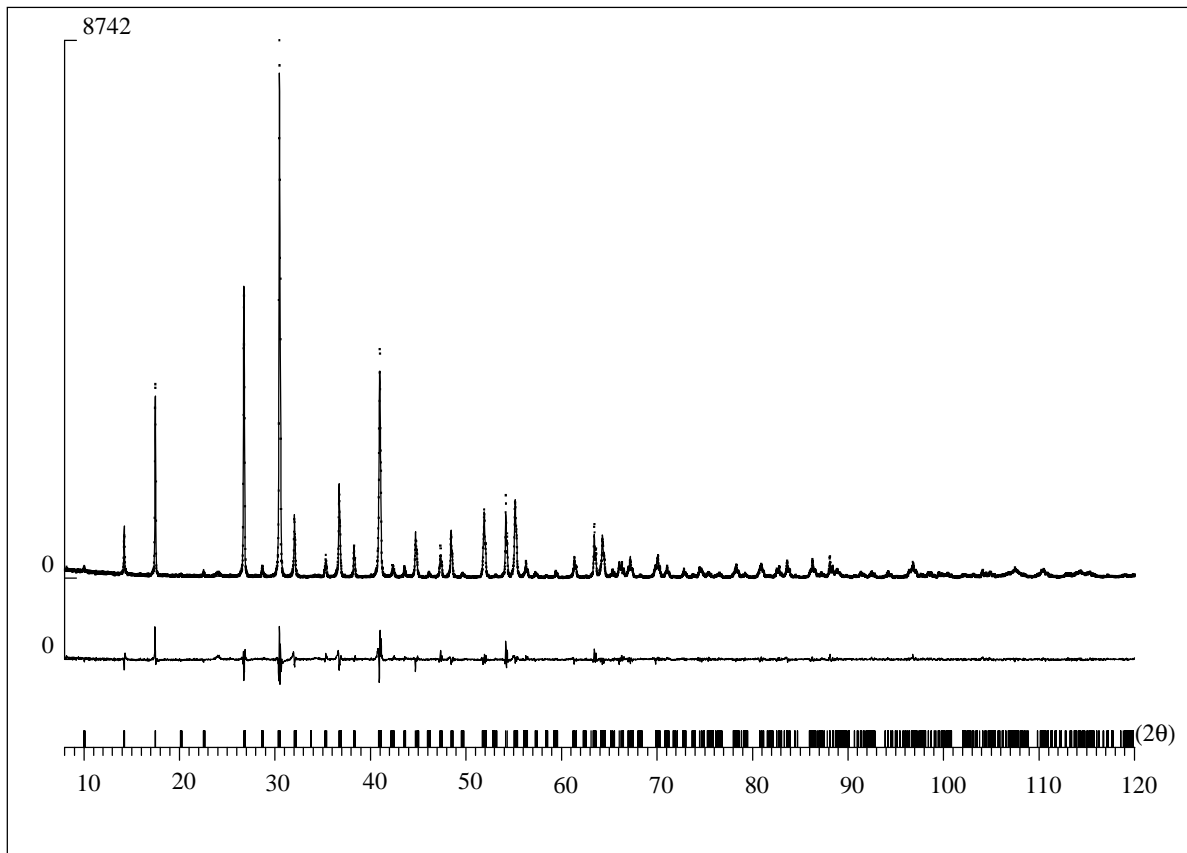
**Tableau CIII 7 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes des composés Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>15</sub>.**

3xPt(1)-O(1)	2,084(10)	Ba(1)-O(2)	2,743(14)	2xBa(2)-O(4)	2,866(10)
3xPt(1)-O(3)	1,870(12)	Ba(1)-O(2)	3,069(12)	2xBa(2)-O(5)	2,922(14)
<b>3xPt(2)-O(3)</b>	<b>2,320(14)</b>	Ba(1)-O(3)	2,926(14)	2xBa(3)-O(1)	2,796(10)
3xPt(2)-O(4)	1,850(14)	Ba(1)-O(3)	2,740(14)	2xBa(3)-O(1)	2,785(12)
3xPt(3)-O(2)	2,174(12)	Ba(1)-O(4)	2,753(12)	2xBa(3)-O(2)	2,754(12)
3xPt(3)-O(5)	1,964(5)	Ba(1)-O(4)	3,071(12)	2xBa(3)-O(3)	2,595(14)
Pt(1)-Pt(2)	2,827(2)	Ba(1)-O(5)	2,834(6)	<b>3xBa(4)-O(1)</b>	<b>2,323(12)</b>
Pt(3)-Pt(3)	2,666(2)	2xBa(2)-O(2)	3,082(10)	<b>3xBa(4)-O(4)</b>	<b>2,404(12)</b>
Ba(1)-O(1)	3,015(10)	2xBa(2)-O(2)	3,077(14)	6xBa(5)-O(2)	2,525(14)
Ba(1)-O(1)	3,185(12)	2xBa(2)-O(3)	2,891(14)		

**Tableau C III 8 Principales distances interatomiques en Å dans Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub>.**

La figure C III 11 représente les diagrammes de diffraction X, l'un calculé, l'autre observé et leur différence. Bien que les facteurs de confiances soient relativement convenables ( $R_I = 5,8\%$ ,  $cR_p = 15,8\%$  et  $cR_{wp} = 19,1\%$ ) des problèmes sérieux apparaissent au niveau des distances interatomiques et notamment pour les distances Ba(4)-O(1) et Ba(4)-O(4) ( $\approx 2,36\text{Å}$ ) qui sont trop courtes pour ce type de cation (Tableau CIII 8). La première idée a été de considérer une substitution totale ou partielle du platine au baryum en position Ba(4) avec

changement de composition globale. Ces essais n'ont pas abouti, les facteurs de confiances étant nettement plus élevés que le modèle initial correspondant à la composition globale  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .



**Figure CIII 11 Diagrammes de diffraction X, l'un observé (pointillés), l'autre calculé (trait plein) et leur différence, de la phase  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .**

Par ailleurs la distance  $\text{Pt}(2)\text{-O}(3) = 2,32\text{\AA}$  apparaît trop longue pour du platine tétravalent en site octaédrique comparée à la distance  $\text{Pt-O} = 2,09\text{\AA}$  observée dans  $\text{Ba}_4\text{PtO}_6$  (Wilkinson A. P. 1989). Ces problèmes peuvent être liés en partie au fait que par la technique des rayons X sur poudre, la localisation précise d'atomes légers comme l'oxygène (comparé aux atomes de baryum et platine) reste délicate. On peut raisonnablement penser que ceci ne remet pas en doute le fait que la structure corresponde en première approximation au membre  $n = 3$  de la série  $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{n+3}\text{O}_{9+6n}$  (Figure C III 12) mais il est clair que le modèle obtenu ne correspond qu'à une structure de base pour des affinements ultérieurs à partir d'un monocristal. Ceux-ci pouvant être menés soit en 3D soit dans le superspace correspondant 4D.

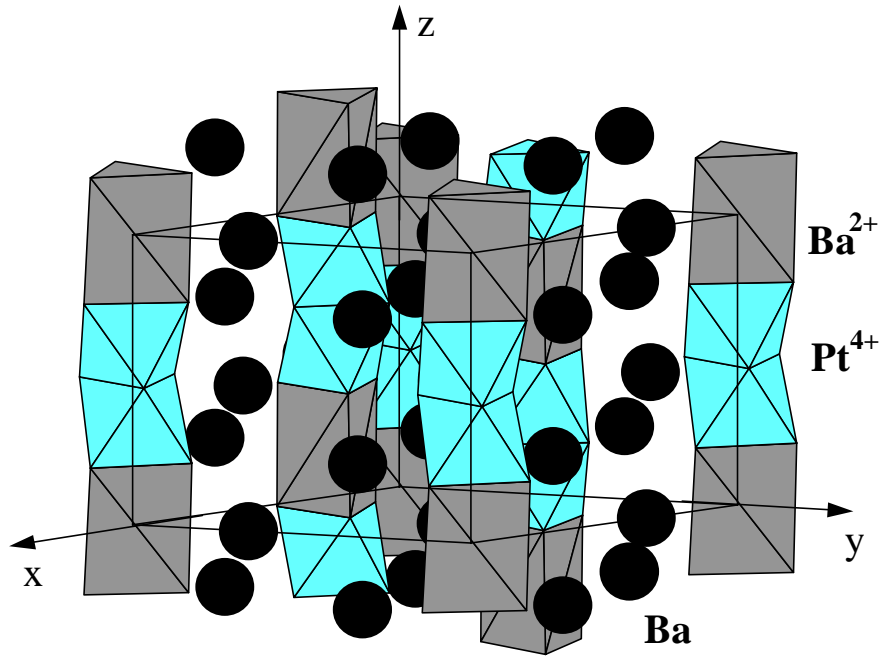


Figure CIII 12 Représentation tridimensionnelle de la « structure de base » de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .

## 6- Discussion

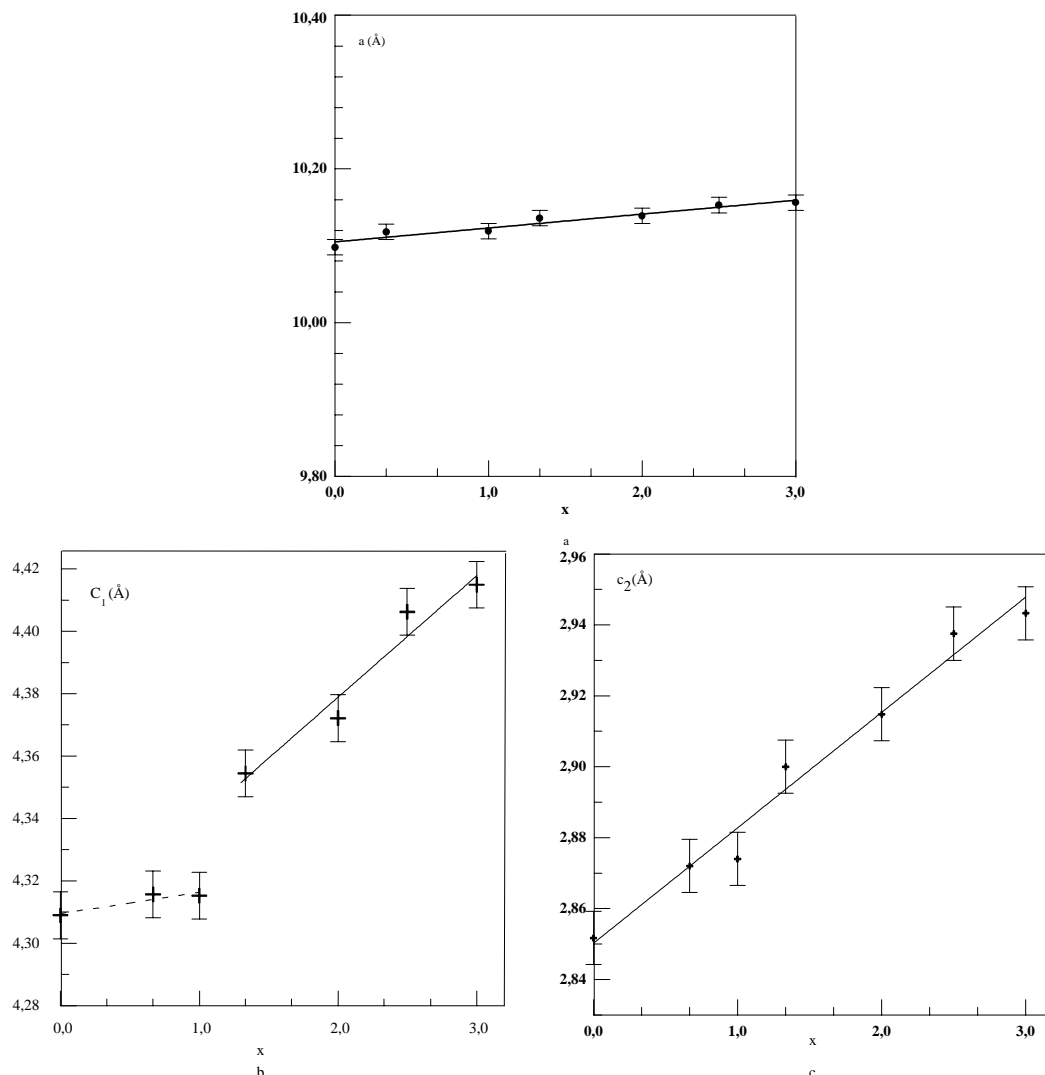
L'étude des deux compositions limites de la solution solide  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ,  $x = 0$  ( $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$ ) et  $x = 3$  ( $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ) a montré en fonction de  $x$  une évolution de la structure d'un modèle incommensurable vers un modèle commensurable. Cette dernière pouvant être décrite dans une maille avec un paramètre  $c$  proche de  $8,8\text{\AA}$ .

Les diagrammes de diffraction de compositions intermédiaires ( $x = 2/3, 1, 4/3, 2, 5/2$ ) ont été indexés en considérant le modèle à deux sous-réseaux caractérisés par le même paramètre  $a$  et deux paramètres  $c_1$  et  $c_2$  respectivement (Tableau CIII 9).

composés	$a$ (Å)	$c_1$ (Å)	$c_2$ (Å)
$\text{Ba}_{12}\text{Pt}_3\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 0$ )	10,098(5)	4,309(5)	2,852(5)
$\text{Ba}_{12}\text{Ba}_{0,67}\text{Pt}_{2,33}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 2/3$ )	10,119(2)	4,314(5)	2,872(4)
$\text{Ba}_{12}\text{Ba}_1\text{Pt}_2\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 1$ )	10,119(3)	4,315(6)	2,873(5)
$\text{Ba}_{12}\text{Ba}_{1,33}\text{Pt}_{1,67}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 4/3$ )	10,136(1)	4,355(4)	2,903(3)
$\text{Ba}_{12}\text{Ba}_2\text{Pt}_1\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 2$ )	10,139(1)	4,372(2)	2,915(1)
$\text{Ba}_{12}\text{Ba}_{2,5}\text{Pt}_{0,5}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 5/2$ )	10,153(6)	4,407(1)	2,938(2)
$\text{Ba}_{12}\text{Ba}_3\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $x = 3$ )	10,156(5)	4,415(4)	2,943(5)

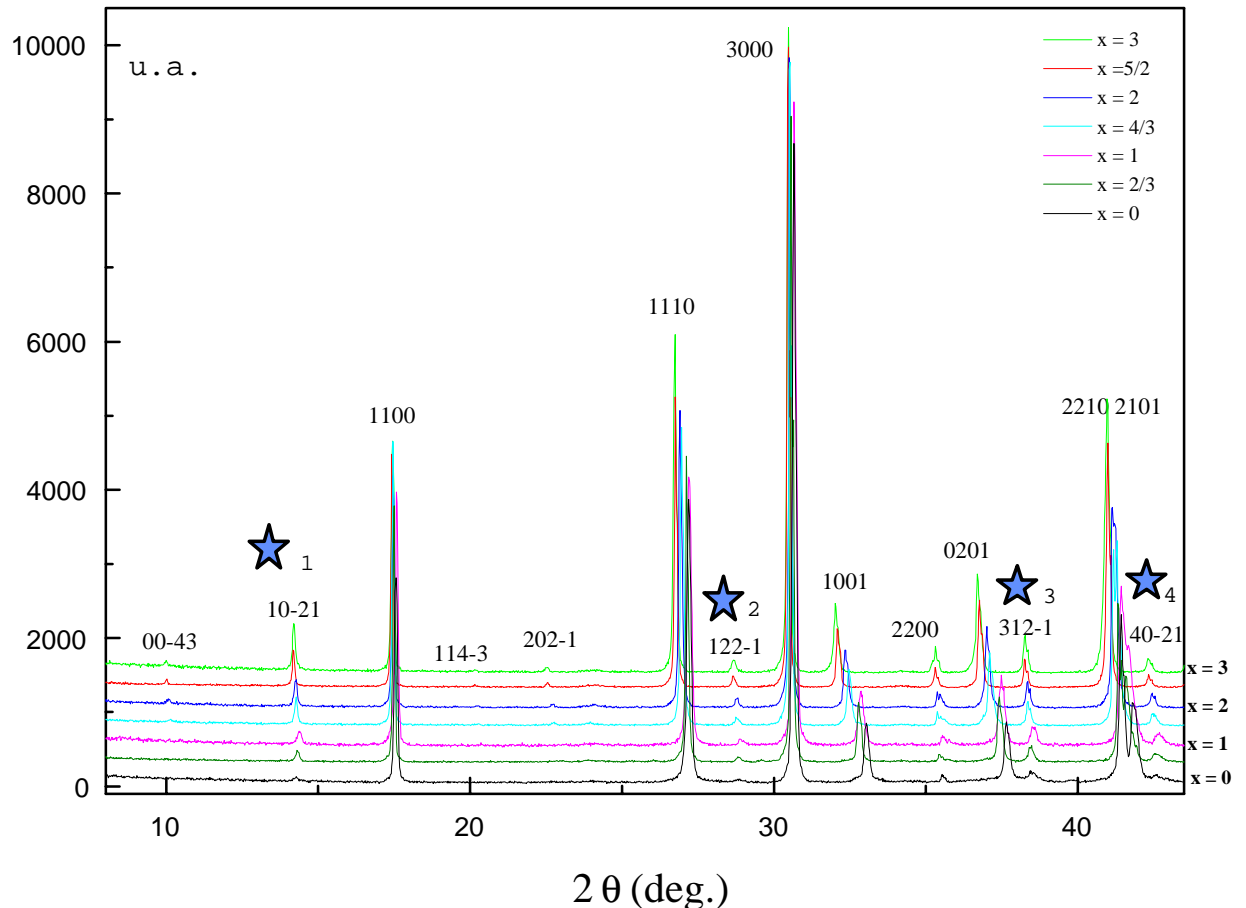
Tableau CIII 9 Paramètres de maille des composés  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{1-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) en considérant deux sous-réseaux.

Comme le montre la figure C III 13, l'évolution du paramètre  $a$  est linéaire avec  $x$  comme il a été observé lors de l'indexation en trois dimensions (Figure C III 2a (page 90)). En revanche, la variation des paramètres  $c_1$  et  $c_2$  n'obéit pas à la même loi. Le paramètre  $c_2$  qui correspond au sous-réseau [(Ba,Pt)O<sub>3</sub>] augmente quasi régulièrement avec  $x$  ce qui traduit la substitution du baryum au platine dans les sites prismatiques trigonaux alors qu'une discontinuité est observée dans l'évolution du paramètre  $c_1$  pour  $x = 1$  (Figure C III 13). Ce point correspond au passage structure modulée incommensurable-commensurable. On peut imaginer que la taille importante du baryum joue un rôle prépondérant dans cette transition.



**Figure CIII 13 Représentation de la variation des paramètres  $a$  (a) ,  $c_1$  (b) et  $c_2$  (c) de la solution solide  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ).**

L'évolution des diagrammes de diffraction X pour  $8^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$  en fonction de  $x$  est donnée à la figure CIII 14. L'indexation qui est donnée correspond aux quatre indices HKLm sachant bien que dans le domaine commensurable ( $c = 3xc_2 = 2xc_1$  soit  $\gamma = 1,5$ ) cette indexation peut être transformée à trois indices HKL' avec  $L' = 2L+3m$ .



**Figure CIII 14 Diagrammes de rayons X de la série  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  en fonction de  $x$ .**

On peut noter que l'intensité des raies principales de chaque sous-réseau (indexation HKL0 et HK0m) est quasi constante en fonction de  $x$ . En revanche, les véritables satellites marqués d'une étoile sur la figure CIII 14 ont des intensités qui augmentent avec  $x$  et ceci d'autant plus que la structure devient commensurable. Cette augmentation d'intensité résulte de la superposition des taches satellites dans le domaine commensurable comme le prévoit la théorie (voir encart sur les structures modulées page 93).

Quelques exemples significatifs de variation d'intensité sont donnés au tableau CIII 10.

	HKLm 3000	HKLm 1100	HKLm 1110	HKLm 1001	HKLm 10-21 sat 1	HKLm 122-1 sat 2	HKLm 312-1 sat 3
Ba <sub>15</sub> Pt <sub>6</sub> O <sub>27</sub> (x=3)	100	36	50	11	7,2	2,0	5,5
Ba <sub>14,5</sub> Pt <sub>6,5</sub> O <sub>27</sub> (x=5/2)	100	36	47	9	5,8	1,8	4,6
Ba <sub>14</sub> Pt <sub>7</sub> O <sub>27</sub> (x=2)	100	33	45	15	4,1	1,4	3,9
Ba <sub>13,33</sub> Pt <sub>7,67</sub> O <sub>27</sub> (x=4/3)	100	42	43	8	4,0	1,2	3,6
Ba <sub>13</sub> Pt <sub>8</sub> O <sub>27</sub> (x=1)	100	44	48	9	1,8	0,8	2,3
Ba <sub>12,67</sub> Pt <sub>8,33</sub> O <sub>27</sub> (x=2/3)	100	43	48	9	1,6	0,7	2,3
Ba <sub>12</sub> Pt <sub>9</sub> O <sub>27</sub> (x=0)	100	41	45	9	0,5	0,4	1,5

**Tableau CIII 10 Evolution des intensités des raies principales et satellites en fonction de x.**

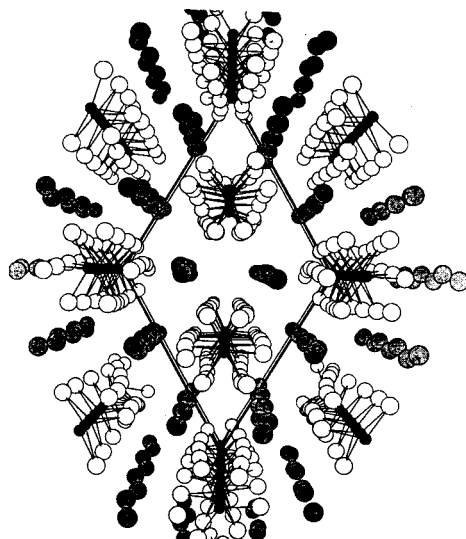
Ces observations confirment que la structure est de type « composite » avec deux sous-réseaux. Le premier sous-réseau est relatif aux atomes de baryum qui s'insèrent entre les chaînes [(Ba,Pt)O<sub>3</sub>] et qui assurent la cohésion de la structure. Le deuxième sous-réseau est constitué d'octaèdres et de prismes trigonaux partageant des faces communes qui forment des chaînes parallèles à l'axe c (Figures C III 12 et 16). Ce sous-réseau a pour composition [(Ba,Pt)O<sub>3</sub>]. Vu sous cet aspect, on peut imaginer une certaine décorrélation entre ces deux sous-réseaux selon la valeur de x, ce qui peut expliquer l'existence de la modulation.

Il est évident que le modèle schématique d'empilements de couches mixtes [A<sub>3</sub>O<sub>9</sub>] et [A<sub>3</sub>A'O<sub>6</sub>], selon la formulation générale A<sub>3n+3</sub>A'<sub>n</sub>B<sub>n+3</sub>O<sub>9+6n</sub>, décrit précédemment pour expliciter ces types structuraux ne permet pas d'imaginer l'existence de structures modulées. Cependant il conserve tout son caractère prédictif quant à l'existence de nouveaux polytypes ou membres de cette série.

La structure de la phase Ba<sub>x</sub>(Cu,Pt)O<sub>3</sub> avec x ≈ 1,317 (Ukey K. 1993 et Shishido T. 1996) a largement servi de ligne conductrice à cette discussion. La structure a été déterminée selon le concept de structure « composite » en (3+1) dimensions. Les paramètres de maille de chaque sous-réseau sont respectivement a<sub>1</sub> = 5,817Å, c<sub>1</sub> = 4,233Å (sous-réseau baryum) et a<sub>2</sub> = a<sub>1</sub>√3 = 10,075Å et c<sub>2</sub> = 2,787Å. Le supergroupe d'espace est P31c (1/31/3γ<sub>1</sub>) et R3m (00γ<sub>2</sub>):0s avec γ<sub>1</sub> = 1,512 pour le premier et γ<sub>2</sub> = 1/γ<sub>1</sub> pour le second sous-réseau (l'explication de cette nomenclature est donnée en annexe). Ces deux sous-réseaux étant incommensurables

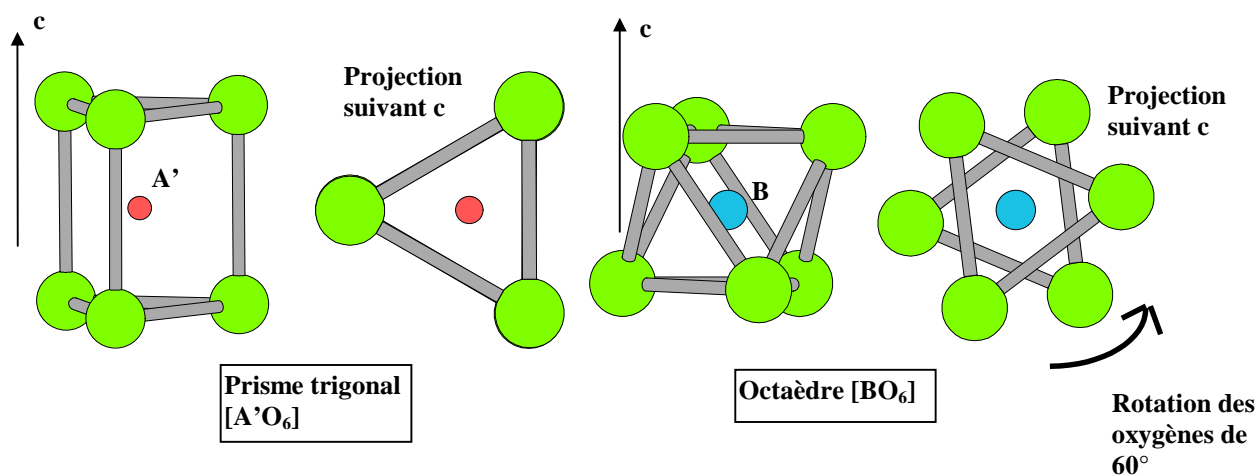


l'un avec l'autre. La modulation est à la fois de déplacement et de substitution (répartition des atomes de cuivre et de platine dans les sites octaédriques et prismatiques triangulaires). Une représentation de la structure modulée vue selon l'axe  $c$  est donnée à la figure CIII 15 (Photocopiee dans la publication d'Ukey K. 1993).



**Figure C III 15 Structure de  $Ba_x(Pt,Cu)O_3$  vue en perspective.**

Les chaînes  $[(Cu,Pt)O_3]$  sont parallèles à l'axe  $c$  et peuvent être décrites en considérant comme motif de base un prisme trigonal dont l'axe ternaire est parallèle à l'axe  $c$ . Au fur et à mesure que l'on se déplace le long de cet axe, il se produit une rotation continue des triangles d'oxygène constituant le prisme initial de façon à former des sites octaédriques plus ou moins déformés. Comme le montre la figure CIII 16, le passage d'un prisme trigonal à un octaèdre résulte simplement d'une rotation de  $60^\circ$  des deux plans d'oxygène l'un par rapport à l'autre.



**Figure CIII 16 Passage d'un prisme trigonal à un octaèdre.**

La séquence entre site octaédrique et prismatique est corrélée au vecteur de modulation observé. Pour la structure de  $Ba_x(Cu,Pt)O_3$ , la séquence est proche de 1 prisme pour 2 octaèdres. Corrélativement à cette modulation de déplacement des atomes d'oxygène, les atomes métalliques ont simultanément une modulation de déplacement et d'occupation. Cette dernière est telle que le platine tétravalent occupe approximativement 100% des sites octaédriques alors que pour les prismes trigonaux elle serait de  $1/3 Pt + 2/3 Cu$ . L'hypothèse proposée est que ces derniers seraient à l'état divalent. Par ailleurs, il a été considéré une modulation de déplacement des atomes de baryum.

Au cours de cette étude, nous avons eu connaissance de travaux de Vacinova J *et al.* qui ont déterminé sur monocristal la structure de la phase  $Ba_4Pt_2^{4+}(Pt^{2+}_{1-y}Ba^{2+}_y)O_9$  avec  $y = 0,043$ . Cette composition est très proche de  $Ba_4Pt_3O_9$  soit  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$ . Comme dans notre cas, ils ont observé que la structure est incommensurable avec cependant un vecteur  $q^*$  très proche de la commensurabilité ( $q^* = 0,507\text{\AA}$ ). La structure a été déterminée dans l'approche commensurable en considérant une maille monoclinique pseudo orthorhombique. La symétrie hexagonale apparente des clichés de diffraction a été interprétée par l'existence de macles (six individus de macles) liés au pseudo axe 6. Le choix de la symétrie monoclinique a eu pour but de positionner certains atomes de platine dans une des faces du prisme comme il est raisonnable de le penser pour du platine divalent. Cependant, une des faiblesses du modèle est qu'il fait intervenir un très grand nombre de variables dans l'affinement (29 atomes et 79 paramètres  $x, y, z$  pour les positions). Bien que le modèle modulé proposé par Ukey *et al.* (1993) soit séduisant, il n'en demeure pas moins que la localisation précise du platine divalent demeure. En effet il nous semble peu probable qu'il occupe le centre des prismes trigonaux. En cours de rédaction, nous avons pris connaissance d'une publication de M. Huvé *et al.* (1998) sur l'étude par microscopie électronique de phases homologues dans le système Sr-Ni-O. Les auteurs ont en particulier montré que les structures évoluent sous le faisceau d'électrons.

## 7-Tests catalytiques

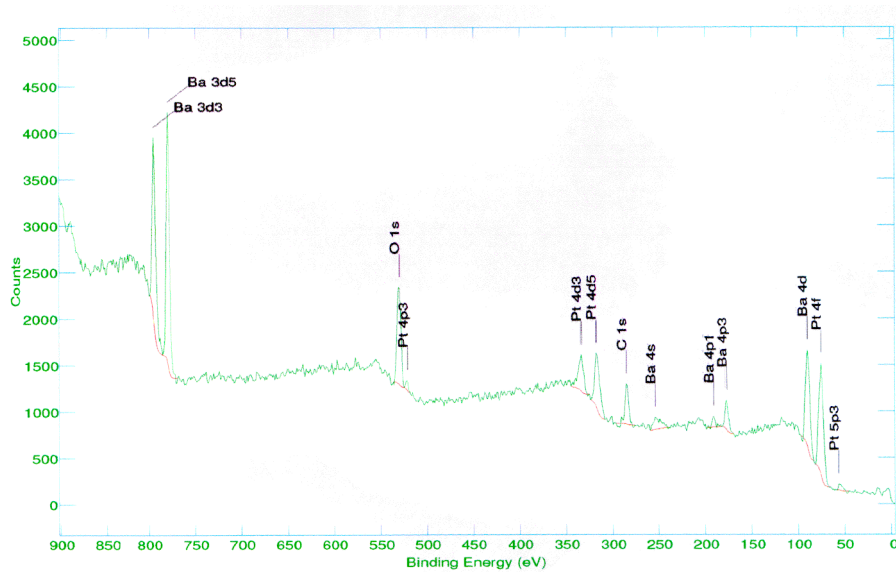
Si un nombre considérable de travaux ont été effectués sur les catalyseurs d'oxydation à base de platine métallique, notamment en post-combustion automobile (Yu Yao Y. F. 1980, 1984) à notre connaissance, peu d'études ont été menées sur les oxydes de platine. Les seuls

travaux connus datent de 1977 (Johnson D. W. Voorhoeve R. J. H.), dans lesquels il a été montré que le composé  $\text{BaPtO}_3$  avait une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone supérieure à celle du platine métallique. Notre objectif principal a été d'amorcer une étude des propriétés catalytiques des oxydes précédemment élaborés vis-à-vis de l'oxydation du monoxyde de carbone afin d'essayer de corrélérer les propriétés catalytiques avec la structure cristallographique. L'intérêt de l'étude des propriétés catalytiques d'un tel système est multiple. D'un point de vue fondamental, il est intéressant de corrélérer la présence de platine à plusieurs degrés d'oxydation aux propriétés catalytiques. Du point de vue des applications, une meilleure connaissance des phénomènes catalytiques liés au système Ba-Pt-O semble importante car des études récentes montrent que l'ajout de baryum (sous forme de carbonates) à des catalyseurs platine métal (dispersés sur alumine) apporte des améliorations sur la stabilité thermique et l'activité catalytique (Labalme V 1995, 1996). Ces mesures d'activité catalytique ont été complétées par des analyses chimiques de surface (ESCA), des déterminations de surfaces spécifiques (BET) et des analyses morphologiques (MEB).

a) Propriétés superficielles et texturales de nos composés

$\alpha$ ) ESCA : Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

Les analyses ESCA (XPS) ont été réalisées au CECAMA (Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés) par C. Labrugère sur le spectromètre ESCA VG Scientific 220i-XL. Les spectres complets (survey) montrent la présence attendue des éléments C, O, Ba, Pt. Un exemple de spectre global est présenté figure CIII 17.



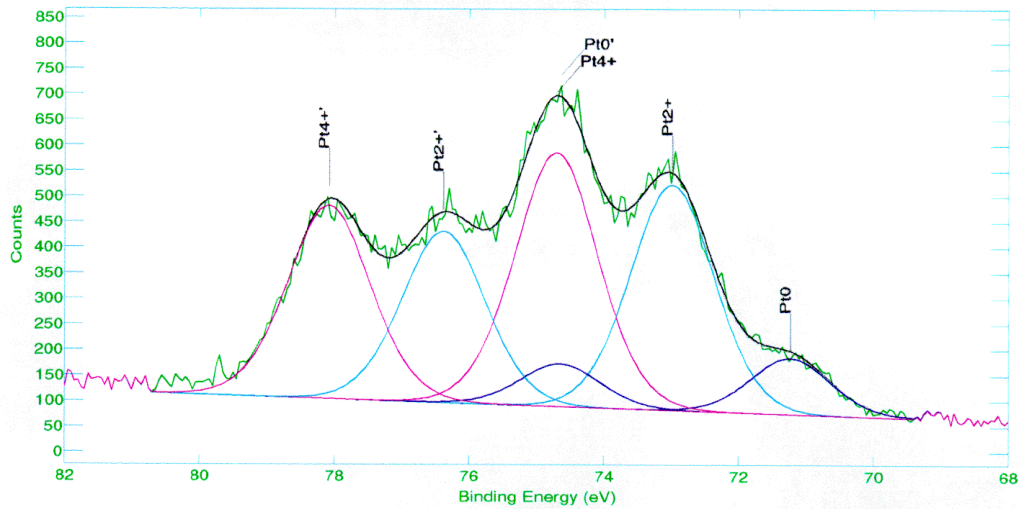
**Figure CIII 17 Balayage global (ou survey) en énergie d'un composé du système Ba-Pt-O.**

Les spectres obtenus, sont étalonnés par rapport au pic référence du carbone C1s à 284,6eV. Une correction d'effet de charges a été opérée sur nos échantillons compte tenu de leur caractère isolant. L'étude a été focalisée sur l'élément platine. Le pic du Pt4f (doublet Pt4f<sub>7/2</sub> et Pt4f<sub>5/2</sub>) a permis de quantifier le taux de platine et d'identifier son état d'oxydation en surface. Comme il a été mentionné dans la littérature, ce doublet se situe dans la zone d'énergie de liaison comprise entre 70 eV et 80 eV et présente un  $\delta_{EL}$  d'environ 3,35eV et des largeurs à mi-hauteur (FWHM) de 1,48eV (Cahen D. 1974 a et b, Briggs D. 1990).

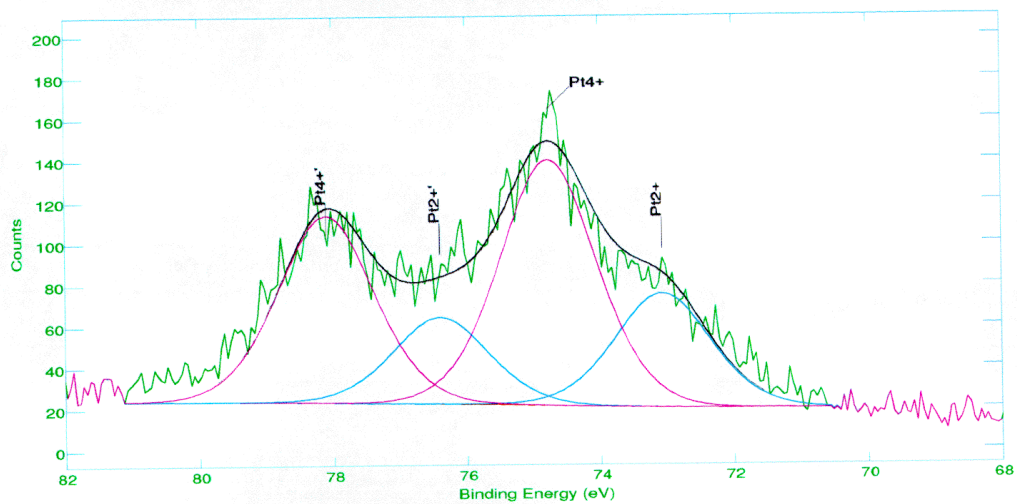
Les résultats obtenus sont présentés figures CIII 18a, b et c. Dans le cas de Ba<sub>12</sub>Pt<sub>9</sub>O<sub>27</sub>, l'analyse du spectre montre que le platine se trouve bien aux deux états d'oxydation +4 et +2 (avec une toute petite composante à basse énergie attribuée au platine métal qui peut être due à l'ultra-vide utilisé par cette technique). Les valeurs obtenues (énergie de liaison,  $\delta_{EL}$  et FWHM) après l'affinement sont en parfait accord avec celles de la littérature. Le rapport de la surface des pics entre Pt<sup>4+</sup> et Pt<sup>2+</sup> est théoriquement de 2/1 alors qu'expérimentalement il est proche de 5/4. En ce qui concerne Ba<sub>13</sub>Pt<sub>8</sub>O<sub>27</sub>, la contribution du platine divalent diminue comme attendue et le rapport Pt<sup>4+</sup>/Pt<sup>2+</sup> expérimental tend vers 7/3 (rapport théorique 3/1). Dans le cas de Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub>, l'analyse montre qu'à 88% le degré d'oxydation du platine en surface est 4+. Les valeurs de  $\delta_{EL}$  et de FWHM déterminées précédemment ont été utilisées pour la déssommation du spectre de Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub>. Afin que la somme des pics corresponde le mieux possible à la courbe expérimentale, une composante supplémentaire a été prise en

compte (épaulement observé à basse énergie) qui peut-être soit attribuée à du platine divalent ou soit aux effets de charges très présents sur ce composé.

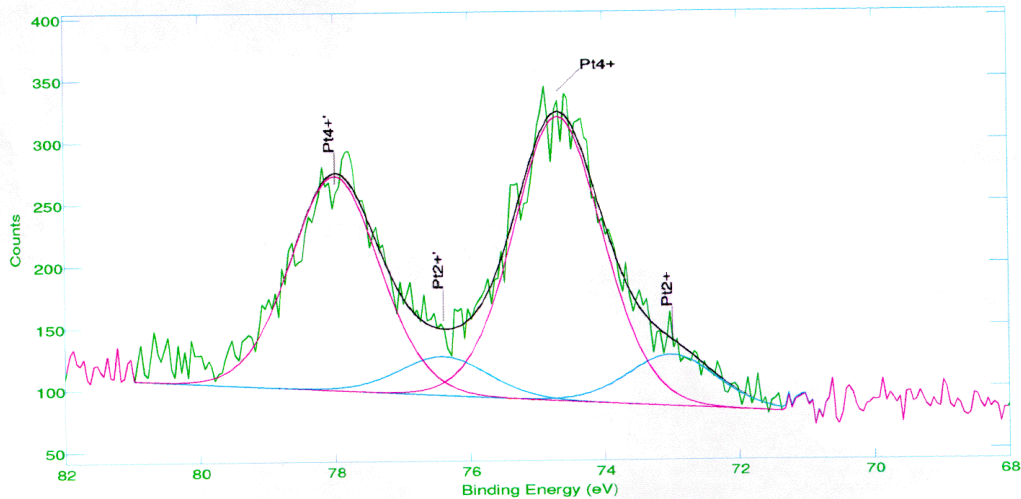
Bien que ces résultats ne soient que préliminaires quant à l'évolution du degré d'oxydation du platine à la surface des échantillons ; ils sont cependant en bon accord avec les hypothèses proposées sur les degrés d'oxydation théoriques du platine.



a



b



c

Figure C III 18 Analyse des spectres XPS de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  (a)  $\text{Ba}_{13}\text{Pt}_8\text{O}_{27}$  (b) et  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  (c)

β) Aire spécifique par adsorption physique d'azote (aire B.E.T.)

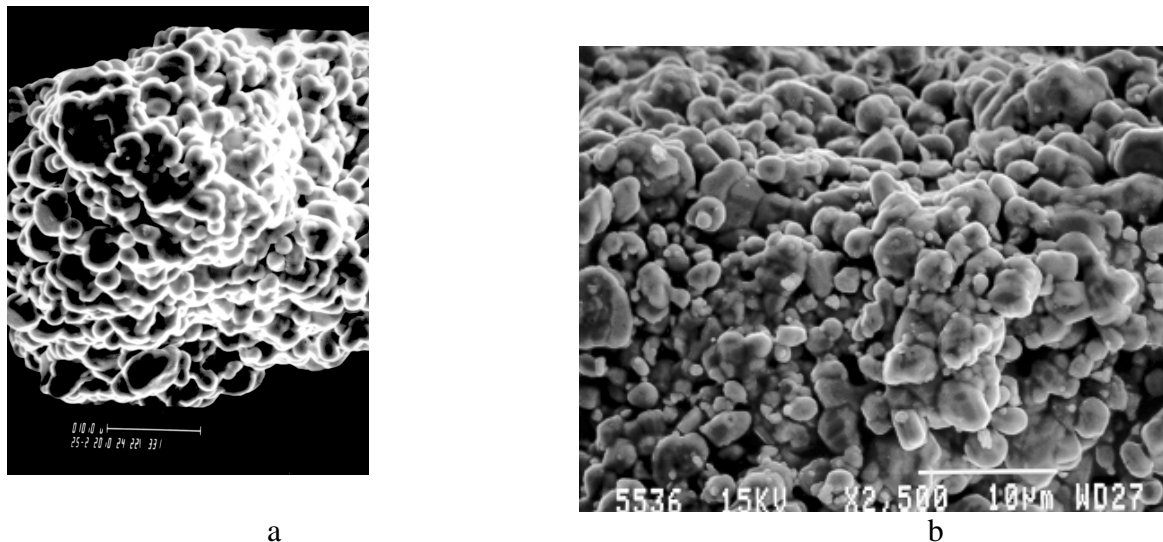
La comparaison de différents catalyseurs d'un point de vue du taux de conversion suppose qu'ils possèdent des surfaces spécifiques équivalentes. La détermination des aires spécifiques a été effectuée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.). Les valeurs obtenues évoluent dans la gamme de 0,5 à 1,2  $\text{g}/\text{m}^2$  (tableau C III 11). Elles correspondent à celles généralement observées pour des échantillons préparés par réaction à l'état solide à hautes températures.

Composés	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$	1,2(1)
$\text{Ba}_{13}\text{Pt}_8\text{O}_{27}$	0,9(1)
$\text{Ba}_{14}\text{Pt}_7\text{O}_{27}$	0,5(1)
$\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$	0,8(1)

Tableau CIII 11 Surfaces spécifiques des composés  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .

γ) Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

Des observations par microscopie à balayage ont permis de caractériser la morphologie de nos échantillons. Sur les figures CIII 19a et b sont respectivement rassemblées les micrographies de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  et  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ . Dans les deux cas, les particules présentent une répartition hétérogène de tailles. La taille moyenne estimée des particules est de l'ordre du micromètre.



**Figure C III 19 Cliché de microscopie électronique à balayage de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  (a) et  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  (b).**

b) Propriétés catalytiques

Les expériences de catalyse ont été réalisées sous la direction de P. Alphonse au Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques de Toulouse dirigé par le Professeur A. Rousset. La réaction étudiée a été l'oxydation totale du CO par  $\text{O}_2$ . Le choix de cette réaction s'explique par les nombreux travaux fondamentaux dont elle a fait l'objet notamment dans le cas du platine métal (Yablonskii G. S.1991).

#### $\alpha$ ) Résultats expérimentaux

##### *- Conditions expérimentales*

Les tests catalytiques ont été effectués dans un réacteur tubulaire fonctionnant en régime différentiel. Un tel réacteur est conçu de façon à ce que la composition des gaz entrant et sortant varie peu. Pour cela, les réactifs doivent passer sur une faible masse de catalyseur avec une vitesse telle que les produits de la réaction soient instantanément entraînés hors du réacteur. L'analyse du flux gazeux étant ensuite réalisée par chromatographie en phase

gazeuse. Nous avons donc déterminé au préalable les conditions expérimentales (en faisant varier le rapport masse de catalyseur / débit gazeux) dans lesquelles la réaction n'était pas limitée par des phénomènes de diffusion (si la vitesse de la réaction est très rapide, il se crée un gradient de concentration au sein du fluide gazeux à proximité de la surface du catalyseur, le flux de réactifs n'étant pas suffisant pour permettre une parfaite homogénéité des concentrations sur la totalité de la surface active). Dans notre cas, les conditions optimales sont obtenues pour une masse de 10 mg de catalyseur mélangée à 20 mg de SiC sous un débit total de 80 cc/min.

- *Stabilité de l'activité catalytique*

Il est important de vérifier au préalable que l'activité des catalyseurs n'est pas altérée au cours des tests catalytiques successifs. Nous avons donc suivi la variation de l'activité intrinsèque (voir définition partie A) des échantillons en fonction de la température lors de quatre tests successifs. Les résultats sont identiques pour les quatre compositions ( $Ba_{12}Pt_9O_{27}$ ,  $Ba_{13}Pt_8O_{27}$ ,  $Ba_{14}Pt_7O_{27}$ ,  $Ba_{15}Pt_6O_{27}$ ), la figure CIII 20 représente ceux de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$ . Après une phase d'activation du catalyseur (courbe 0), l'activité reste stable (courbes 1, 2 et 3) ; ceci est probablement lié à la faible surface spécifique de nos échantillons compte tenu de la méthode de synthèse utilisée.

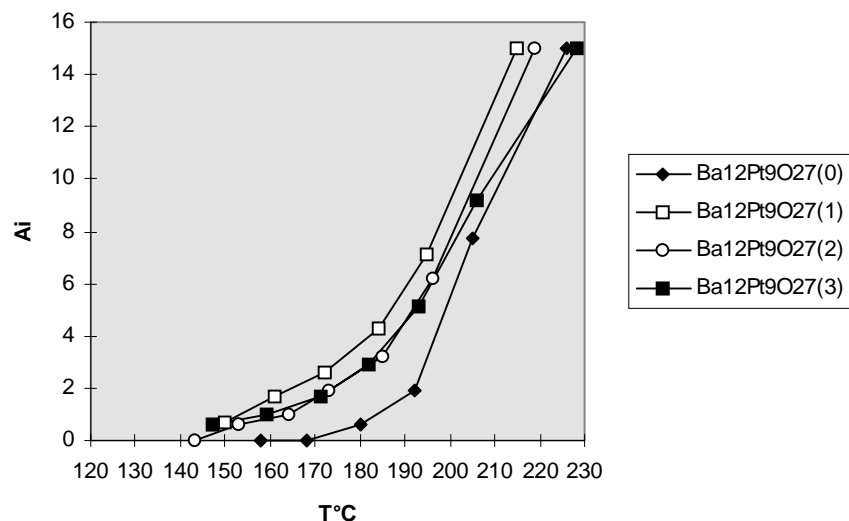
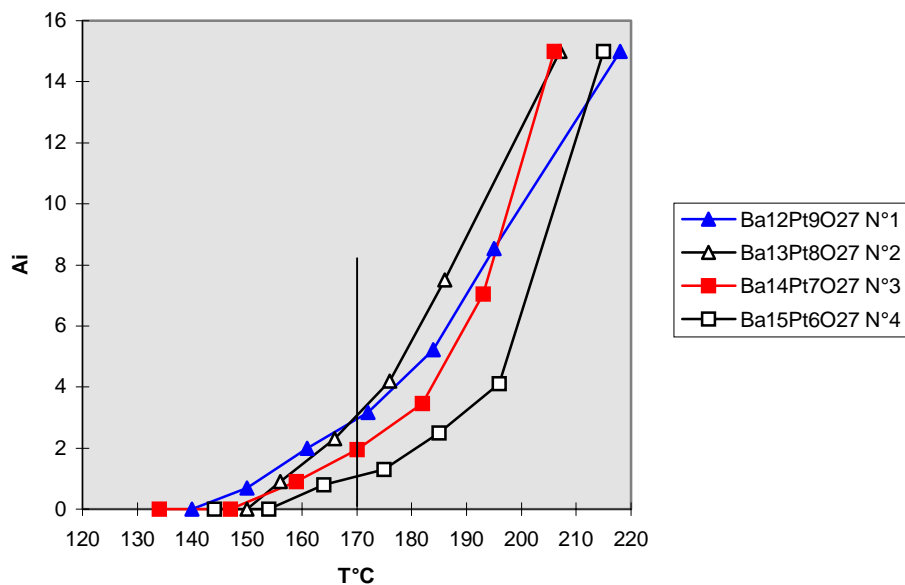


Figure CIII 20 Etude de la désactivation du catalyseur  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  en fonction du temps ( $A_i$  ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\times 10^7$ )).

- *Influence de la teneur en platine dans le site prismatique*



Les variations thermiques de l'activité intrinsèque en fonction de la composition sont reportées à la figure CIII 21.



**Figure CIII 21 Variation de l'activité catalytique ( $A_i$  ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) $\times 10^7$ ) intrinsèque en fonction de la température pour différents teneurs en platine divalent.**

En dessous de 170°C, l'activité catalytique décroît avec la teneur en  $\text{Pt}^{2+}$ , l'échantillon de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  (N°1) étant le plus actif. Cependant il apparaît qu'au dessus de 170°C, c'est la phase  $\text{Ba}_{13}\text{Pt}_8\text{O}_{27}$  (N°2) qui devient la plus active.

### β) Détermination des énergies d'activation

L'énergie d'activation est liée au mécanisme de la réaction (voir définition partie A), elle représente l'énergie à apporter aux réactifs pour qu'ils se transforment. Un changement de mécanisme se traduit généralement par une modification de celle-ci. La détermination de l'énergie d'activation est effectuée à partir de la droite  $\ln(\tau) = f(1/T)$ ,  $\tau$  étant le taux de conversion (voir définition partie A).

Dans notre cas, les énergies mesurées sont du même ordre de grandeur (Tableau CIII 12) quelle que soit la teneur en platine;

Composés	Energie d'activation (kJ/mole)
$\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$	94(2)
$\text{Ba}_{13}\text{Pt}_8\text{O}_{27}$	102(2)

Ba <sub>14</sub> Pt <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	97(2)
Ba <sub>15</sub> Pt <sub>6</sub> O <sub>27</sub>	90(2)
Pt métal	90(2)

**Tableau CIII 12 Energies d'activation apparentes.**

A titre de comparaison nous avons aussi testé l'évolution de l'activité en fonction de la température d'un échantillon de poudre de platine métallique (tamisé 40  $\mu\text{m}$ ). L'énergie d'activation observée est de 90 kJ/mole ; elle est donc proche de celle mesurée pour nos échantillons.

### $\gamma$ ) Détermination des ordres réactionnels

La variation, à température constante, de la pression partielle du mélange en proportion stoechiométrique  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , permet de connaître l'ordre global de la réaction. La détermination de l'ordre partiel par rapport à l'un des réactifs se fait en employant la méthode de la dégénérescence de l'ordre. Celle-ci consiste à rendre la vitesse d'une réaction à plusieurs réactifs,  $v = k[A_1]^{\alpha_1}[A_2]^{\alpha_2}$  ( $v$  est la vitesse de la réaction,  $k$  la constante de vitesse,  $\alpha_i$  l'ordre cinétique partiel relatif au réactif  $i$  et  $\alpha_1 + \alpha_2$  l'ordre global de la réaction), dépendante d'un seul. Pour cela, le réactif par rapport auquel on veut déterminer l'ordre est mis en concentration beaucoup plus faible que celle des autres réactifs, ce qui revient à garder la concentration de ces derniers à peu près constante. Les pentes des droites obtenues en traçant  $\ln(A_i)$  en fonction de  $\ln(P_{\text{CO}})$  et  $\ln(A_i)$  en fonction de  $\ln(P_{\text{O}_2})$  conduisent respectivement aux ordres partiels par rapport à CO et O<sub>2</sub>. La différence entre la somme des ordres partiels et l'ordre global permet d'évaluer l'ordre par rapport au CO<sub>2</sub>. La température d'analyse a été choisie de manière à ce que les taux de conversion restent inférieurs à 10%.

Les valeurs expérimentales des ordres réactionnels sont les suivantes :

Catalyseur	Ordre / CO	Ordre / O <sub>2</sub>	Somme des ordres partiels	Ordre global
Ba <sub>12</sub> Pt <sub>9</sub> O <sub>27</sub>	-0,34	0,64	0,30	0,32
Ba <sub>13</sub> Pt <sub>8</sub> O <sub>27</sub>	-0,54	0,76	0,22	0,24
Ba <sub>15</sub> Pt <sub>6</sub> O <sub>27</sub>	-0,71	0,90	0,19	0,18

Pt métal	-0,70	0,90	0,20
----------	-------	------	------

**Tableau CIII 13 Ordres réactionnels.**

Il apparaît que l'ordre par rapport au CO est négatif dans tous les cas et que par ailleurs il décroît avec le taux de platine divalent. Pour Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub> qui ne contient plus formellement de Pt<sup>2+</sup>, il est égal à la valeur mesurée pour le platine métal (-0,7). Inversement l'ordre par rapport à O<sub>2</sub> est positif dans tous les cas et croît lorsque le taux de platine divalent diminue. Comme pour l'ordre par rapport au CO, la valeur trouvée pour Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub> est identique à celle obtenue pour le Pt métal.

Dans tous les cas, l'ordre global est en accord avec la somme des ordres partiels (tableau CIII 13). Le produit de la réaction (CO<sub>2</sub>) n'intervient donc pas dans la cinétique de la réaction.

### c) Discussion

Le mécanisme de la réaction d'oxydation du CO sur Pt a été étudié par Bonzel et Ku (1972). Il peut être schématisé par les quatre réactions suivantes :



On peut remarquer qu'il est nécessaire de dissocier O<sub>2</sub> pour que la réaction s'établisse mais CO n'a pas besoin de s'adsorber pour réagir. La réaction 3 correspond à un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood (LH) (Bielanski A. 1991) alors que la réaction 4 correspond à un mécanisme de type Eley-Rideal (ER) (Bielanski A. 1991). La vitesse de la réaction est limitée par l'adsorption dissociative de O<sub>2</sub> (réaction 1) sachant que la réaction entre espèces adsorbées (réaction 3) est plus rapide que la vitesse d'adsorption de O<sub>2</sub>.

En pratique, la cinétique globale est fortement dépendante du taux de recouvrement de la surface par le CO. En effet, sur une surface initialement recouverte par CO, une période d'induction est observée avant la formation de CO<sub>2</sub> pour laquelle la vitesse est limitée par le

transfert de CO de la surface. En revanche, sur une surface initialement recouverte par O<sub>2</sub>, la vitesse de réaction atteint une valeur élevée presque instantanément après l'exposition au monoxyde de carbone. Le fait que CO inhibe l'adsorption dissociative de O<sub>2</sub> se traduit par un ordre négatif par rapport au CO. Par ailleurs, l'augmentation de la température accroît la désorption du CO, ce qui libère des sites d'adsorption pour l'oxygène et entraîne un démarrage brutal de l'oxydation catalytique du CO.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la réaction catalytique d'oxydation du CO par des oxydes (Bielanski A. 1991), cependant l'ordre par rapport au CO est toujours positif (il varie selon la température entre 0,5 et 1)

Nos résultats sont en fait plus proches de ceux observés pour l'oxydation de CO avec le platine métal que pour des oxydes. D'autre part, les cinétiques observées évoluent avec le taux de Pt<sup>2+</sup> avec pour l'oxyde ne contenant pas de Pt<sup>2+</sup> (Ba<sub>15</sub>Pt<sub>6</sub>O<sub>27</sub>) un comportement similaire à celui du platine métal. Ceci peut s'expliquer par le fait que lorsque le platine métallique supporté est exposé à l'air ambiant, on le retrouve sous une forme oxydée en surface (limitée aux couches superficielles) (Rogemond E. 1996). Ces résultats laissent penser que l'inhibition de la chimisorption de O<sub>2</sub> par CO serait moins forte sur les sites Pt<sup>2+</sup> que sur les sites Pt<sup>4+</sup>. Ce qui expliquerait la meilleure réactivité à basse température des oxydes contenant le plus de Pt<sup>2+</sup>. Par analogie avec le mécanisme proposé pour le platine métallique, l'adsorption de l'oxygène est l'étape limitante ou Etape Déterminant la Vitesse (EDV, voir définition partie A).

## 8- Conclusion

L'investigation du système Ba-Pt-O (partie riche en baryum) a permis de mettre en évidence la solution solide  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  avec  $0 < x < 3$ , où  $x$  représente la proportion de platine divalent dans le site prismatique, le platine tétravalent occupant le site octaédrique. Les hypothèses relatives aux degrés d'oxydation du platine ont été confirmées par des mesures ESCA (XPS). La structure correspond en première approximation au membre  $n = 3$  de la famille  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$ . Elle peut être décrite par des chaînes parallèles à l'axe  $c$  constituées de deux octaèdres à face commune séparés par un prisme à base triangulaire occupé soit par du baryum ou du platine  $2+$ . Cependant, bien que très utile, cette description est trop schématique pour rendre compte de la structure réelle. Les études cristallographiques par diffraction des électrons et des rayons X révèlent que la structure est modulée incommensurable pour  $0 \leq x \leq 1$  alors qu'elle est commensurable pour  $x > 1$ . Il a été montré que la meilleure manière de décrire la structure est d'utiliser le concept de structure « composite » ou « misfit » en considérant deux sous-réseaux imbriqués l'un dans l'autre : le réseau [Ba] et le réseau [(Ba/Pt)O<sub>3</sub>]. Pour la phase  $Ba_{15}Pt_6O_{27}$ , caractérisée par un vecteur de modulation commensurable, une structure de base a été proposée en vue d'une détermination plus fine en utilisant le concept de cristallographie en (3+1) dimensions.

L'étude des propriétés catalytiques de la solution solide  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  a montré que, compte tenu de leur faible surface spécifique, ces composés sont de bons catalyseurs de l'oxydation totale de CO par O<sub>2</sub>. Leur activité varie en fonction de la teneur en ions Pt<sup>2+</sup> en sites prismatiques ; il apparaît que la réactivité des ions Pt<sup>2+</sup> est meilleure à basse température que celle des ions Pt<sup>4+</sup> en sites octaédriques. La comparaison des paramètres cinétiques avec ceux d'un échantillon de platine métallique montre que le composé contenant uniquement du Pt<sup>4+</sup> ( $Ba_{15}Pt_6O_{27}$ ) a un comportement très proche de celui du platine métallique. La meilleure activité des ions Pt<sup>2+</sup> à basse température semble être liée à une chimisorption moins forte du CO sur ces sites que sur les sites Pt<sup>4+</sup>. Bien qu'il s'agisse d'une étude préliminaire, les résultats obtenus laissent présager que les phases testées sont des catalyseurs d'oxydation du CO actifs à plus basse température que le platine métal. Ceci présente un intérêt certain en catalyse de post combustion automobile, car les catalyseurs actuels à base de platine métallique ne commencent à convertir de façon significative qu'au dessus de 200°C.

## REFERENCES

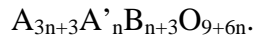
- ABRAHAM F., MINAUD S et RENARD C., *J. Mater. Chem.*, **4(11)**, 1763, **1994**.
- BIELANSKI A. et HABER J., *Oxygène in Catalysis*, Editeur M. Dekker, New-York, **1991**.
- BOIVIN J C., CONFLANT P. et THOMAS D., *Mat. Res. Bull.*, **11**, 1503, **1976**.
- BONZEL H. P. et KU R., *J. Vac. Sci. Techn.*, **9**, 663, **1972**.
- BRIGGS D. et SEAH M. P. (eds), *Practical Surface Analysis, Vol 1*, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, J. Wiley, **1990** (2<sup>nd</sup> édition).
- CAHEN D., IBERS J. A. et MUELLER M. H., *Inorg. Chem.*, **13(1)**, 110, **1974a**.
- CAHEN D., IBERS J. A. et WAGNER Jr. J. B., *Inorg. Chem.*, **13(6)**, 1377, **1974b**.
- CHAMBERLAND B. L. et SILVERMAN S., *J. Less Common Metals.*, **65**, 41, **1979**.
- CHAMBERLAND B. L., *The Study of Ternary Ba-Pt-O*, Research Proposal, **1990**.
- GALLAGHER P. K., JOHNSON D. W., VOGEL E. M., WERTHEIM G. K. et SCHNETTLER F. J., *J. Solid State Chem.*, **21**, 277, **1977**.
- HARADEM P. S., CHAMBERLAND B., KATZ L. et GLEIZES A., *J. Solid State Chem.*, **21**, 217, **1977**.
- HUVE M., RENARD C., ABRAHAM F., VAN TENDELOO G. et AMELINCKX S., *J. Solid State Chem.*, **135**, 1, **1998**.
- JANSSEN T., *Physica*; **42**, 71, **1969**.
- JOHNSON D. W., GALLAGHER P. K., WERTHEIM G. K. et VOGEL E. M., *J. Catal.*, **48**, 87, **1977**.
- LABALME V., BENHAMOU N., GARBOWSKI E., GUILHAUME N. et PRIMET M., *Applied Catalysis A*, **133**, 351, **1995**.
- LABALME V., GARBOWSKI E., GUILHAUME N. et PRIMET M., *Applied Catalysis A*, **138**, 93, **1996**.
- MATHEIS D. P. et SNYDER R. L., *Powder Diffraction*, **9(1)**, 28, **1994**.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J., FULLPROF, LLB Saclay, France, **1997**.
- ROGEMOND E., *thèse*, Université de LYON, **1996**.
- ROUSSEAU M. G., *Compt. Rendu*, **109**, 144, **1889**.
- SCHNEIDER S. J. et McDANIEL C. L., *J. Am. Cer. Soc.*, **52**, 518, **1969**.
- SCHWARTZ K. B. et PREWITT C. T., *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 1, **1984**.
- SHISHIDO T., UKEI K., et FUKUDA T., *J. of Alloys and Compounds*, **237**, 89, **1996**.

- STATTON W. O., *J. Chem. Phys.*, **19**, 3, 1951.
- UKEI K., YAMAMOTO A., WATANABE Y., SHISHIDO T. et FUKUDA T., *Acta Cryst.*, **B49**, 67, 1993.
- VACINOVA J., HODEAU J. L., WOLFERS P., ALKAIM E., LAURIAT J. P., BOUCHET-FABRE B. et CHAMBERLAND B. L., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, **B97**, 102, 1995a.
- VACINOVA J., HODEAU J. L., WOLFERS P., LAURIAT J. P. et ALKAIM E., *J. Synchrotron Rad.*, **2**, 236, 1995b.
- VOORHOEVE R. J. H, JOHNSON D. W., REMEIKA J. P. ET GALLAGHER P. K., *Science*, **195**, 827, 1977.
- WASER J. et McCLANAHAN E. D. Jr. , *J. Chem. Phys.*, **20**, 199, 1952.
- WILKINSON A. P. et CHEETHAM A. K., *Acta Cryst.*, **C45**, 1672, 1989.
- WILKINSON A. P., CHEETHAM A. K., KUNMAN W. et KUICK Å, *Eur. J. Solid State Chem.*, **28**, 453, 1991.
- de WOLFF P. M., *Acta Cryst*, **A30**, 777, 1974.
- de WOLFF P. M., *Acta Cryst*, **A33**, 493, 1977.
- de WOLFF P. M., JANSSEN T. et JANNER A., *Acta Cryst*, **A37**, 625, 1981.
- de WOLFF P. M., JANSSEN T., JANNER A. et VOS-LOOIJENGA A., *International Tables for Crystallography*, Vol C, ed. A. J. C. Wilson, 1992.
- YABLONSKII G. S., BYKOV V. I., ELOKHIN V. I. et GORBAN A. N., *Kinetic Model of Catalytic Reactions*, Elsevier, 1991.
- YU YAO Y. F., *Inorg. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **19**, 293, 1980.
- YU YAO Y. F., *J. Catal.*, **87**, 152, 1984.

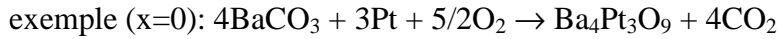
### Fiche Résumée

**Objectif :** Réinvestigation du système Ba-Pt-O (partie riche en baryum)

Synthèse et caractérisation de phase correspondant au membre  $n = 3$  de la série



**Synthèse :** Solution solide  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  avec  $0 \leq x \leq 3$ .  
réaction à l'état solide à  $1150^\circ C$  sous oxygène.



**Caractérisation :** Diffraction des Rayons X (XRD) et des électrons (MET), ESCA (XPS). Propriétés catalytiques : oxydation totale de CO sous  $O_2$ .

- Corrélation de travaux antérieurs au modèle structural proposée par J. Darriet *et al.*

⇒ La structure de la solution solide correspond en première approximation au membre  $n = 3$  de la série  $A_{3n+3}A'_nB_{n+3}O_{9+6n}$

- Mise en évidence d'une structure modulée incommensurable pour  $0 \leq x \leq 1$  et commensurable pour  $x > 1$  par MET et XRD.

⇒ Description à partir du concept de structure « composite » ou « misfit ».

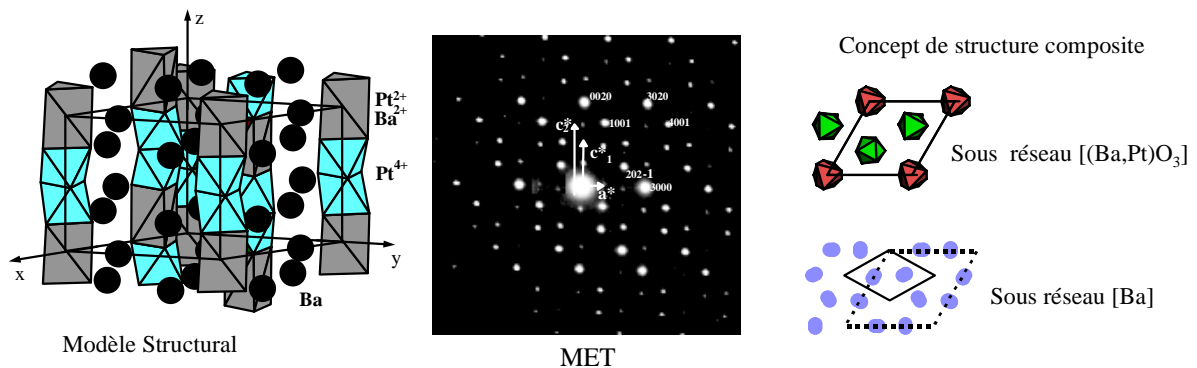
Deux sous-réseaux : [Ba] (paramètres  $a$  et  $c_1$ ) et [(Ba,Pt)O<sub>3</sub>] (paramètres  $a$  et  $c_2$ ).

- Affinement d'une « structure de base » sur poudre par la méthode de Rietveld :

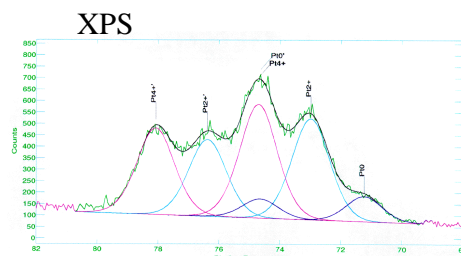
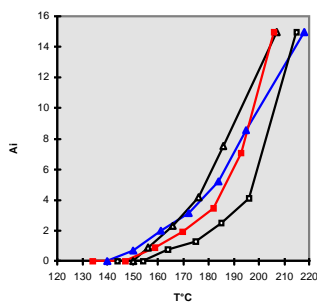
XRD :  $Ba_{15}Pt_6O_{27}$ .

- Corrélation XPS-Propriétés catalytiques.

⇒ Comportement original en fonction du taux de  $Pt^{2+}$  en surface de nos matériaux.



### Catalyse



**Perspective :** - Valorisation des propriétés catalytiques.

- Détermination de la structure sur monocristal en utilisant la cristallographie en 3+1 dimensions.



		Réseau moyen		Réseau n°1 Ba		Réseau n°2 PtO <sub>3</sub>		« composite »	
		a=10,118Å	c=8,631Å	a <sub>1</sub> =5,842Å	c <sub>1</sub> =4,315Å	a <sub>2</sub> =10,119Å	c <sub>2</sub> =2,871Å	a <sub>2</sub> , c <sub>1</sub> , c <sub>2</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	HKLm
2	6,18	6,15	1 0 1					<b>6,17</b>	<b>1 0 -2 1</b>
42	5,06	5,06	1 1 0	5,06	1 0 0	5,06	1 1 0	5,06	1 1 0 0
48	3,286	3,283	1 1 2	3,283	1 0 1			3,284	1 1 1 0
0,7	3,093	3,092	1 2 1					<b>3,095</b>	<b>1 2 2 -1</b>
100	2,923	2,921	3 0 0	2,922	1 1 0	2,921	3 0 0	2,921	3 0 0 0
9	2,731	2,733	1 0 3			2,729	1 0 1	2,729	1 0 0 1
1	2,531	2,530	2 2 0	2,530	2 0 0	2,530	2 2 0	2,530	2 2 0 0
10	2,403	2,405	2 0 3			2,402	0 2 1	2,402	0 2 0 1
2	2,342	2,339	3 1 1					<b>2,341</b>	<b>3 1 2 -1</b>
26	2,183	2,182	2 2 2	2,183	2 0 1			2,183	2 2 1 0
14	2,170	2,172	2 1 3			2,170	2 1 1	2,170	2 1 0 1
5	2,158	2,158	0 0 4	2,158	0 0 2			2,158	0 0 2 0
1	2,124	2,123	4 0 1					<b>2,124</b>	<b>4 0 -2 1</b>
5	1,985	1,985	1 1 4	1,985	1 0 2			1,985	2 -1 2 0
0,4	1,955	1,953	4 0 2					<b>1,956</b>	<b>4 0 4 -2</b>
2	1,912	1,912	4 1 0	1,912	2 1 0	1,912	4 1 0	1,912	4 1 0 0
4	1,855	1,857	3 1 3			1,855	1 3 1	1,855	3 1 0 -1
8	1,748	1,748	4 1 2	1,749	2 1 1			1,748	4 1 1 0
4	1,736	1,735	3 0 4	1,736	1 1 2			1,736	3 0 2 0
11	1,687	1,686	3 3 0	1,687	3 0 0	1,687	3 3 0	1,687	3 3 0 0
5	1,647	1,648	3 2 3			1,647	3 2 1	1,647	3 2 0 1
6	1,642	1,641	2 2 4	1,642	2 0 2			1,642	2 2 2 0
1	1,626	1,626	4 2 1					<b>1,627</b>	<b>4 2 2 -1</b>
								<b>1,626</b>	<b>4 2 1 -1</b>
0,2	1,572	1,571	3 3 2	1,571	3 0 1			1,571	3 3 1 0

**Tableau C III 4 Indexation du diagramme de diffraction de rayon X de Ba<sub>12,67</sub>Pt<sub>8,33</sub>O<sub>27</sub> avec les paramètres a = 10,119Å, c<sub>1</sub> = 4,315Å, c<sub>2</sub> = 2,870Å (5° < 2θ < 60°), les satellites sont en gras.**

		Réseau moyen		Réseau n°1 Ba		Réseau n°2 PtO <sub>3</sub>		« composite »	
		a=10,119Å	c=8,646Å	a <sub>1</sub> =5,843Å	c <sub>1</sub> =4,315Å	a=10,119Å	c <sub>2</sub> =2,873Å	a <sub>2</sub> , c <sub>1</sub> , c <sub>2</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	h k l	d <sub>cal</sub>	HKLm
2	6,19	6,15	1 0 1					<b>6,16</b>	<b>1 0 -2 1</b>
44	5,06	5,06	1 1 0	5,06	1 0 0	5,06	1 1 0	5,06	1 1 0 0
48	3,285	3,286	1 1 2	3,283	1 0 1			3,283	1 1 1 0
0,8	3,093	3,093	1 2 1					<b>3,094</b>	<b>1 2 2 -1</b>
100,0	2,923	2,921	3 0 0	2,922	1 1 0	2,921	3 0 0	2,921	3 0 0 0
9	2,729	2,737	1 0 3			2,728	1 0 1	2,730	1 0 0 1
1,5	2,530	2,530	2 2 0	2,530	2 0 0	2,530	2 2 0	2,530	2 2 0 0
10	2,402	2,407	2 0 3			2,401	0 2 1	2,403	0 2 0 1
2	2,342	2,340	3 1 1					<b>2,340</b>	<b>3 1 2 -1</b>
24	2,183	2,183	2 2 2	2,182	2 0 1			2,182	2 2 1 0
14	2,170	2,174	2 1 3			2,170	2 1 1	2,170	2 1 0 1
1	2,124	2,124	4 0 1					<b>2,124</b>	<b>4 0 -2 1</b>
5	1,985	1,988	1 1 4	1,985	1 0 2			1,985	2 -1 2 0
0,4	1,953	1,954	4 0 2					1,955	2 -1 2 0
1	1,912	1,912	4 1 0	1,912	2 1 0	1,912	4 1 0	1,912	4 1 0 0
4	1,856	1,858	3 1 3			1,856	1 3 1	1,856	3 1 0 -1
8	1,748	1,749	4 1 2	1,748	2 1 1			1,748	4 1 1 0
3	1,735	1,737	3 0 4	1,735	1 1 2			1,735	3 0 2 0
10	1,686	1,686	3 3 0	1,686	3 0 0	1,686	3 3 0	1,687	3 3 0 0
5	1,647	1,649	3 2 3			1,647	3 2 1	1,647	3 2 0 1
6	1,641	1,643	2 2 4	1,642	2 0 2			1,642	4 -2 2 0
1	1,627	1,627	4 2 1					<b>1,627</b>	<b>4 2 2 -1</b>
								<b>1,626</b>	<b>4 2 1 -1</b>
0,2	1,570	1,571	3 3 2	1,571	3 0 1			<b>1,571</b>	<b>6 -1 -2 1</b>

**Tableau C III 4 Indexation du diagramme de diffraction de rayon X de Ba<sub>13</sub>Pt<sub>8</sub>O<sub>27</sub> avec les paramètres a = 10,119Å, c<sub>1</sub> = 4,315Å, c<sub>2</sub> = 2,871Å (5° < 2θ < 60°), les satellites sont en gras.**

$I/I_0$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	h k l
1	8,72	8,71	0 0 1
4	6,20	6,18	1 0 1
42	5,07	5,07	1 1 0
1	3,905	3,901	1 0 2
43	3,306	3,303	1 1 2
1	3,103	3,101	1 2 1
100	2,928	2,926	3 0 0
8	2,757	2,756	1 0 3
2	2,535	2,534	2 2 0
10	2,422	2,421	2 0 3
4	2,346	2,345	3 1 1
26	2,191	2,190	2 2 2
27	2,185	2,185	2 1 3
2	2,128	2,128	4 0 1
		2,125	3 1 2
1	2,060	2,061	3 0 3
5	2,001	2,000	1 1 4
1	1,958	1,960	4 0 2
3	1,916	1,916	4 1 0
5	1,866	1,865	3 1 3
1	1,820	1,820	2 1 4
8	1,754	1,756	5 0 0
		1,753	4 1 2
12	1,689	1,689	3 3 0
7	1,655	1,655	3 2 3
7	1,651	1,651	2 2 4
2	1,629	1,630	4 2 1
		1,628	5 0 2
1	1,599	1,599	4 1 3
1	1,577	1,577	5 1 0
		1,575	3 3 2
1	1,551	1,551	5 1 1
		1,550	4 2 2

**Indexation du diagramme de diffraction X de  $Ba_{13,33}Pt_{7,67}O_{27}$**   
avec les paramètres  $a = 10,136(1)\text{\AA}$  et  $c = 8,709(1)\text{\AA}$  ( $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ).

$I/I_0$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	h k l
1	8,74	8,74	0 0 1
4	6,20	6,20	1 0 1
33	5,07	5,07	1 1 0
1	4,383	4,386	1 1 1
1	3,909	3,914	1 0 2
45	3,312	3,311	1 1 2
1	3,097	3,103	1 2 1
		3,098	2 0 2
100	2,928	2,927	3 0 0
15	2,766	2,766	1 0 3
4	2,536	2,535	2 2 0
16	2,429	2,428	2 0 3
4	2,347	2,346	3 1 1
59	2,193	2,193	2 2 2
		2,190	2 1 3
2	2,129	2,129	4 0 1
		2,128	3 1 2
1	2,066	2,065	3 0 3
5	2,008	2,007	1 1 4
1	1,962	1,963	3 2 1
		1,962	4 0 2
6	1,916	1,916	4 1 0
6	1,869	1,869	3 1 3
1	1,825	1,826	2 1 4
18	1,755	1,756	5 0 0
		1,755	4 1 2
14	1,690	1,690	3 3 0
16	1,656	1,657	3 2 3
		1,656	2 2 4
4	1,630	1,630	4 2 1
		1,630	5 0 2
1	1,601	1,601	4 1 3
1	1,577	1,577	5 1 0
		1,576	3 3 2
1	1,551	1,552	5 1 1
		1,551	4 2 2

**Indexation du diagramme de diffraction X de  $Ba_{14}Pt_7O_{27}$   
avec les paramètres  $a = 10,139(1)\text{\AA}$  et  $c = 8,744(1)\text{\AA}$  ( $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ).**

$I/I_0$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	h k l
1	8,83	8,81	0 0 1
6	6,24	6,22	1 0 1
36	5,08	5,08	1 1 0
1	4,400	4,399 4,396	1 1 1 2 0 0
1	3,939	3,939	1 0 2
48	3,329	3,328	1 1 2
2	3,112	3,110	1 2 1
100	2,932	2,931	3 0 0
9	2,788	2,786	1 0 3
3	2,540	2,538	2 2 0
13	2,444	2,443	2 0 3
5	2,352	2,350	3 1 1
39	2,201	2,201 2,200 2,199	2 1 3 2 2 2 4 0 0
2	2,134	2,134	3 1 2
1	2,075	2,075	3 0 3
7	2,021	2,021	1 1 4
1	1,967	1,967 1,966	0 4 2 3 2 1
5	1,919	1,919	4 1 0
6	1,877	1,876	3 1 3
1	1,835	1,834	3 2 2
11	1,760	1,760 1,759	1 4 2 5 0 0
13	1,692	1,692	3 3 0
12	1,663	1,664 1,663	2 2 4 3 2 3
1	1,606	1,606	4 1 3
1	1,579	1,580 1,579	3 3 2 5 1 0
2	1,554	1,555 1,554	4 2 2 5 1 1

**Indexation du diagramme de diffraction X de  $Ba_{14,5}Pt_{6,5}O_{27}$   
avec les paramètres  $a = 10,153(6)\text{Å}$  et  $c = 8,813(2)\text{Å}$  ( $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ )**

T. Janssen *et al.* (International Tables for Crystallography, Vol C, 9.8.) ont reporté l'ensemble des groupes de superspace possibles dans le cas d'une modulation unidimensionnelle avec (3+1) vecteurs.

En cristallographie en 3 dimensions, par définition, à partir des opérations de symétrie de chaque groupe ponctuel (opérations appelées couramment Rotation) il est possible de trouver des opérations de symétrie avec translation. On engendre ainsi des groupes d'opérations qui ne laissent pas toujours invariant un point du cristal. On les appelle groupes spatiaux. Par analogie, un groupe de superspace va être défini par la partie rotation d'un groupe tridimensionnel à laquelle on ajoute une partie rotation appelée  $\varepsilon$  dans la quatrième direction. Par définition  $\varepsilon$  est toujours égale à -1 ou +1. Parallèlement, on ajoute à la partie translation tridimensionnelle une partie translation appelée  $\tau$  suivant la quatrième direction. A partir de là, un groupe de superspace est défini par la classe de bravais de son groupe ponctuel et les composantes des translations correspondantes.

Pour définir un groupe de superspace il faut donner :

- a) Le symbole donné dans les tables internationales pour le groupe d'espace généré par les éléments d'un groupe d'espace tridimensionnel (composantes externes) correspondant.
- b) Les composantes du vecteur de modulation  $q^*$ .
- c) La partie translation dans la quatrième dimension donnée par la valeur de  $\tau$ .

$$\tau = 0, 1/2, 1/3, 1/4, 1/6,$$

une lettre caractérise  $\tau$  : symbole 0 s t q h

Exemple :  $\overbrace{R3m}^{1 \quad 2 \quad 3}(00\gamma_2) : 0s$

- 1) Les composantes externes forment le groupe tridimensionnel  $R3m$  (les mots « externe ou physique » sont relatifs à la partie tridimensionnelle alors que pour la quatrième dimension, on emploie généralement le mot « interne »). Le groupe ponctuel en quatre dimensions est  $(3m,11)$ , les éléments de rotation 3 et le miroir  $m$  sont associés à  $\varepsilon = 1$ .
- 2) Le vecteur de modulation est  $q^* = \gamma_2 c^*$  (avec  $\gamma_2 = 0,661$ ).

3) L'élément  $(3, 1)$  du groupe ponctuel en quatre dimensions est associé à une translation primitive qui est indiquée par  $0$ . Alors que pour l'élément  $(m, 1)$  est associée la translation  $0\ 0\ 0\ \frac{1}{2}$  indiquée par la lettre  $s$  ( $\tau = s = \frac{1}{2}$ ).

*Un vrai travail d'équipe*

*« Football... Tennis... Golf... Voilà des sports qui brassent des sommes d'argent de plus en plus fabuleuses et vous rugbymen restez fidèles à un amateurisme plus ou moins marron... Je vous pose la question... Comment vous en sortez-vous pécuniairement ?*

*Je dois avouer que nous tirons une part substantielle de notre revenu de la récupération du verre... »*

*Les Rubipèdes 6.  
iturria*



## ***PARTIE D***

*LA NOUVELLE FAMILLE [A<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)] (A<sub>n</sub>B<sub>n</sub>-  
1O<sub>3n</sub>)*

## I - INTRODUCTION

La mise en place de raisonnements structuraux, comme nous venons de le voir précédemment, est un outil important pour concevoir de nouvelles phases. Dans cette dernière partie, l'objectif consiste à proposer une famille de phases originales et à synthétiser et caractériser certains de ses membres. L'étape ultime étant d'essayer de corrélérer leurs propriétés physiques et leurs structures.

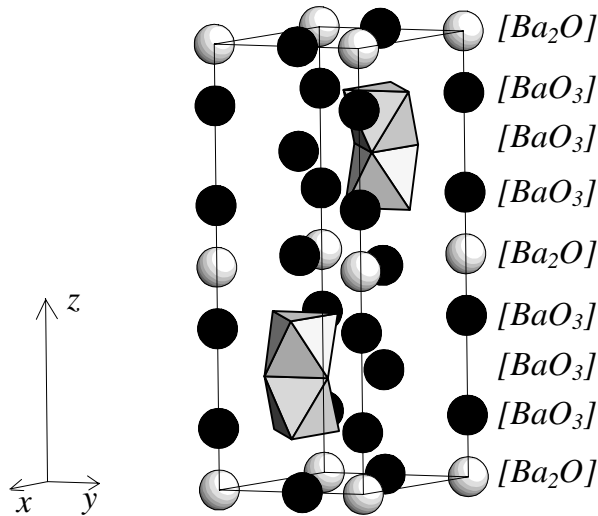
Les travaux antérieurs sur le système Ba-Ru-O ont servi de base à cette étude. Il ne sera fait ici qu'un très bref rappel des phases existantes dans ce système (Tableau D 1). Le lecteur pourra trouver des informations détaillées dans la thèse de C. Dussarrat (1996a).

Composés	Groupe d'espace	paramètres de maille (Å)	références
BaRu <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	P4/n	a = 9,83 ; c = 9,36	Torardi C. 1985.
BaRuO <sub>3</sub> (9R)	R-3m	a = 5,75 ; c = 21,60	Donohue P. C. 1965.
BaRuO <sub>3</sub> (4H) (15kbar)	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 5,73 ; c = 9,50	Hong S. T 1997.
BaRuO <sub>3</sub> (6H) (30kbar)		a = 5,71 ; c = 14,00	Longo J. M. 1968.
Ba <sub>2</sub> RuO <sub>4</sub> (65kbar 1200°C)	I4/mmm	a = 3,99 ; c = 13,43	Kafalas J. A. 1972.
Ba <sub>4</sub> Ru <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	P2 <sub>1</sub> /a	a = 5,78 ; b = 13,08 ; c = 7,23 ; β = 113,5°	Dussarrat C. 1996b.
Ba <sub>5</sub> Ru <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Pnma	a = 10,85 ; b = 5,89 ; c = 19,77	Dussarrat C. 1996b.
Ba <sub>5</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	a = 5,96 ; c = 18,05	Dussarrat C. 1994

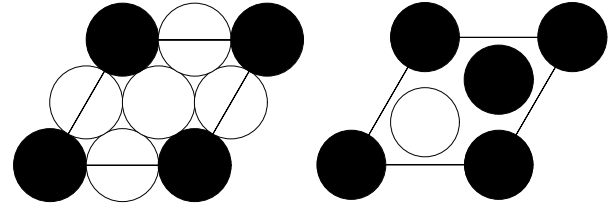
**Tableau D 1 Rappel des phases connues dans le système Ba-Ru-O.**

Seule la phase Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Dussarrat C. 1994), qui a servi de modèle de départ à notre étude, sera développée. Sa structure est caractérisée par des dimères [Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>] isolés et peut être décrite par l'empilement compact de couches mixtes dérivées de la couche [AO<sub>3</sub>] type perovskite (figure D 1). Elle résulte respectivement de l'empilement de trois couches [BaO<sub>3</sub>] et d'une couche [Ba<sub>2</sub>O]. La couche [Ba<sub>2</sub>O] dérive de la couche [BaO<sub>3</sub>] par le remplacement de deux oxygènes par un baryum (figure D 2). Les structures d'un grand nombre de composés peuvent être décrites à partir de ce principe en incluant des plans mixtes (Darriet J. 1995). Ceci peut avoir par exemple pour finalité soit d'introduire des sites lacunaires qui pourraient

donner lieu à de la conduction planaire (exemple l'alumine  $\beta$ ) soit de diminuer la dimensionnalité du système sur le plan magnétique.



**Figure D 1** Structure tridimensionnelle de  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .



**Figure D 2** Représentation des couches  $[BaO_3]$  et  $[Ba_2O]$ .

## II - LA PHASE $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$

### 1- Synthèse

Un mélange de carbonate de baryum et d'oxyde de ruthénium (rapport Ba/Ru 7 : 3), chauffé dans un creuset en alumine à 1200°C pendant 10 jours sous courant d'oxygène et refroidi à température ambiante à 10°C/heure, a permis l'obtention de monocristaux de qualité satisfaisante.

Le composé brun  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  a été préparé par réaction à l'état solide à partir de quantités stoechiométriques de carbonate de baryum et d'oxyde de ruthénium ( $RuO_2$ ). Les échantillons, broyés dans un mortier en agate, sont chauffés dans des nacelles d'or à 700°C pendant 24 heures puis à 980°C pendant 2 jours sous courant d'oxygène, entrecoupés de broyages intermédiaires. En fin de réaction, tous les produits sont refroidis lentement selon l'inertie thermique du four par arrêt de son alimentation. Pour s'affranchir de la question qui était de savoir si la phase ne pouvait pas être un oxycarbonate de baryum, nous avons également préparé ce composé à partir du peroxyde de baryum ou de l'hydroxyde de baryum monohydraté. Dans le cas de l'hydroxyde, des paliers à basse température sont nécessaires afin d'obtenir une réaction complète.

## 2- Détermination Structurale

### a) Etude sur monocristal

Le monocristal choisi, de couleur brune, se présente sous la forme d'une plaquette hexagonale. Les clichés obtenus par les méthodes de Buerger, de Weissenberg et du cristal tournant (voir chapitre sur les techniques expérimentales) ont permis de contrôler la qualité du cristal. L'examen de ces clichés montre que la symétrie de la maille est hexagonale, classe de laue 6/mmm. La seule condition d'existence des réflexions est  $hkl : l = 2n$ . Les trois groupes d'espace possibles sont  $P6_3/mmc$ ,  $P6_3mc$  et  $P\bar{6}2c$ . Les paramètres approchés de la maille cristalline sont  $a \approx 5,95\text{\AA}$  et  $c \approx 18,05\text{\AA}$ .

La procédure automatique de recherche de taches et d'indexation effectuée sur le diffractomètre quatre-cercles Enraf Nonius CAD4 de l'institut a confirmé la maille hexagonale. La mesure des intensités a donc été conduite dans cette maille et les conditions de la collecte sont reportées dans le tableau D 2. Les paramètres de maille affinés à partir de 25 réflexions comprises entre  $21^\circ < \theta < 31,5^\circ$  sont  $a = 5,947(5)\text{\AA}$  et  $c = 18,043(1)\text{\AA}$ .

Formule	Ba <sub>4,9</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>10,8</sub>
Masse molaire	1047,9g/mole
Symétrie	Hexagonale
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$ (n°194)
Nombre de motifs	Z = 2
Paramètres / $\text{\AA}$	a=5,9470(5) c=18,043(1)
Volume/ $\text{\AA}^3$	552,61
Masse volumique théorique / $\text{g m}^{-3}$	6,30
Coefficient d'absorption / $\text{mm}^{-1}$	$\mu = 20,22$
Longueur d'onde / $\text{\AA}$	0,71073
Longueur angulaire de balayage ( $^\circ$ )	$0,83 + 0,39\tan\theta$
Ouverture fente d'analyse (mm)	$2,6 + 0,15\tan\theta$
Domaine d'acquisition	3,95 à 40°
Réflexions standards	2 0 -12, -4 1 -4, -1 5 0
h, k, l limites	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 9, -32 \leq l \leq 0$
Nombre de réflexions mesurées	999 (783 avec $I > 3\sigma(I)$ )
Nombre de réflexions indépendantes	443 [ $R(\text{int})=0,039$ ]
Programme	SHELXL-93
Nombre de paramètres affinés	38
densité électronique résiduelle (max)	$2,3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$
Facteurs de confiance [ $I > 3\sigma(I)$ ]	$R_1=0,0267, wR_2=0,0582$

**Tableau D 2 Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement de paramètres pour Ba<sub>4,9</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>10,8</sub>.**

L'affinement de la structure a été conduit dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Les essais en considérant les autres groupes spatiaux possibles n'ont pas abouti à de meilleurs résultats. Le programme d'affinement utilisé est SHELXL 93 (Sheldrick G.M. 1993). Le modèle de  $Ba_5Ru_2O_{10}$  (Dussarrat C 1994) a servi d'hypothèse structurale de départ. La maille élémentaire contient deux motifs  $Ba_5Ru_2O_{10}$ . Les atomes de baryum occupent trois sites : Ba(1) en 0, 0, z avec  $z = 0,13$  (position 4e), Ba(2) en  $1/3, 2/3, 1/4$  (position 2c) et Ba(3) en  $1/3, 2/3, z$  avec  $z = 0,01$  (position 4f). Les atomes d'oxygène se répartissent dans trois positions : O(1) en 6h (x, 2x,  $3/4$  avec  $x = 0,18$ ), O(2) en 12k (x, 2x, z avec  $x = 0,49$  et  $z = 0,62$ ) et O(3) en 2a (0, 0, 0). Le ruthénium n'occupe qu'une seule position en 4f ( $1/3, 2/3, z$  avec  $z = 0,67$ ). Les facteurs de confiance dans ce cas sont respectivement  $R_1 = 0,0703$  (sur les  $F_o$ ) et  $wR_2 = 0,2609$  (sur les  $F_o^2$ ) en considérant des facteurs de déplacements isotropes pour l'ensemble des atomes. L'analyse des résultats montre que le facteur U de l'oxygène O(3) en (0, 0, 0) est anormalement élevé ( $U_{iso} = 0,11\text{\AA}^2$ ). Une synthèse de Fourier-différence indique clairement que l'oxygène O(3) occupe en fait une position 12k (x, 2x, z avec  $x = 0,07$  et  $z = 0,01$ ) proche de la position 2a (0, 0, 0). De plus, il est observé sur les cartes de fourrier que l'atome de baryum Ba(3) est délocalisé dans une position supplémentaire en x, 2x, z ( $x = 0,36, z = 0,01$ ). Cette nouvelle position Ba(3') est très proche de Ba(3) ce qui implique une occupation partielle des deux positions. Dans un premier temps il a été considéré que l'occupation totale des deux positions correspond à quatre atomes de baryum. Partant de cette hypothèse les facteurs R sont abaissés à  $R_1 = 0,0445$  et  $wR_2 = 0,1610$ . Cependant il apparaît que le facteur U de l'oxygène O(3) en position 12k avec un taux d'occupation 1/6 (c'est à dire que la composition globale est toujours deux fois  $Ba_5Ru_2O_{10}$ ) est négatif. A ce stade, nous avons donc envisagé d'affiner le taux d'occupation de la position O(3). Les calculs montrent que cette valeur est proche de 1/3 ce qui implique à la fois une composition globale  $Ba_5Ru_2O_{11}$  pour le cristal et la prise en compte d'une distance O(3)-O(3) courte. Les facteurs R correspondants sont  $R_1 = 0,0437$  et  $wR_2 = 0,1510$ . Le facteur U de l'oxygène O(3) se stabilise à  $U_{iso} = 0,025\text{\AA}^2$ . L'étape ultime de l'affinement a été de libérer les taux d'occupation des positions Ba(3), Ba(3') et O(3). Ceci a été fait pas à pas compte tenu de la forte corrélation entre les taux d'occupation et les facteurs U. Les facteurs R sont alors  $R_1 = 0,0388$  et  $wR_2 = 0,1315$  et la composition globale du cristal correspond à  $Ba_{4,9}Ru_2O_{10,8}$ . En tenant compte des facteurs de déplacements atomiques anisotropes de l'ensemble des atomes, les facteurs de confiance sont respectivement  $R_1 = 0,0267$  et  $wR_2 = 0,0582$ . Les positions atomiques sont indiquées au tableau D3 et les différents paramètres  $U_{ij}$  au tableau D4. Si on considère la

formulation stoechiométrique  $Ba_5Ru_2O_{11}$ , les facteurs R remontent légèrement ( $R_1 = 0,0289$  et  $wR_2 = 0,0671$ ) mais le point le plus important est que le paramètre  $U_{11}$  de l'oxygène O(3) devient anormalement élevé ( $U_{11} = 0,2112(537)$ ). Il semble donc que le cristal étudié soit non stoechiométrique par rapport à la composition  $Ba_5Ru_2O_{11}$ . Ce phénomène pourrait être relié à la méthode de synthèse des cristaux qui est faite à haute température ( $1200^\circ\text{C}$ ).

Atome	Site	x	y	z	$U_{\text{eq}}(\text{\AA}^2)$
Ba(1)	4e	0	0	0,1392(1)	0,0094(1)
Ba(2)	2c	1/3	2/3	1/4	0,0109(2)
Ba(3)	4f(56%)	1/3	2/3	0,0155(3)	0,010(1)
Ba(3')	12k(13%)	0,3611(61)	2x	0,0150(5)	0,041(5)
Ru	4f	1/3	2/3	0,6738(1)	0,0072(2)
O(1)	6h	0,1832(7)	2x	3/4	0,011(1)
O(2)	12k	0,4884(5)	2x	0,6181(3)	0,017(1)
O(3)	12k(30%)	0,0677(24)	2x	0,0037(22)	0,034(9)

**Tableau D 3 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes.**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ba1	100(2)	100(2)	80(2)	0	0	50(1)
Ba2	96(2)	96(2)	133(4)	0	0	109(2)
Ba3	129(2)	129(2)	35(11)	0	0	64(8)
Ba3'	358(34)	875(200)	155(30)	-132(40)	-66(20)	438(90)
Ru	62(2)	62(2)	91(3)	0	0	31(1)
O1	105(18)	119(31)	208(20)	0	0	59(16)
O2	169(17)	97(22)	208(20)	22(19)	11(9)	49(11)
O3	612(220)	223(96)	64(76)	-49(86)	24(43)	111(48)

**Tableau D 4 Facteurs déplacements atomiques anisotropes  $U_{ij} \times 10^4$ .**

#### b) Indexation et affinement sur poudre par la méthode de Rietveld

L'enregistrement des intensités des réflexions de diffraction a été effectué à température ambiante à l'aide du diffractomètre Philips PW1710 de l'ICMCB en géométrie bragg-brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ). Les paramètres de maille affinés à partir du diagramme de diffraction X sur poudre (utilisation du silicium comme étalon interne) sont  $a = 5,958(2)\text{\AA}$  et  $c = 10,055(3)\text{\AA}$ . Ils sont en bon accord avec ceux observés sur monocristal. Le tableau d'indexation est reporté en annexe D (page 165).

L'affinement de la structure à partir du diagramme de diffraction X a été réalisé par la méthode de Rietveld (Rietveld H. M. 1969) en utilisant le programme Fullproff (Version 3-1,

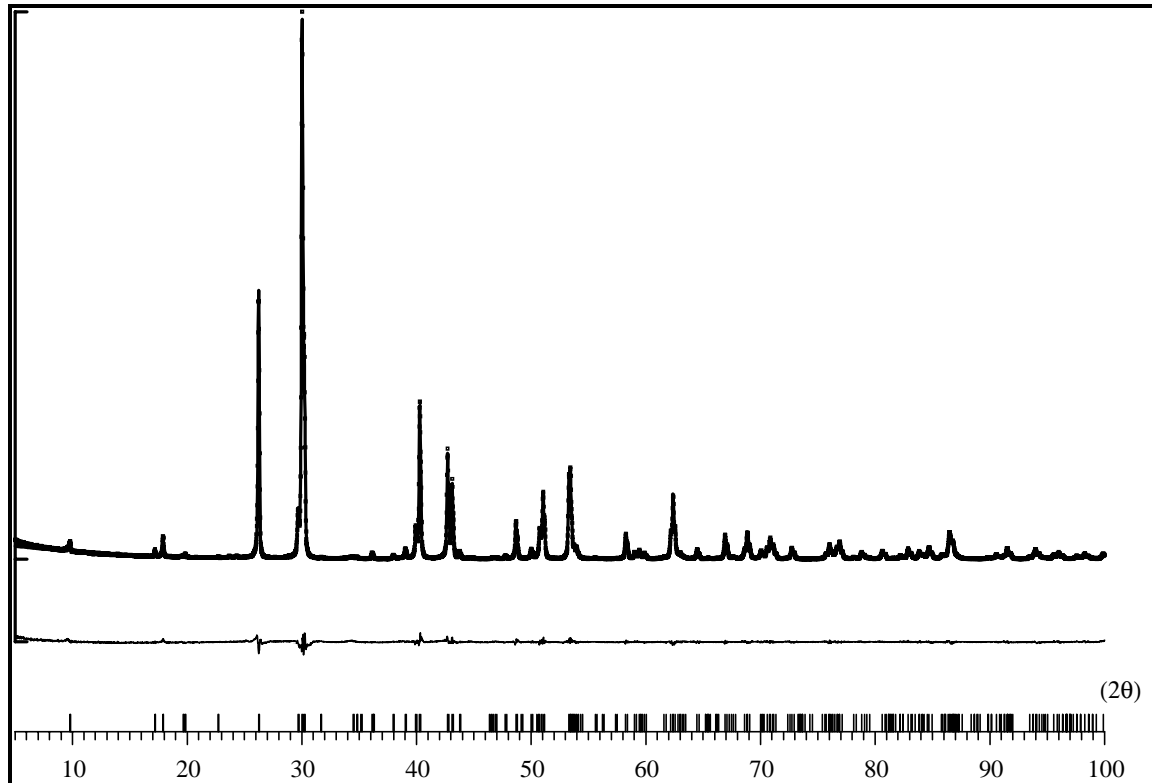
Rodriguez-Carvajal J., juillet 1995) avec comme hypothèse structurale les résultats obtenus sur monocristal. La position Ba(3') n'a pu être prise en compte pendant l'affinement, ce qui constitue une différence notable entre l'étude sur monocristal et sur poudre. Le baryum occupe donc à 100% la position Ba(3). Le tableau D 5 résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement. Le tableau D 6 rassemble les positions atomiques et les facteurs de déplacements atomiques isotropes. La figure D 3 représente les diagrammes de diffraction X calculés, observés et leurs différences.

Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	P6 <sub>3</sub> /mmc (n°194)
Nombre de motifs par maille	Z = 2
Longueur d'onde Å	CuK <sub>α1</sub> , CuK <sub>α2</sub>
Température	300K
Pas de comptage	0,02°
Temps de comptage	10s
Paramètres de maille	a = 5,958(2) c = 18,055(3)Å
Masse Volumique calculée (g cm <sup>-3</sup> )	6,39
Masse Volumique expérimentale (g cm <sup>-3</sup> )	6,41(4)
Type de fonction de profil	Pseudo-Voigt
Fond continu	6 paramètres affinables
Domaine angulaire	5 ≤ 2θ/° ≤ 100
Nombre de paramètres affinés	32
Nombre de réflexions	275
Décalage de zéro	-0,007(4)
Paramètres de profil	η = 0,65(2) U = 0,060(2) V = -0,020(2) W = 0,014(2)
Orientation préférentielle (modèle de March)	G <sub>1</sub> = 0,979(4)
Facteurs de confiance	R <sub>I</sub> = 3,5% cR <sub>P</sub> = 10,6% cR <sub>WP</sub> = 13,3%

**Tableau D 5 Conditions d'acquisition et résultats de l'affinement de Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.**

atome	Position	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
Ba1	4a	0	0	0,1392(3)	0,7(2)
Ba2	2c	1/3	2/3	1/4	0,5(1)
Ba3	4f	1/3	2/3	0,0156(3)	0,9(1)
Ru	4f	1/3	2/3	0,6741(3)	0,5(1)
O1	6h	0,1879(60)	2x	3/4	0,3(3)
O2	12k	0,4847(60)	2x	0,6192(15)	0,9(2)
O3	12k(1/3)	0,0754(47)	2x	-0,0003(40)	2,1(9)

**Tableau D 6 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes de Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.**



**Figure D 3 Représentation des diagrammes de diffraction X l'un calculé, l'autre observé et leur différence de  $Ba_5Ru_2O_{11}$ .**

Différents modèles de position et de stoechiométrie en oxygène de l'atome O(3) ont été envisagés. Les différents tests effectués montrent (Tableau D 7) que le meilleur résultat est obtenu pour la formulation globale  $Ba_5Ru_2O_{11}$ .

Position	taux d'occupation	B ( $\text{\AA}^2$ )	$R_I$	$cR_p$	$cR_{wp}$	Formulation
12k	1/6	-5,6	4,0	11,3	14,1	$Ba_5Ru_2O_{10}$
<b>12k</b>	<b>1/3</b>	<b>2,1</b>	<b>3,5</b>	<b>10,6</b>	<b>13,3</b>	<b><math>Ba_5Ru_2O_{11}</math></b>
2a	1	4,2	4,6	11,6	14,3	$Ba_5Ru_2O_{10}$

**Tableau D 7 Facteurs conventionnels de confiance et de déplacements atomiques isotropes en fonction de la position et le taux d'occupation de l'oxygène O(3).**

Les principales distances interatomiques (obtenues sur monocristal et sur poudre) sont reportées dans les tableaux D 8, 9.

c) Description de la structure



La structure de  $Ba_5Ru_2O_{11}$  est constituée, perpendiculairement à l'axe  $c$ , de la séquence alternée de 3 couches  $[BaO_3]$  et d'une couche de composition nominale  $[Ba_2O_2]$  (figure D 4).

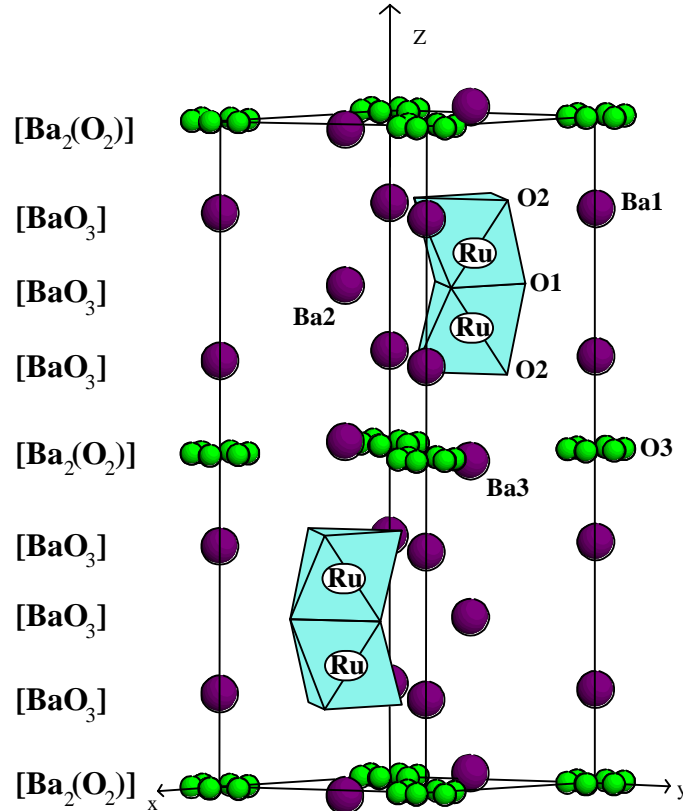


Figure D 4 Représentation tridimensionnelle de  $Ba_5Ru_2O_9(O)_2$ .

$\alpha$ ) La couche  $Ba_2O_2$

Une représentation de cette couche dans le plan  $ab$  est donnée figure D 5. L'oxygène O(3) occupe une position  $12k$  proche de l'origine avec un taux d'occupation de  $1/3$ . Il en résulte que les atomes d'oxygène O(3) sont groupés par deux et forment des ions peroxydes  $(O_2)^{2-}$ . Il existe trois possibilités d'orienter les paires  $(O_2)^{2-}$  (celles-ci sont représentées sur la figure D 5). La deuxième différence entre l'étude sur monocristal et sur poudre est la distance interatomique O(3)-O(3) dans la paire qui est de  $1,40(5)\text{\AA}$  pour le cristal et  $1,55(6)\text{\AA}$  pour la poudre. Toutefois, ces deux distances sont caractéristiques d'ions peroxydes  $(O_2)^{2-}$ . Pour le peroxyde de baryum,  $BaO_2$ , cette distance est de  $1,49\text{\AA}$  (Abrahams S. C. 1954) et pour,  $H_2O_2$ , de  $1,47\text{\AA}$  (Busing W. R. 1965). Dans le cas des peroxydes de chrome  $K_3CrO_8$  (Stomberg R. 1960, 1963) et de niobium  $A_3NbO_8$  ( $A = NH_4, K, Rb, Cs$ ) (Shchelokov R. N. 1972) la distance oxygène-oxygène au sein des paires  $(O_2)^{2-}$  varie de  $1,41\text{\AA}$  à  $1,50\text{\AA}$ .

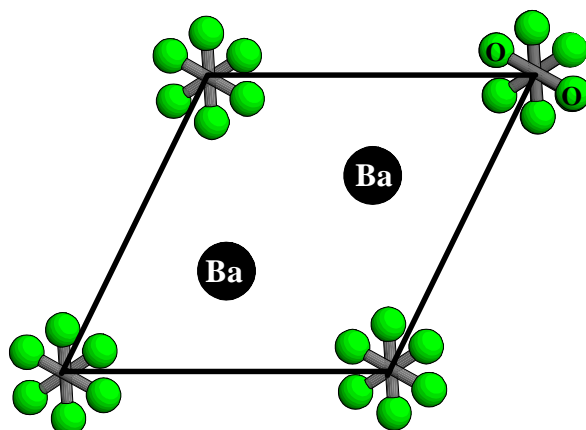


Figure D 5 Représentation de la couche  $[Ba_2(O_2)]$  dans le plan  $ab$ . Les trois orientations possibles pour la paire O-O sont représentées.

### β) Environnement des atomes de ruthénium

Le bloc de couches  $[BaO_3]$  est identique à celui observé dans la perovskite hexagonale et conduit à la formation de dimères  $[Ru_2O_9]$  (figure D 6). Ces dimères sont isolés les uns des autres par la couche  $[Ba_2O_2]$ . Les distances Ru-O et Ru-Ru (Tableau D 8) sont en parfait accord avec celles observées pour le ruthénium pentavalent dans le même environnement (Dussarrat C 1996b).

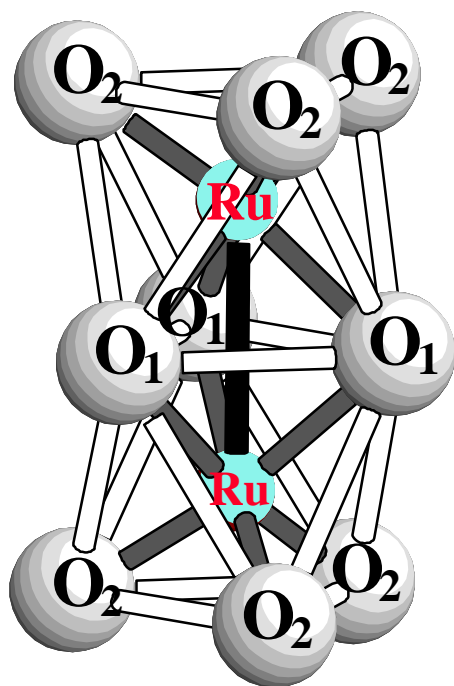


Figure D 6 Représentation des dimères  $[Ru_2O_9]$ .

distances interatomiques (Å)	Monocrystal	Poudre
3 x Ru-O(1)	2,069(5)	2,031(8)
3 x Ru-O(2)	1,888(5)	1,848(8)
Ru-Ru	2,748(2)	2,742(6)

Tableau D 8 Principales distances interatomiques dans les dimères  $[Ru_2O_9]$ .

### δ) Environnement des atomes de baryum

Les atomes de baryum sont répartis dans trois sites indépendants avec des coordinences qui évoluent de 9 à 12. L'environnement de l'atome Ba(2) (figure D 7b) est identique à celui de la perovskite hexagonale, 6 atomes d'oxygène forment un prisme triangulaire capé par six autres atomes d'oxygène dans le plan médian (coordinence 12). Les environnements des baryums Ba(1) et Ba(3) (respectivement figures D7a et D7c) dérivent de celui de l'atome Ba(2). Dans le cas de Ba(1) la différence vient du remplacement de trois atomes d'oxygène O(2) par la paire  $(O_2)^{2-}$  (coordinence 11). Pour l'atome de baryum Ba(3), le polyèdre de coordinence est un prisme triangulaire capé par trois atomes d'oxygène O(3) dans le plan médian (coordinence 9) (Figure D 7). Si on considère les trois possibilités de paires  $(O_2)^{2-}$ , la distance Ba(3)-O(3) évolue de 2,67Å à 3,13Å.

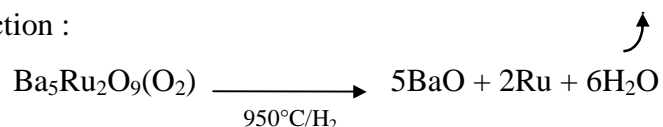
Polyèdre Ba(1) (11)		Polyèdre Ba(2) (12)		Polyèdre Ba(3) (9)	
Monocrystal	Poudre	Monocrystal	poudre	monocrystal	poudre
3xBa(1)-O(1) 2,749(5)	3xBa(1)-O(1) 2,784(9)	6xBa(2)-O(1) 2,980(1)	6xBa(2)-O(1) 2,983(6)	3xBa(3)-O(2) 2,608(6)	3xBa(3)-O(2) 2,649(7)
6xBa(1)-O(2) 3,001(1)	6xBa(1)-O(2) 3,001(3)	6xBa(2)-O(2) 3,006(5)	6xBa(2)-O(2) 3,015(3)	3xBa(3)-O(2) 2,891(6)	3xBa(3)-O(2) 2,892(8)
2xBa(1)-O(3) 2,67(4)	2xBa(1)-O(3) 2,63(9)			3xBa(3)-O(3) 2,67(3) à 2,98(1)	3xBa(3)-O(3) 2,67(6) à 3,13(9)

Figure D 7 a, b, c et tableau D 9 Environnement des atomes de Baryum et principales distances interatomiques (Å) dans  $Ba_5Ru_2O_{11}$ .

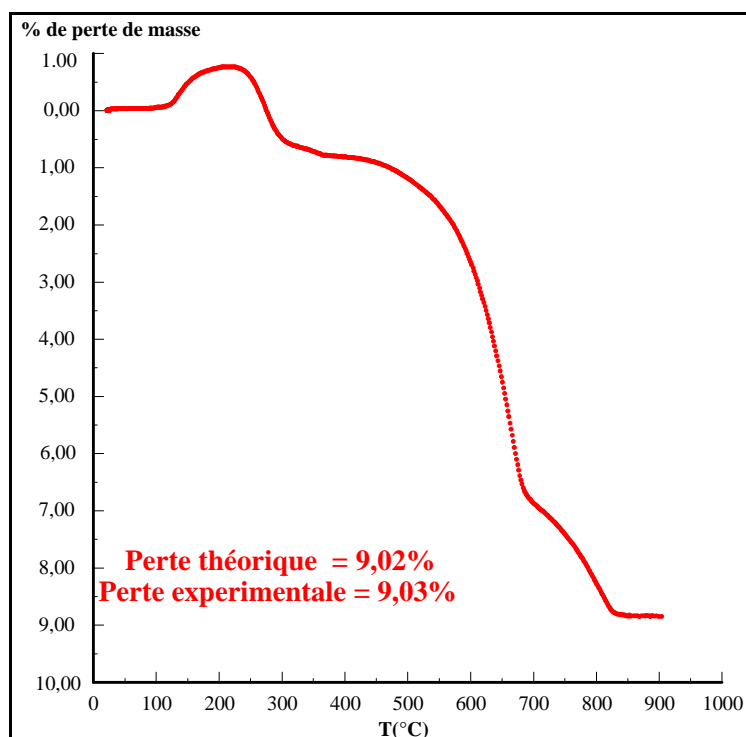
### 3- Analyses thermogravimétriques (A.T.G.)

Des analyses thermogravimétriques ont été entreprises afin de confirmer la stoechiométrie en oxygène de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ . Nous avons suivi par A.T.G., le comportement de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  sous atmosphère réductrice (95%Ar-5%H<sub>2</sub>) à 950°C avec une montée en température égale à 100°C/h (figure D 8). La durée du palier est d'une heure. La perte de

masse expérimentale (9,03%) est en bon accord avec la perte de masse théorique (9,02%) si l'on considère la réaction :



La présence de ruthénium métal en fin d'expérience a été confirmée par diffraction des rayons X.

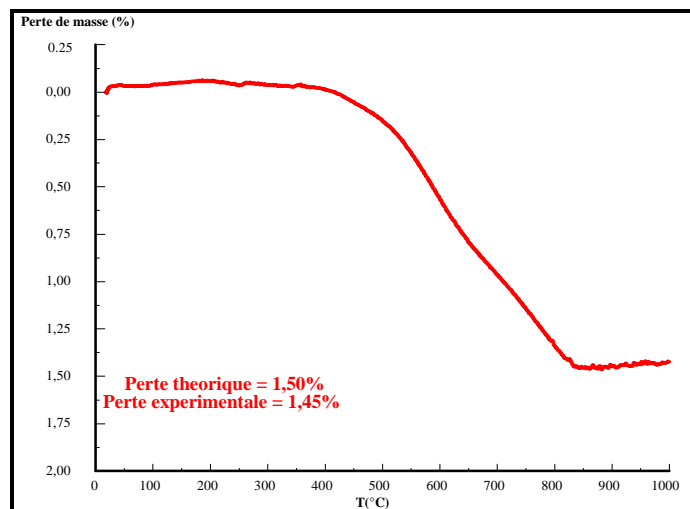


**Figure D 8 Analyse thermogravimétrique de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  sous Atmosphère réductrice (95%Ar-5% $\text{H}_2$ )**

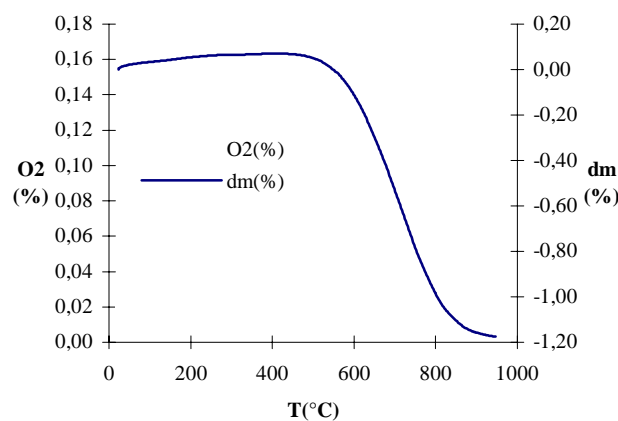
La prise de masse observée en dessous de 200°C peut être attribuée soit à de la physisorption soit à de la chimisorption d'hydrogène. Des études sont en cours afin de clarifier ce résultat.

Une A.T.G a été réalisée sous argon pur dans les mêmes conditions de température que précédemment (figure D 9a). Celle-ci met en évidence un comportement différent de celui observé sous Ar- $\text{H}_2$ . Premièrement, le phénomène de prise de masse à basse température n'est plus observé, deuxièmement, la perte de masse expérimentale (1,45%) à 850°C est proche de la perte théorique (1,50%) d'un seul oxygène ce qui pourrait conduire à la formulation générale  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ . Une expérience complémentaire d'analyse thermogravimétrique couplée à une analyse chromatographique a été réalisée au LCMI de l'université de Toulouse. La première étape a été de chauffer l'échantillon de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  à 950°C à 5°C/mn sous air synthétique ( $\text{O}_2/\text{N}_2$  : 20/80 qualité C : 99,995 %) afin d'éliminer les molécules adsorbées en

surface (eau, carbonates; ...) puis refroidi. L'ATG sous argon (qualité C : 99,995 %) couplée à une analyse chromatographique (une injection toutes les 30 s) a été faite jusqu'à 950°C sans palier (vitesse de montée en température 5°C/mn). La perte de masse commence vers 500°C et se poursuit jusqu'à 950°C (figure D 9b). La perte de masse globale est de 1,2%, soit 0,8 atomes d'oxygène par formule. L'analyse chromatographique montre clairement que cette perte de masse correspond à de l'oxygène. Comme on peut le noter sur la figure D 9b, le pourcentage d'oxygène détecté croît dès que la perte de masse s'amorce. L'écart de 0,2 atomes d'oxygène par rapport à la perte théorique peut s'expliquer par deux raisons. La première étant que l'analyse réalisée à Toulouse a été arrêtée alors que le palier de perte n'était pas atteint. La deuxième raison repose dans l'utilisation, à trop haute température, d'air synthétique durant le dégazage qui aurait pu amorcer la perte de masse.



(a)



(b)

**Figure D 9 Analyses thermogravimétriques de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  sous Argon pur. ATG (a) (S) et ATG (S) couplée avec l'analyse chromatographique (b) (S).**

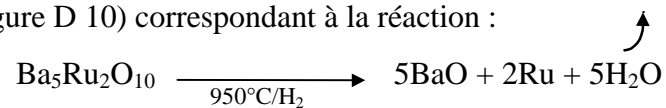
Partant du produit chauffé à 950°C sous argon, il est possible de réobtenir la phase  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  par chauffage sous oxygène à 980°C.

### III - LA PHASE $Ba_5Ru_2O_{10}$

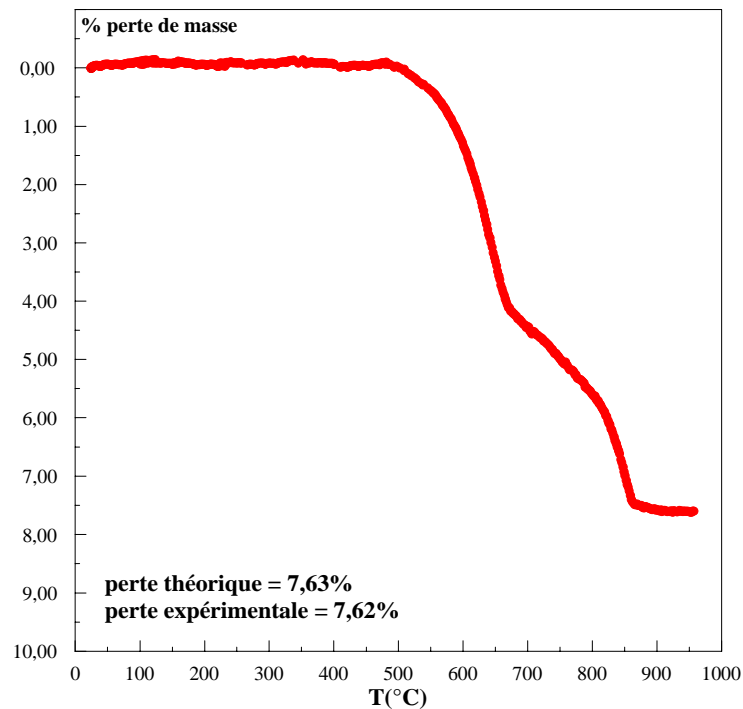
#### 1- Synthèse et analyse thermogravimétrique

Deux méthodes de synthèse de  $Ba_5Ru_2O_{10}$  relativement proches ont été envisagées. L'une a été de chauffer  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  sous argon et l'autre sous vide dynamique. Dans les deux expériences, la température a été fixée à 800°C et le temps de chauffe à une quinzaine d'heures. L'analyse par rayons X montre dans les deux cas des résultats identiques.

L'analyse thermogravimétrique sous 95%Ar-5% $H_2$  de  $Ba_5Ru_2O_{10}$  a confirmé la stoechiométrie en oxygène. La perte de masse observée 7,62% est en bon accord avec la perte théorique 7,63% (Figure D 10) correspondant à la réaction :



Il est à noter que la prise de masse observée pour  $Ba_5Ru_2O_{11}$  à basse température ( $\approx 150^\circ C$ ) n'est pas observée pour  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .

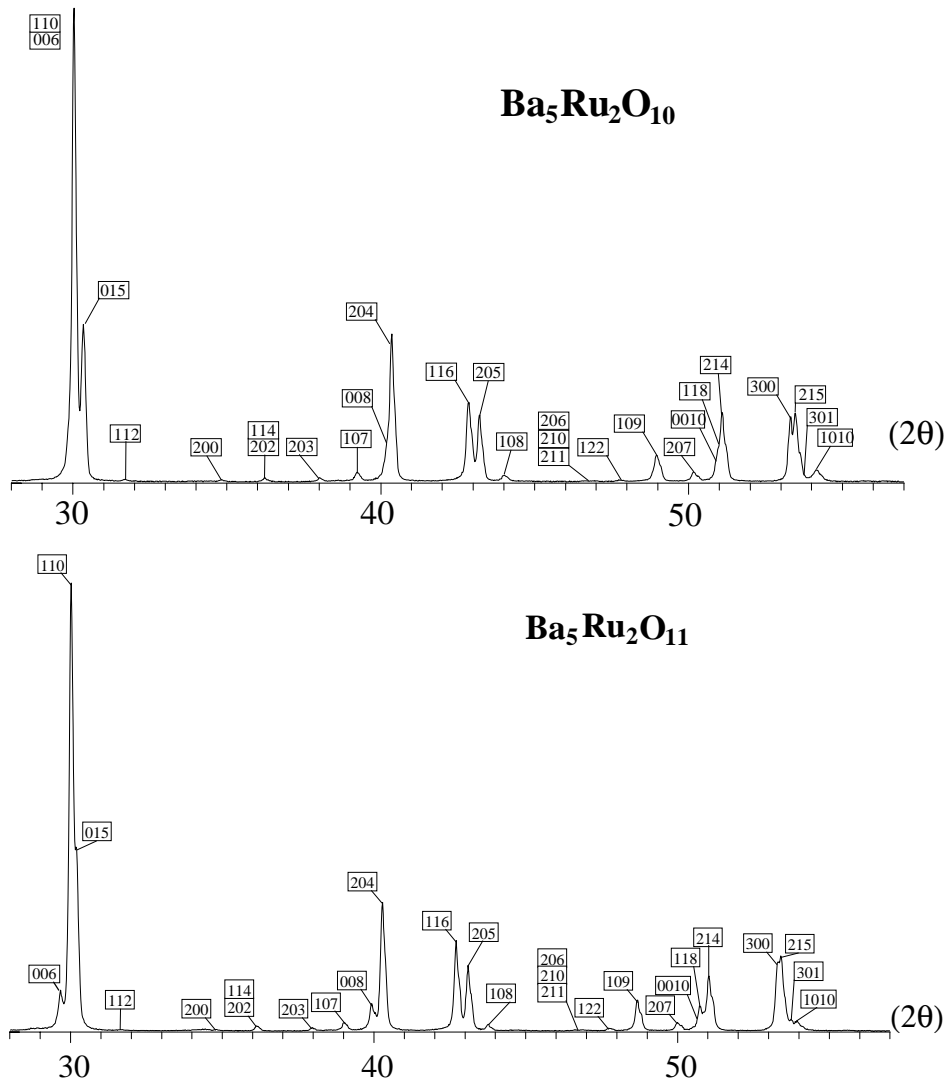


**Figure D 10 Analyse thermogravimétrique de  $Ba_5Ru_2O_{10}$  sous Atmosphère réductrice (95%Ar-5% $H_2$ ).**

## 2- Détermination structurale par diffraction des rayons x sur poudre

### a) Indexation et affinement de la structure par la méthode de Rietveld

Le diagramme de diffraction X montre que ce composé est isotype de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ . Tous les pics de diffraction ont pu être indexés dans la symétrie hexagonale avec les paramètres cristallins  $a = 5,947(1)\text{Å}$  et  $c = 17,893(1)\text{Å}$ . Le tableau d'indexation est donné en annexe D (page 165) et comparé à celui de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ . Un zoom (figure D 11) d'une partie des diagrammes de diffraction X de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  montre clairement que la perte d'un oxygène s'accompagne de la diminution du paramètre  $c$  (pour  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$   $c = 18,055(3)\text{Å}$ ). Les familles de plans réticulaires  $00l$  et  $h0l$  sont systématiquement décalées dans le sens d'une diminution des paramètres (hautes valeurs de  $2\theta$ ) dans le cas de  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .



**Figure D 11** Comparaison entre une partie ( $28 \leq 2\theta \leq 57$ ) des diagrammes de diffraction X de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .

L'affinement du diagramme de diffraction X a été réalisé par la méthode de Rietveld (Rietveld H. M. 1969) en utilisant le programme Fullproff (Version 3-1, Rodriguez-Carvajal J., juillet 1995). Les raies caractéristiques de l'aluminium composant le porte échantillon ont dû être prises en compte. Les positions atomiques de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  ont servi d'hypothèse structurale. L'idée de départ a été de considérer que la perte d'un atome d'oxygène se faisait au niveau de la couche  $[Ba_2O_2]$ . Différentes possibilités ont été examinées et il apparaît que le meilleur résultat est obtenu pour une occupation de 1/6 de la position 12k de l'atome O(3) (Tableau D10). La composition est alors  $Ba_5Ru_2O_{10}$ . On peut noter que pour la composition  $Ba_5Ru_2O_{11}$  le facteur de déplacement isotrope de l'atome O(3) diverge.

Position	taux d'occupation	B ( $\text{\AA}^2$ )	$R_I$	cR <sub>p</sub>	cR <sub>wp</sub>	Formulation
12k	1/6	0,55	4,42	11,6	14,2	$Ba_5Ru_2O_{10}$
12k	1/3	25,3	4,42	11,8	14,4	$Ba_5Ru_2O_{11}$
2a	1	9,4	4,44	11,7	14,3	$Ba_5Ru_2O_{10}$

**Tableau D 10 Facteurs conventionnels de confiance et de déplacements atomiques isotropes en fonction de la position et le taux d'occupation de l'oxygène O(3).**

Le tableau D 11 résume les conditions d'acquisition et les résultats d'affinement.

Système cristallin	hexagonal
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$ (n°194)
Nombre de motifs	Z = 2
Longueur d'onde $\text{\AA}$	$CuK_{\alpha 1}$ , $CuK_{\alpha 2}$
Température	300K
Pas de comptage	0,02°
Temps de comptage	10s
Paramètres de maille	a = 5,947(1) c = 17,893(1) $\text{\AA}$
Masse volumique calculée ( $\text{g cm}^{-3}$ )	6,36
Masse volumique expérimentale ( $\text{g cm}^{-3}$ )	6,36(3)
Type de fonction de profil	Pseudo-Voigt
Fond continu	6 paramètres affinables
Domaine angulaire	$5 \leq 2\theta / ^\circ \leq 100$
Nombre de paramètres affinés	32
Nombre de réflexions	274
Décalage de zéro	-0,073(4)
Paramètres de profil	$\eta = 0,74(2)$ U = 0,185(2) V = -0,086(2) W = 0,033(2)
Orientation préférentielle (modèle de March)	$G_1 = 0,949(4)$
Facteurs de confiance	$R_I = 4,4\%$ cR <sub>p</sub> = 11,6% cR <sub>wp</sub> = 14,2%

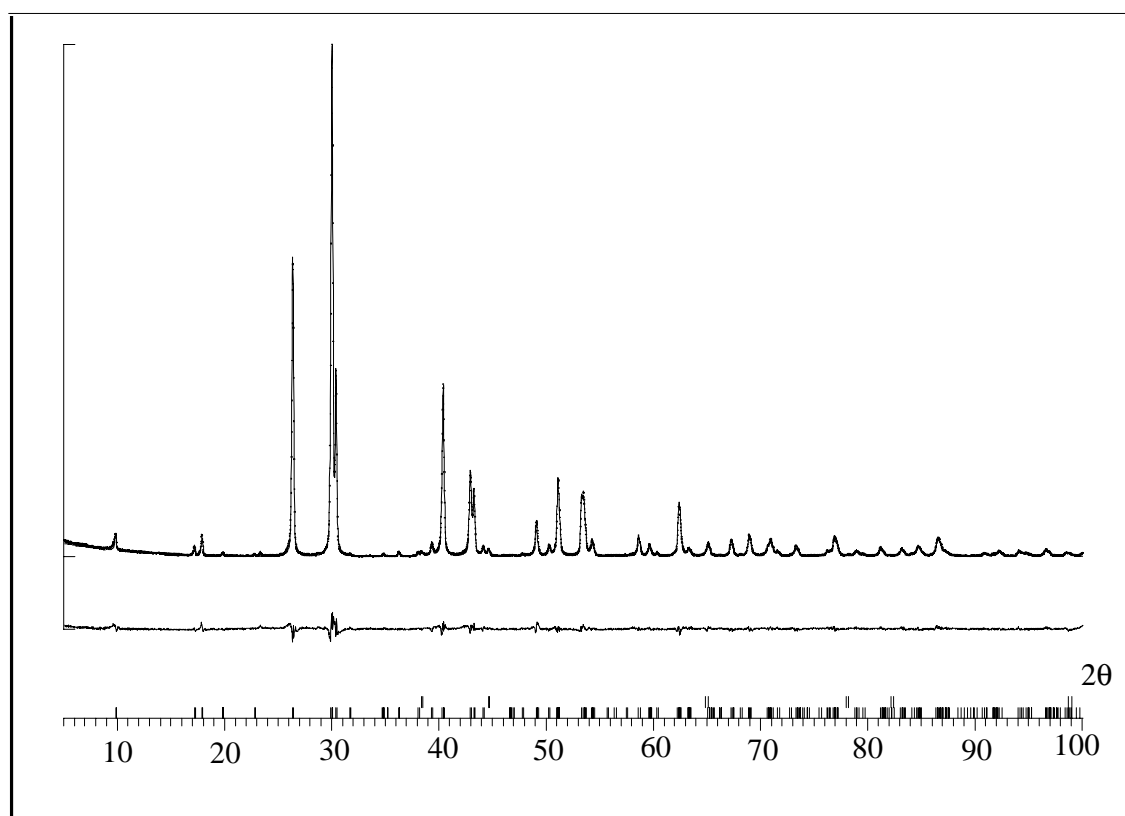
**Tableau D 11 Conditions d'acquisition et résultats de l'affinement de  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .**



Dans le tableau D 12 sont rassemblés les positions et les facteurs de déplacements atomiques isotropes. La figure D 12 représente les diagrammes de diffraction X, l'un calculé, l'autre observé et leur différence. Les principales distances interatomiques sont reportées dans le tableau D 13.

atome	Position	x	y	z	B ( $\text{\AA}^2$ )
Ba1	4a	0	0	0,1358(3)	1,3(2)
Ba2	2c	1/3	2/3	1/4	1,6(3)
Ba3	4f	1/3	2/3	0,0143(3)	2,5(3)
Ru	4f	1/3	2/3	0,6745(3)	1,1(3)
O1	6h	0,1862(90)	2x	3/4	1,0(4)
O2	12k	0,4865(60)	2x	0,6230(15)	1,3(2)
O3	12k(1/6)	0,0543(47)	2x	-0,0093(40)	0,6(3)

**Tableau D 12 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes de  $Ba_5Ru_2O_{10}$**



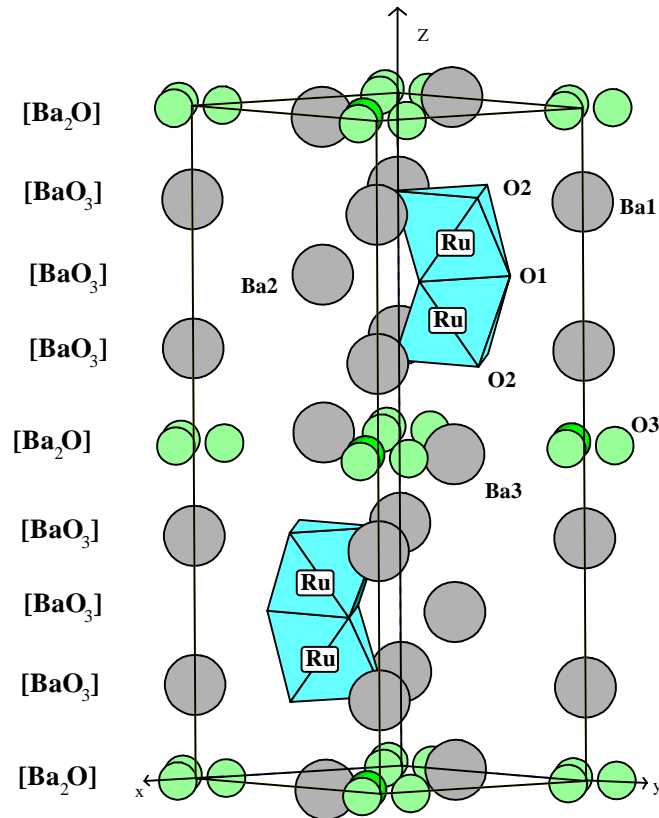
**Figure D 12 Représentation des diagrammes de diffraction X l'un calculé, l'autre observé et leur différence de  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .**

3xRu-O(1)	2,030(11)	6xBa(1)-O(2)	2,986(13)	6xBa(2)-O(2)	2,934(11)
3xRu-O(2)	1,830(12)	Ba(1)-O(3)	2,657(110)	3xBa(3)-O(2)	2,689(10)
Ru-Ru	2,701(3)	3xBa(3)-O(2)	2,920(10)	3xBa(1)-O(1)	2,802(10)
	6xBa(2)-O(1)	2,981(16)	3xBa(3)-O(3)	2,906(44) à 3,901(62)	

**Tableau D 13 Principales distances interatomiques dans  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .**

b) Description de la structure

La structure de  $Ba_5Ru_2O_{10}$  (figure D 13) est identique à celle de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  à la seule différence que la couche  $[Ba_2O_2]$  est maintenant remplacée par une couche de composition  $[Ba_2O]$  (figure D 14). Il en résulte que la coordinence de l'atome Ba(1) n'est que de 10 atomes d'oxygène alors que pour  $Ba_5Ru_2O_{11}$ , elle est de 11 (Figure D 15).



**Figure D 13 Représentation tridimensionnelle de  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .**

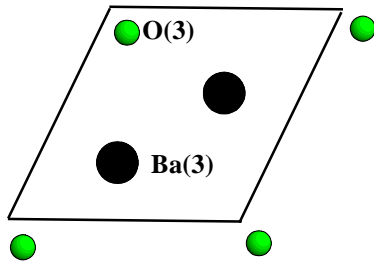


Figure D 14 Représentation de la couche  $Ba_2O$  présente dans  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .

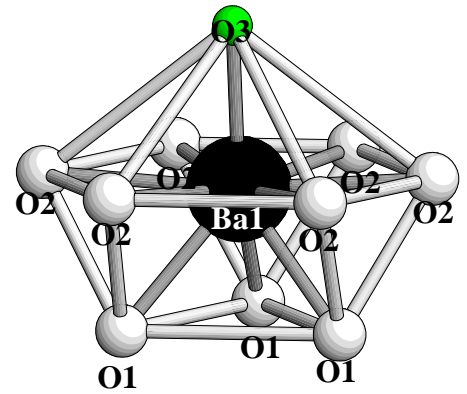


Figure D 15 Environnement du baryum Ba1 dans  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .

#### IV - PROPRIETES MAGNETIQUES

Compte tenu de la présence de dimères isolés dans la structure, il était envisageable de paramétrer les courbes de susceptibilité magnétiques et de les corréler aux propriétés structurales.

##### 1- Mesures magnétiques et paramétrages de susceptibilité

La variation thermique de la susceptibilité magnétique des phases  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  (figures D 16a et b) est similaire à celle des composés  $Ba_3MRu_2O_9$  ( $M = Ca, Sr$ ) (Darriet J. 1976).

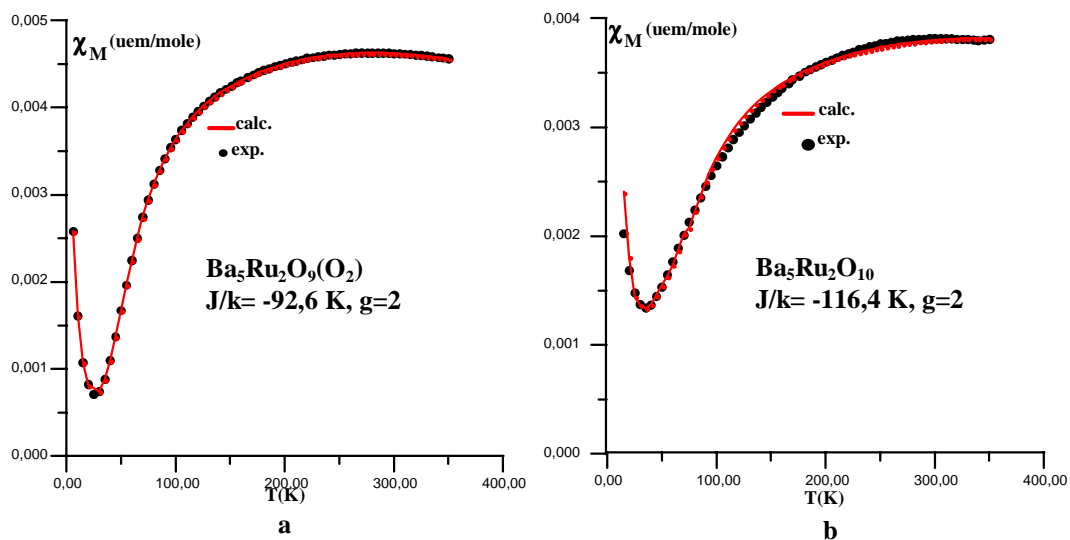


Figure D 16 Variation thermique de la susceptibilité de  $Ba_5Ru_2O_{11}(O_2)$  (a) et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  (b). Les points représentent les valeurs expérimentales et la courbe en trait plein, les valeurs calculées.

Par analogie le comportement magnétique de Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(O<sub>2</sub>) et Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>10</sub> a été interprété selon le même modèle. Le large maximum observé entre 200 et 300 K est caractéristique d'interactions d'échanges antiferromagnétiques au sein des dimères [Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>]. Pour T < 200 K, la susceptibilité magnétique diminue, comme le prévoit la théorie. L'augmentation de la susceptibilité observée en dessous de 40 K a été attribuée à la présence d'entités paramagnétiques isolées.

L'état fondamental de l'ion Ru<sup>V</sup> (4d<sup>3</sup>) dans un environnement octaédrique est le singulet orbital 4A<sub>2g</sub> (t<sub>2g</sub><sup>3</sup>). L'énergie d'échange peut donc être décrite en utilisant un hamiltonien de type Heisenberg :

$$\mathbf{H}_{\text{ech}} = -2\mathbf{J}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

où J est la constante d'échange et  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$  ( $S_1 = S_2 = 3/2$ ) les opérateurs de spin associés

$$\text{L'énergie correspondante est de la forme : } \mathbf{E}_s = -\mathbf{J}\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)$$

où S est le spin total de l'entité ( $S = S_1 + S_2$ ).

Il en résulte l'expression de la susceptibilité :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu^2}{kT} \cdot \frac{[2\exp(2x) + 10\exp(6x) + 28\exp(12x)]}{[1 + 3\exp(2x) + 5\exp(6x) + 7\exp(12x)]} \text{ avec } x = j/kT$$

Pour les lecteurs non initiés, la dérivation de l'expression ci-dessus est développée dans l'encadré suivant

L'éclatement du champ cristallin est très important dans le cas des éléments de transition de la deuxième et de la troisième série. En site octaédrique, les orbitales t<sub>2g</sub> des ions Ru<sup>V</sup> sont donc à demi-remplies (t<sub>2g</sub><sup>3</sup>) et les orbitales e<sub>g</sub> vides avec une énergie beaucoup plus élevée. Il en résulte que le couplage spin-orbite n'intervient qu'au second ordre. L'hamiltonien d'échange est de type Heisenberg avec :

$$\mathbf{H}_{\text{ech}} = -2\mathbf{J}\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$$

dans lequel S<sub>i</sub> représente le spin associé à l'atome i. Si on pose  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ , alors  $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  et  $\mathbf{H}_{\text{ech}} = (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)$ . Sachant que la valeur propre de  $\mathbf{S}^2$  est S(S+1) il vient :

$$\mathbf{E}_s = -\mathbf{J}[\mathbf{S}(\mathbf{S}+1) - \mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1+1) - \mathbf{S}_2(\mathbf{S}_2+1)] \text{ avec } S_1 = S_2 = 3/2$$

soit à une constante près, on peut donc écrire :  $\mathbf{E}_s = -\mathbf{J}[\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)]$

Si le couplage, au sein des dimères, est antiferromagnétique (figure D 17), l'état fondamental est singulet de spin et le système est non magnétique à 0 K.

$E_s$	<i>multiplicité</i>	$S$
	7	
-12J	—	3
	5	
-6J	—	2
	3	
-2J	—	1
	1	
0	—	0

**Figure D 17 Energies et multiplicités des Etats de spin d'un groupement binucléaire ( $S_1 = S_2 = 3/2$ ).**

La susceptibilité magnétique est calculée en tenant compte de l'éclatement des niveaux d'énergie donnés figure D17 sous l'influence d'un champ magnétique et en déterminant leur population en fonction de la température à l'aide d'une statistique de Boltzmann. L'expression de la variation thermique de la susceptibilité est donnée par l'équation de Van Vleck (Carlin R. 1986) :

$$\chi_M = N \frac{\sum_s \{ (E_s^{(1)^2} / kT) - 2E_s^{(2)} \} \exp(-E_s^{(0)} / kT)}{\sum_s \exp(-E_s^{(0)} / kT)}$$

dans laquelle :

- N est le nombre d'ions magnétiques présents dans une mole de matière
- k la constante de Boltzmann
- $E_s^{(0)}$  sont les valeurs propres de l'hamiltonien à champ nul.
- $E_s^{(i)}$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) sont les coefficients du développement en série de Taylor de l'énergie  $E_s$  perturbée par un champ H :

$$E_s = E_s^{(0)} + E_s^{(1)}H + E_s^{(2)}H^2 +$$

Pour des raisons de symétrie, les coefficients  $E_s^{(2)}$  sont nuls. Les coefficients  $E_s^{(1)}$  sont de la forme  $M_s g \beta$ .

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{\sum_{s, M_s} M_s^2 \exp(-E_s^{(0)} / kT)}{\sum_s (2S+1) \exp(-E_s^{(0)} / kT)}$$

et la susceptibilité magnétique molaire d'un dimère de spins  $S = 3/2$  s'exprime :

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \cdot \frac{[2 \exp(2x) + 10 \exp(6x) + 28 \exp(12x)]}{[1 + 3 \exp(2x) + 5 \exp(6x) + 7 \exp(12x)]} \quad \text{avec } x = J/kT.$$

~~~~~

La contribution des monomères isolés de spin 3/2 a été prise en compte dans les calculs en ajoutant le terme :

$$\chi_{\text{Mono}} = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot (S(S+1))$$

L'expression totale de la susceptibilité totale est alors sous la forme :

$$\chi_{\text{tot}} = \tau\chi_{\text{mono}} + (1-\tau)\chi_{\text{dim}}$$

Le calcul conduit à une quantité  $\tau = 5.10^{-3}$  atomes par mole si l'on considère des spins 3/2.

A partir du paramétrage des courbes de susceptibilité magnétique il a été possible de remonter aux valeurs moyennes des constantes d'échange J/k. Les valeurs de J/k correspondant au meilleur accord entre les valeurs observées et calculées sont regroupées dans le tableau D 14. Par comparaison avec des phases similaires contenant des paires Ru-Ru ( $\text{Ru}^V$ ), on peut noter qu'il existe une forte corrélation entre les valeurs de J/k et la distance intradimère Ru-Ru. L'interaction d'échange augmente lorsque la distance Ru-Ru diminue. La présence de ruthénium au degré d'oxydation +5 dans les deux phases  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  et  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  est confirmée.

| Composés                                                         | $d(\text{Ru}^V\text{-Ru}^V)$ (Å) | J/k (K)     | Référence         |
|------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------|-------------------|
| $\text{Ba}_3\text{CaRu}_2\text{O}_9$                             | 2,648                            | -170        | Darriet J. 1976   |
| $\text{Ba}_3\text{SrRu}_2\text{O}_9$                             | 2,676                            | -138        | Darriet J. 1976   |
| $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$                                      | 2,679                            | -146        | Dussarrat C. 1996 |
| <b><math>\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}</math></b>          | <b>2,701</b>                     | <b>-116</b> | <b>Ce travail</b> |
| <b><math>\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)</math></b> | <b>2,748</b>                     | <b>-93</b>  | <b>Ce travail</b> |

**Tableau D 14 Comparaison des distances interatomiques Ru-Ru et la constante de couplage.**

## V - DISCUSSION : La nouvelle série $[A_2(X_2)](A_nB_{n-1}X_{3n})$

La structure de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  est constituée de couches  $[\text{BaO}_3]$  séparées par une couche  $[\text{Ba}_2\text{O}_2]$ . On peut imaginer une nouvelle série de phases construite sur ce principe d'empilement régulier de couches  $[\text{BaO}_3]$  et  $[\text{Ba}_2\text{O}_2]$  en faisant varier le nombre de couches  $[\text{BaO}_3]$  au sein du bloc perovskite. La formulation générale de cette nouvelle série s'écrit  $[A_2(\text{O}_2)](A_nB_{n-1}O_{3n})$  où n représente le nombre de couches successives  $[\text{AO}_3]$ . Chaque membre de cette série correspond à l'intercroissance entre un bloc de type perovskite hexagonale (séquence ABA) et une couche  $[A_2(\text{O}_2)]$  contenant des ions peroxydes. Pour n couches  $[\text{AO}_3]$  dans le bloc perovskite, nous obtenons (n-1) sites octaédriques disponibles, occupés par le cation B. Ces (n-1) octaèdres sont isolés les uns des autres par une couche de

composition nominale  $[A_2(O_2)]$ . Cette couche peut présenter une non stoechiométrie en oxygène comme nous l'avons vu pour  $Ba_5Ru_2O_{10}$  où la couche mixte a pour composition  $[Ba_2O]$ . Les structures seront de symétries hexagonales ou rhomboédriques. Le paramètre  $a$  est proche de celui de la perovskite hexagonale et le paramètre  $c$  dépend du nombre de couches superposées.

En fait ce modèle ne s'applique pas qu'à des oxydes et nous allons essayer d'illustrer son caractère général au travers d'exemples aussi divers que des intermétalliques ou des sulfures. A l'heure actuelle, les membres  $n = 1, 2, 3, 4$  et l'intercroissance entre  $n = 3$  et  $n = 4$  ont été mis en évidence.



Les deux exemples suivants sont un peu particuliers et ont été regroupés compte tenu du fait qu'ils correspondent à des intermétalliques.

Le premier exemple ( $n = 1$ ) correspond au composé type  $CaCu_5$  (figure D 18a) (Haucke W. 1940). Sa structure, de symétrie hexagonale (groupe d'espace  $P6/mmm$ ,  $a = 5,082\text{\AA}$  et  $c = 4,078\text{\AA}$ ), peut être décrite par la superposition alternée de couches  $[Cu_3]$  et  $[Cu_2Ca]$ . Dans ce cas, la couche  $[Cu_3]$  joue le rôle de couche perovskite  $[AX_3]$  dans laquelle  $X$  correspond au cuivre et le site  $A$  est inoccupé d'où la formulation  $[Cu_3]$  (Figure D 18a). La couche  $[Cu_2Ca]$  est de type  $[A_2X]$ , le calcium jouant le rôle de l'atome  $X$  et le cuivre de l'atome  $A$ . Il en résulte que la formulation peut s'écrire  $[Cu_2Ca][Cu_3]$ .

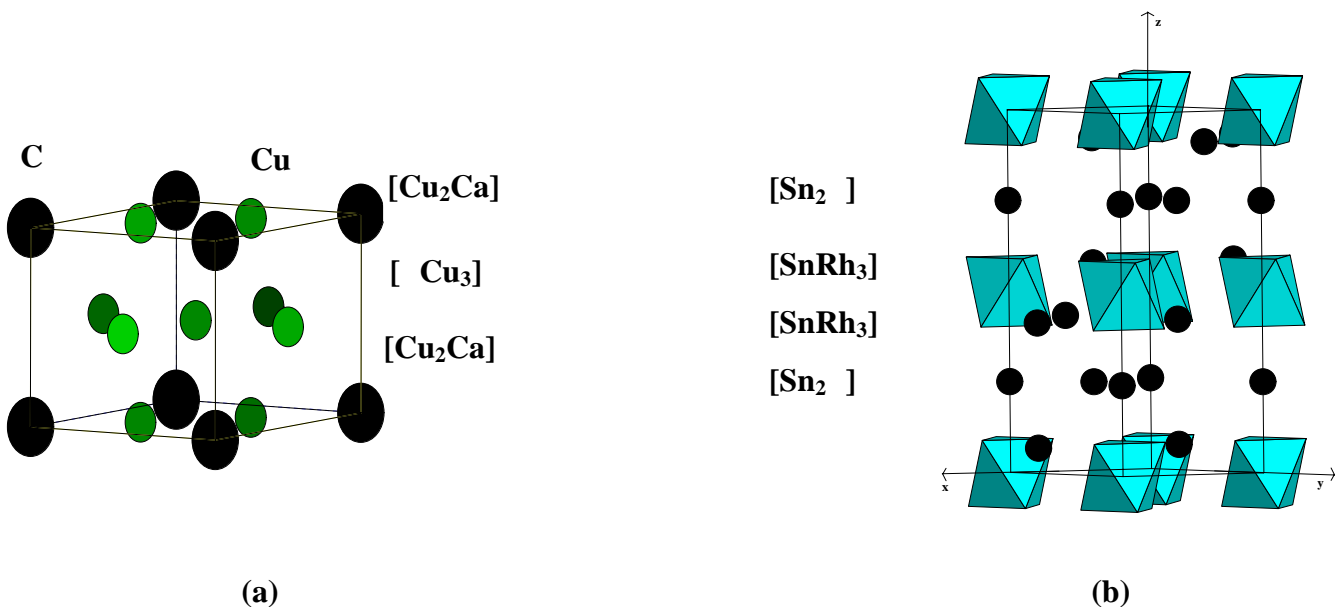
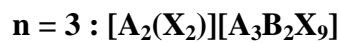


Figure D 18 Représentations des membres  $n = 1$  (a) et  $2$  (b) de la série



La structure (figure D 18b) du borure  $Sn_4BRh_6$  (Klunter W. 1996) correspond au membre  $n = 2$  de la série. La symétrie de la maille est hexagonale ( $P6_3/mmc$ ,  $a = 5,601(3)\text{Å}$  et  $c = 13,675(1)\text{Å}$ ). La séquence est constituée de 2 couches  $[SnRh_3]$  type  $[AX_3]$  + 1 couche de composition  $[Sn_2]$ . Cette dernière correspond à la couche type  $[A_2X_2]$  dans laquelle les atomes X sont manquants, d'où la formulation  $[Sn_2]$ . Les atomes de bore occupent les sites octaédriques entre les deux couches successives  $[SnRh_3]$  (Figure D 18b). La formulation globale est  $[Sn_2][Sn_2BRh_6]$ .



Nous avons vu que les phases  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  se rapportent au membre  $n = 3$  (tableau D 15) et peuvent donc être formulées  $[Ba_2(O_2)][Ba_3Ru_2O_9]$  et  $[Ba_2O][Ba_3Ru_2O_9]$ . Des recherches bibliographiques dans les systèmes Ba-Nb-O et Ba-Nb(Ta)-S ont permis d'observer d'autres composés qui semblent correspondre au membre  $n = 3$ .

| Composés           | a (Å) | c (Å)  | Groupe d'espace | Référence             |
|--------------------|-------|--------|-----------------|-----------------------|
| $Ba_9Ta_4S_{20}$   | 6,959 | 21,558 |                 | Saeki M. 1989a        |
| $Ba_9Nb_4S_{21}$   | 6,974 | 21,599 | $P6_3/mmc$      | Saeki M. 1991         |
| $5,5BaO-Nb_2O_5$   | 6,046 | 18,33  |                 | Leshchenko P. P. 1982 |
| $Ba_5Ru_2O_{10}$   | 5,947 | 17,893 | $P6_3/mmc$      | Ce travail            |
| $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ | 5,958 | 18,055 | $P6_3/mmc$      | Ce travail            |

**Tableau D 15 Composés correspondant au membre  $n = 3$  de la série  $[A_2(X_2)][A_nB_{n-1}X_{3n}]$ .**

Dans le premier système, Leshchenko P. P. et collaborateurs (1982) annoncent la synthèse d'un niobate de baryum avec une composition proche de  $5,5 BaO-1Nb_2O_5$ . Nous avons préparé un échantillon avec un rapport proche de  $5BaCO_3-1Nb_2O_5$ . Le diffractogramme de poudre a été indexé dans la symétrie hexagonale avec les paramètres de maille  $a = 6,046\text{Å}$  et  $c = 18,316\text{Å}$ , paramètres très proche de ceux de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  ou  $Ba_5Ru_2O_{10}$ . Des travaux sont actuellement en cours afin de déterminer la stoechiométrie en oxygène de cette phase.

Le deuxième exemple du membre  $n = 3$  de la série a été observé dans les systèmes Ba-Nb(Ta)-S (Tableau D 15). Comme il est indiqué dans le tableau, la composition globale des deux phases n'est pas identique. La structure a été déterminée sur poudre de façon *ab initio* dans le cas de  $Ba_9Nb_4S_{21}$ . La formulation proposée pour la phase au tantale ( $Ba_9Ta_4S_{20}$ ) ne



résulte que d'une analyse chimique. Comme le laissait présager la formulation générale de la série, la structure contient des blocs perovskite à trois couches  $[BaS_3]$ . Le niobium occupe les deux sites octaédriques disponibles de chaque bloc perovskite d'où la composition  $Ba_3Nb_2S_9$ . Il y a deux blocs perovskite par maille ce qui entraîne que chaque couche mixte séparant deux blocs perovskite successifs aurait pour composition «  $Ba_{1,5}S_{1,5}$  » si on se réfère à la formulation proposée  $Ba_9Nb_4S_{21}$ . Cependant si on considère cette composition «  $Ba_{1,5}S_{1,5}$  » pour la couche il devient impossible d'équilibrer les charges. La localisation des atomes de baryum dans les couches mixtes n'a semble t'il pas posé de problème lors de l'affinement. En revanche, il est indiqué clairement par les auteurs que la localisation et la composition en soufre sont peu précises. On peut penser que les auteurs n'ont pas envisagé l'existence de paires  $(S_2)^{2-}$  au sein de chaque couche de type  $[Ba_2(S_2)]$  ce qui expliquerait les difficultés rencontrées lors de l'affinement. Des travaux sont actuellement en cours afin de confirmer ou d'infirmier cette hypothèse sur l'existence de paire  $(S_2)^{2-}$  dans la couche mixte. Paires  $(S_2)^{2-}$  qui peuvent être évidemment non stoechiométriques.



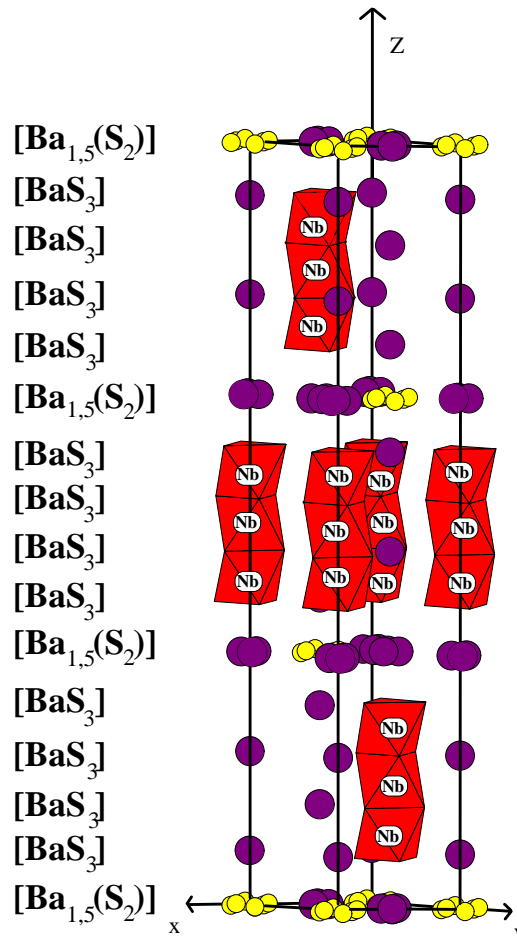
Le membre  $n = 4$  de la formulation proposée correspond également à des sulfures des systèmes Ba-Nb(Ta)-S (Saeki M. 1989b, Swinnea J. S. 1983) (Tableau D 16).

| Composés              | a (Å) | c (Å) | Groupe d'espace | Référence          |
|-----------------------|-------|-------|-----------------|--------------------|
| $Ba_{16,5}Ta_9S_{39}$ | 6,883 | 41,83 | $R\bar{3}m$     | Saeki M. 1989b     |
| $Ba_{18}Nb_9S_{40,5}$ | 6,877 | 41,84 | $R\bar{3}m$     | Swinnea J. S. 1983 |

**Tableau D 16 Composés correspondant au membre  $n = 4$  de la série  $[A_2(X_2)][A_nB_{n-1}X_{3n}]$ .**

La symétrie de la maille est rhomboédrique ( $R\bar{3}m$ ) comme le laissait présager le modèle structural. Dans le cas du niobium la structure a été déterminée sur monocristal (Swinnea J. S. 1983). Bien que l'affinement conclut à une composition finale  $Ba_{16,5}Nb_9S_{42}$  ( $Z = 1$ ), les auteurs ont préféré proposer la formulation  $Ba_{18}Nb_9S_{40,5}$  ( $Z = 1$ ) ( $= 4,5 \times Ba_4Nb_2S_9$ ) et ceci afin d'obtenir un degré d'oxydation +5 pour le niobium. Les mesures magnétiques ont confirmé que la phase est diamagnétique. Le problème était que pour la composition  $Ba_{16,5}Nb_9S_{42}$  le niobium est formellement au degré d'oxydation +5,67 ce qui est aberrant. En revanche, si l'on tient compte de l'existence de paires  $(S_2)^{2-}$  au sein de la couche mixte  $[Ba_2(X_2)]$ , dans ce cas elle aurait pour formulation exacte  $[Ba_{1,5}(S_2)]$  et donc une non

stoéchiométrie en baryum (comme pour les phases «  $Ba_9Nb_4S_{21}$  » et «  $Ba_9Ta_4S_{20}$  »), on peut imaginer l'existence de niobium pentavalent. La formulation détaillée serait  $[Ba_{1,5}(S_2)][Ba_4Nb_3S_{12}]$  avec trois motifs par maille (Figure D 19). La structure correspondrait donc au membre  $n = 4$  de la série. Chaque bloc perovskite étant séparé par une couche mixte de composition  $[Ba_{1,5}(S_2)]$ .



**Figure D 19** Représentation schématique du membre  $n = 4$  :  $[Ba_{1,5}(S_2)][Ba_4Nb_3S_{12}]$  de la série  $[A_2(X_2)](A_nB_{n-1}X_{3n})$ .

La phase homologue au tantale a été reportée par Saeki M. *et al.* (1989b) avec pour formulation  $Ba_{16,5}Ta_9S_{39}$  ( $Z = 1$ ). L'affinement de la structure a été réalisé sur poudre et les résultats de l'analyse chimique sont donnés au tableau D 17. Si l'on considère que comme pour la phase au niobium, la formulation est  $Ba_{16,5}Ta_9S_{36}(S_2)_3$  ( $= Ba_{16,5}Ta_9S_{42}$ ), l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques du dosage chimique est nettement meilleur. Comme précédemment, le degré d'oxydation +5 du tantale est préservé dans la formulation chimique.

|                        | Formule                      | Ba<br>(%massique) | Ta<br>(%massique) | S<br>(%massique) | Référence      |
|------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|----------------|
| Valeurs expérimentales | $Ba_{16,5}Ta_9S_{39}$        | 42,9              | 31,2              | 25,3             | Saeki M. 1989b |
| Valeurs calculées      | $Ba_{16,5}Ta_9S_{39}$        | 44                | 31,6              | 24,3             | Saeki M. 1989b |
| Valeurs calculées      | $Ba_{16,5}Ta_9S_{36}(S_2)_3$ | 43,2              | 31,1              | 25,7             | Ce travail     |

**Tableau D 17 Comparaison entre valeurs expérimentales et calculées selon la formule chimique.**

**Intercroissance entre  $n = 3$  et  $n = 4$  :  $4[A_2(X_2)] 2\{[A_3B_2X_9]+[A_4B_3X_{12}]\}$**

Une phase de formulation approchée  $Ba_2BS_4(S_2)_{0,5}$  ( $B = Nb, Ta$ ) a été mise en évidence et pourrait correspondre à l'intercroissance des membres  $n = 3$  et  $n = 4$  de la série (Swinnea J. S. 1985, Saeki M. 1990) (tableau D 18).

| Composés               | a (Å) | c (Å) | Groupe d'espace | Référence         |
|------------------------|-------|-------|-----------------|-------------------|
| $Ba_2NbS_4(S_2)_{0,5}$ | 6,909 | 49,25 | $P6_3/mmc$      | Swinnea J.S. 1985 |
| $Ba_2TaS_5$            | 6,926 | 49,43 | $P6_3/mmc$      | Saeki M. 1990     |

**Tableau D 18 Composés correspondant à l'intercroissance entre  $n = 3$  et  $n = 4$ .**

La structure est basée sur l'intercroissance de blocs perovskites à 3 couches  $[BaS_3]$  (formation de dimères  $[Nb_2S_9]$ ) et à 4 couches  $[BaS_3]$  (formation de trimères  $[Nb_3S_{12}]$ ) (Figure D 20).

Si l'on se base sur le même principe que précédemment, on peut penser que la formulation serait  $Ba_{21}B_{10}S_{42}(S_2)_4$  ( $Z = 1$ ) ( $B = Nb, Ta$ ) qui est très proche de celle proposée. Dans ce cas, la formulation détaillée serait  $2[Ba_{1,75}(S_2)] \{[Ba_3B_2S_9]+[Ba_4B_3S_{12}]\}$  avec  $Z = 2$ .

Des travaux sont actuellement en cours à l'Institut pour vérifier la parfaite adéquation entre le modèle structural proposé et les phases citées précédemment.

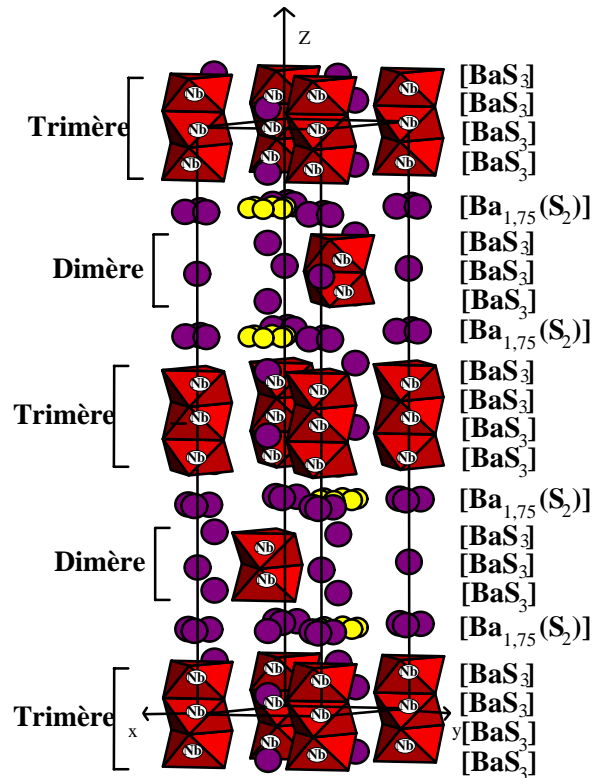


Figure D 20 Représentation schématique de l'intercroissance entre  $n=3$  and  $n=4$  de la série  $[A_2(X_2)](A_nB_{n-1}X_{3n})$ .

## VI - POTENTIALITES

L'intérêt vis-à-vis de la réduction des gaz nitreux ( $NO_x$ ), l'oxydation du CO en  $CO_2$ , des composés, notamment à structure perovskite, contenant du ruthénium est connue (Voorhoeve R. J. H. 1974, Battle P. D. 1994, Dussarrat C. 1996, Teraoka y 1996, Bontchev R. 1998). Des études soulignent le rôle prépondérant du ruthénium pentavalent pour la réaction d'oxydation du CO en  $CO_2$  (Donohue P. C. 1977).

Le composé  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  présente à la fois du ruthénium pentavalent et des ions peroxydes. On peut penser que cette phase serait une bonne candidate pour les réactions simultanées de réduction des  $NO_x$  et d'oxydation de CO en  $CO_2$ . A l'heure actuelle, nous envisageons son utilisation en tant que capteur de  $NO_x$ , en vue de créer des dispositifs de contrôle pour l'environnement.

Dans cette optique, il est indispensable de pouvoir préparer les phases sous forme de couches minces. Des études préliminaires dans cette direction sont entreprises à l'Institut de Chimie Générale de l'Académie Bulgare de Sofia sous la direction du Dr Pavel Pechev.

## VII - CONCLUSION

La structure cristalline de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  a été déterminée sur monocristal et confirmée sur poudre. L'originalité dans cette phase est la coexistence d'ions  $O^{2-}$  et d'ions peroxydes  $(O_2)^{2-}$ . La structure de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  résulte de l'empilement de trois couches  $[BaO_3]$  et d'une couche  $[Ba_2(O_2)]$ .

La perte d'un atome d'oxygène au niveau de la couche  $[Ba_2(O_2)]$  a été observée et conduit au composé  $Ba_5Ru_2O_{10}$  isotype de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ .

Les structures de ces deux composés présentent des groupements  $[Ru_2O_9]$ , isolés les uns des autres, qui donnent lieu à un comportement magnétique caractéristique de paires. Ce comportement a été modélisé sur la base d'interactions intradimères en considérant un hamiltonien de type Heisenberg.

Nous avons montré la filiation structurale avec la structure perovskite. Une formulation générale  $[A_2(X_2)](A_nB_{n-1}X_{3n})$  a été proposée, X peut être l'oxygène ou le soufre, A un ion alcalino-terreux et B un métal de transition. n représente le nombre de couches  $[AX_3]$  successives constituant le bloc perovskite. La mise en place de cette systématique structurale a permis d'atteindre l'objectif fixé et, par son caractère innovant, ouvre le champ à la synthèse de nouveaux composés.

## REFERENCES

- ABRAHAMS S.C. et KALNAJS J., *Acta crystallogr.*, **7**, 838, 1954.
- BATTLE P. D., CARR S. W., COPPLESTONE F. A. ET MELLEN R. S., *J. Mater. Chem.*, **4**, 421, 1994.
- BONTCHEV R., CHESKOVA K., MEHANDJIEV D. et DARRIET J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **63(1)**, 121, 1998.
- BUSING W.R. et LEVY A.H., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3054, 1965.
- CARLIN R., *Magneto-Chemistry*, p.6, VCH : New York 1986.
- DARRIET J. et SUBRAMANIAN M.A., *J. Mater. Chem.*, **5(4)**, 543, 1995.
- DARRIET J., DRILLON M., VILLENEUVE G. et HAGENMULLER P., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **19**, 213, 1976.
- DUSSARRAT C., FOMPEYRINE J. et DARRIET J., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **31**, 289, 1994.
- DUSSARRAT C., *thèse*, université de Bordeaux 1996a.
- DUSSARRAT C., GRASSET F. BONTCHEV R. et DARRIET J., *J. Alloys Comp.*, **233**, 15, 1996b.
- DONOHUE P. C. et KATZ L., *Inorg. Chem.*, **4**, 306, 1965.
- DONOHUE P. C. et Mc CANN E. L., *Mat Res Bull*, **12**, 519, 1977.
- HAUCKE W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **244**, 17, 1940.
- HONG S. et SLEIGHT S., *J. Solid State Chem*, **128**, 251, 1997.
- KAFALAS J. A. et LONGO J. M., *J. Solid State Chem*, **4**, 55, 1972.
- KLUNTER W. et JUNG W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622**, 2009, 1996.
- LESHCHENKO P.P., LYKOVA L.N., KOVBA L.M. et IPPOLITOVA E.A., *Russ. J. Inorg. Chem.*, **27(5)**, 721, 1982.
- LONGO J. M. et KAFALAS J. A., *Mat Res Bull*, **3**, 687, 1968.
- RIETVELD H.M., *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65, 1969.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL J., FULLPROF, vers 3.1, , LLB.CE, Saclay (France), 1995.
- SAEKI M. et ONODA M., *Mat. Res. Bull.*, **24**, 41, 1989a.
- SAEKI M. et ONODA M., *Mat. Res. Bull.*, **24**, 1491, 1989b.
- SAEKI M. et ONODA M., *Mat. Res. Bull.*, **25**, 723, 1990.
- SAEKI M. et ONODA M., *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **64**, 2923, 1991.

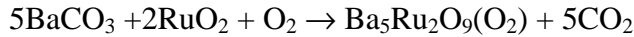
- SHCHELOKOV R. N., TRAGGEIM E. N., VARFOLOMEEV M. B., MICHNIK M. A.**  
et **MOROZOVA S. V.**, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **17**, 1273, **1972**.
- SHELDRICK G.M.**, "SHELXL93, A program for Refinement of Crystal Structure", Univ.  
Göttingen, Germany, **1993**.
- STOMBERG R. et BROSSET C.**, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 441, **1960**.
- STOMBERG R.**, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 1563, **1963**.
- SWINNEA J.S., STEINFINK H., RENDON-DIAZMIRON L.E. et GOMEZDAZA M.**, *J.*  
*Solid State Chem.*, **56**, 249, **1985**.
- SWINNEA J.S., STEINFINK H., RENDON-DIAZMIRON L.E. et GOMEZDAZA M.**, *J.*  
*Solid State Chem.*, **46**, 367, **1983**.
- TEROKA Y., NII H., KAGAWA S., JANSSON K. et NYGREN M.**, *J. Mater. Chem.*,  
**6**(1), 97, **1996**.
- TORARDI C. C.**, *Mat Res Bull*, **20**, 705, **1985**.
- VOORHOEVE R J. H., REMEIKA J. P. et TRIMBLE L. E.**, *Mat Res Bull*, **9**, 1393,  
**1974**.

## FICHE RESUME

**Objectif :** Synthèse et caractérisation de nouvelles phases dans le système Ba-Ru-O.  
Mise en place d'une systématique structurale. Corrélation propriétés physiques-structure.

### Synthèse :

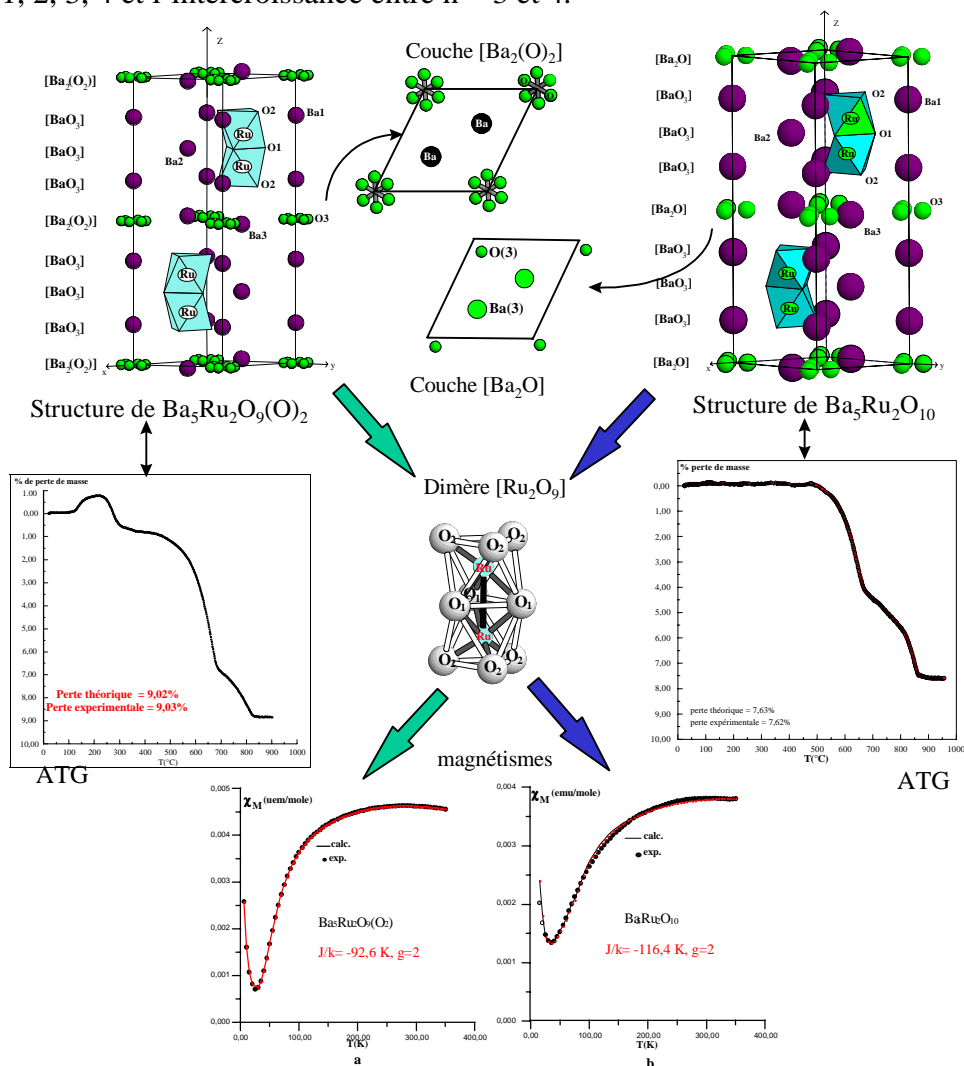
réaction à l'état solide à 980°C sous oxygène :  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ .



décomposition à 800°C sous argon ou sous vide dynamique de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  :  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .

**Caractérisation :** Diffraction des Rayons X (XRD), analyses thermogravimétriques (ATG). Propriétés magnétiques.

- Etudes structurales sur monocristal et sur poudre de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$ .
- ⇒ XRD : mise en évidence de la présence d'ions peroxydes  $(O_2)^{2-}$ .
- Affinement structural sur poudre de  $Ba_5Ru_2O_{10}$ .
- Confirmation par ATG de la stoechiométrie en oxygène pour les deux phases.
- Corrélation propriétés magnétiques-structure :
- ⇒ Présence de dimères isolés ( $Ru^{5+}$ ) confirmée par les mesures magnétiques pour les deux phases.
- Mise en place de la nouvelle famille de phases originales  $[A_2(X_2)](A_nB_{n-1}X_{3n})$  ( $X = O, S$ ) avec  $n = 1, 2, 3, 4$  et l'intercroissance entre  $n = 3$  et 4.



**Perspective :**

- Etude du comportement de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  sous hydrogène.
- Synthèse de nouvelles phases appartenant à cette famille.



| $I/I_0$ | $d_{obs}$ | $d_{cal}$ | h k l  | $I/I_0$ | $d_{obs}$ | $d_{cal}$ | h k l  |
|---------|-----------|-----------|--------|---------|-----------|-----------|--------|
| 2       | 9,02      | 9,03      | 0 0 2  | 5       | 8,97      | 8,95      | 0 0 2  |
| 1       | 5,15      | 5,16      | 1 0 0  | 3       | 5,16      | 5,15      | 1 0 0  |
| 4       | 4,957     | 4,961     | 1 0 1  | 5       | 4,957     | 4,949     | 1 0 1  |
| 1       | 4,512     | 4,514     | 0 0 4  | 1       | 4,476     | 4,473     | 0 0 4  |
| 1       | 4,478     | 4,475     | 1 0 2  | 1       | 4,463     | 4,463     | 1 0 2  |
| 48      | 3,396     | 3,397     | 1 0 4  | 57      | 3,379     | 3,377     | 1 0 4  |
| 10      | 3,01      | 3,009     | 0 0 6  | 100     | 2,975     | 2,982     | 0 0 6  |
| 100     | 2,977     | 2,979     | 1 1 0  |         |           | 2,974     | 1 1 0  |
| 40      | 2,961     | 2,958     | 0 1 5  | 37      | 2,939     | 2,939     | 0 1 5  |
| 1       | 2,826     | 2,829     | 1 1 2  | 1       | 2,823     | 2,822     | 1 1 2  |
| 1       | 2,578     | 2,580     | 2 0 0  | 1       | 2,584     | 2,575     | 2 0 0  |
| 1       | 2,485     | 2,486     | 1 1 4  | 1       | 2,475     | 2,476     | 1 1 4  |
| 1       | 2,481     | 2,481     | 2 0 2  |         |           | 2,475     | 2 0 2  |
| 2       | 2,369     | 2,371     | 2 0 3  | 1       | 2,364     | 2,364     | 2 0 3  |
| 5       | 2,307     | 2,307     | 1 0 7  | 3       | 2,288     | 2,290     | 1 0 7  |
| 10      | 2,257     | 2,257     | 0 0 8  | 11      | 2,237     | 2,237     | 0 0 8  |
| 32      | 2,238     | 2,240     | 2 0 4  | 34      | 2,232     | 2,232     | 2 0 4  |
| 15      | 2,116     | 2,117     | 1 1 6  | 16      | 2,106     | 2,106     | 1 1 6  |
| 14      | 2,098     | 2,099     | 2 0 5  | 14      | 2,091     | 2,090     | 2 0 5  |
| 2       | 2,068     | 2,068     | 1 0 8  | 3       | 2,053     | 2,052     | 1 0 8  |
| 1       | 1,906     | 1,906     | 1 2 2  | 1       | 1,903     | 1,902     | 1 2 2  |
| 12      | 1,869     | 1,870     | 1 0 9  | 7       | 1,855     | 1,855     | 1 0 9  |
| 4       | 1,823     | 1,824     | 2 0 7  | 3       | 1,816     | 1,814     | 2 0 7  |
| 4       | 1,805     | 1,806     | 0 0 10 | 8       | 1,790     | 1,789     | 0 0 10 |
| 10      | 1,798     | 1,799     | 1 1 8  | 16      | 1,786     | 1,787     | 1 1 8  |
| 13      | 1,789     | 1,790     | 2 1 4  |         |           | 1,785     | 2 1 4  |
| 19      | 1,718     | 1,720     | 3 0 0  | 13      | 1,717     | 1,717     | 3 0 0  |
| 17      | 1,715     | 1,716     | 2 1 5  | 13      | 1,712     | 1,710     | 2 1 5  |
| 2       | 1,704     | 1,704     | 1 0 10 | 2       | 1,691     | 1,690     | 1 0 10 |
| 2       | 1,699     | 1,699     | 2 0 8  | 2       | 1,690     | 1,689     | 2 0 8  |
| 5       | 1,584     | 1,584     | 2 0 9  | 5       | 1,574     | 1,574     | 2 0 9  |
| 1       | 1,564     | 1,564     | 0 1 11 | 2       | 1,551     | 1,551     | 0 1 11 |
| 2       | 1,555     | 1,556     | 2 1 7  | 2       | 1,550     | 1,549     | 2 1 7  |

**Indexation des diagrammes de diffraction X de  $Ba_5Ru_2O_9(O_2)$  (gauche) et  $Ba_5Ru_2O_{10}$  (droite) avec les paramètres respectifs  $a = 5,958\text{\AA}$ ,  $c = 18,055\text{\AA}$  et  $a = 5,947\text{\AA}$ ,  $c = 17,893\text{\AA}$  ( $5^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ).**

*conclusion générale*

Ce travail avait pour objectif principal la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes des éléments de transition à empilement de couches mixtes dérivées de la structure perovskite. La finalité de cette étude consistant à essayer d'établir des relations entre la structure cristalline et certaines propriétés physiques (magnétisme, catalyse).

La première partie de ce travail de chimiste du solide s'est appuyée sur le modèle structural basé sur l'empilement de couches mixtes  $[A_3O_9]$  et  $[A_3A'O_6]$  développé par J. Darriet et M. A. Subramanian.

Les deux séries de phases étudiées correspondant respectivement aux membres  $n = \infty$  et  $n = 3$  de la famille  $A_{3n+3}A'_nBn_{+3}O_{9+6n}$ .  $n$  représentant le nombre de couches  $[A_3A'O_6]$  successives dans la séquence d'empilement.

Dans le cas de la série  $A_3A'RuO_6$  ( $n = \infty$ ) ( $A = Ca, Sr$  ;  $A' = Li, Na$ ) l'étude a permis la synthèse de quatre phases ( $Ca_3LiRuO_6$ ,  $Ca_3NaRuO_6$ ,  $Sr_3LiRuO_6$ ,  $Sr_3NaRuO_6$ ) dont la structure est isotype de  $Sr_4PtO_6$ . Elle est constituée de chaînes  $[RuA'O_6]$  parallèles à l'axe  $c$ , séparées par les atomes de calcium ou de strontium. L'étude des propriétés magnétiques montre que ces composés présentent un ordre magnétique tridimensionnel avec cependant des températures de Néel élevées comparées à celles de phases homologues. Il ressort de cette étude une corrélation directe entre les valeurs des températures de Néel et les distances interchaînes. Nous proposons une explication de ces résultats au travers de l'analyse de l'expérience de diffraction de neutrons de la phase  $Ca_3LiRuO_6$ . Il apparaît que ces phases ne semblent pas constituer de systèmes magnétiques monodimensionnels.

L'investigation du système Ba-Pt-O (partie riche en baryum) a permis de corréler des travaux antérieurs au modèle structural précédemment cité. Il a été mis en évidence la solution solide de formulation générale  $Ba_{12}[Ba_xPt_{3-x}]Pt_6O_{27}$  où  $x$  représente la proportion de platine divalent dans le site prismatique. La structure correspond en première approximation au membre  $n = 3$  de la famille  $A_{3n+3}A'_nBn_{+3}O_{9+6n}$ . Elle peut être décrite par des chaînes parallèles à l'axe  $c$  constituées de deux octaèdres séparés par un prisme à base triangulaire occupé soit par du baryum soit par du platine divalent. Les hypothèses relatives aux degrés d'oxydation du platine ont été confirmées par des mesures ESCA (XPS). Cette description de la structure bien que commode pour la visualiser et imaginer de nouveaux modèles est cependant trop schématique. En effet, il a été montré que la structure des compositions limites de cette solution solide,  $Ba_{12}Pt_6O_{27}$  ( $x = 0$ ) et  $Ba_{15}Pt_6O_{27}$  ( $x = 3$ ), ne peut se décrire qu'à partir du concept de « structure composite » qui considère deux réseaux imbriqués l'un dans l'autre. Plus généralement, l'étude des différentes compositions préparées ( $x = 0, 2/3, 1, 4/3, 2, 5/2,$

3) révèle que la structure de ces phases est modulée incommensurable dans le domaine  $0 \leq x \leq 1$  alors qu'elle est modulée commensurable pour  $x > 1$ . Pour le composé  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ , caractérisé par un vecteur de modulation commensurable, la « structure de base » a été proposée en vue d'une détermination structurale plus fine en utilisant le concept de cristallographie en  $(3 + 1)$  dimensions.

L'étude des propriétés catalytiques de certaines compositions de la solution solide a montré que celles-ci présentent un intérêt certain vis-à-vis de l'oxydation totale de CO en  $\text{CO}_2$ . En effet, il a été montré que bien que la surface spécifique soit faible, les températures de démarrage de l'activité catalytique se situent aux alentours de  $140^\circ\text{C}$  pour le composé contenant le plus de platine divalent. Cette température est plus basse que dans le cas du platine métal ( $200^\circ\text{C}$ ).

Dans la deuxième partie de ce travail, le nouveau composé  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_9(\text{O}_2)$  a été caractérisé. L'originalité de cette phase est la coexistence d'ions  $\text{O}^{2-}$  et d'ions peroxydes  $(\text{O}_2)^{2-}$  dans la structure. Celle-ci dérive de la structure perovskite par l'empilement successif selon l'axe c de trois couches  $[\text{BaO}_3]$  et d'une couche  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$ . Le chauffage sous argon ou sous vide dynamique de cette phase conduit au composé isotype  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  qui correspond à la perte d'un atome d'oxygène dans la couche  $[\text{Ba}_2(\text{O}_2)]$ .

Pour les deux composés, les atomes magnétiques constituent des dimères isolés  $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$  caractéristiques du comportement magnétique observé. Ce comportement a été modélisé sur la base d'interaction de type Heisenberg. L'étape supplémentaire de ce travail a été de proposer une famille structurale de formulation générale  $[\text{A}_2(\text{X}_2)](\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n})$  où X peut être l'oxygène ou le soufre, A un ion alcalino-terreux et B un métal de transition. La systématique structurale se rapproche de celle des polytypes hexagonaux des perovskites avec un empilement hexagonal de n couches  $[\text{AX}_3]$  séparées par une couche  $[\text{A}_2(\text{X}_2)]$ . La couche  $[\text{A}_2(\text{X}_2)]$  pouvant présenter une non stoechiométrie en atome A ou X.

L'ensemble de ce travail correspond assez bien à l'objectif que nous nous étions fixé au départ. Les difficultés rencontrées lors de l'étude du système Ba-Pt-O ayant permis d'aborder la cristallographie à  $(3 + 1)$  dimensions qui semble très prometteuse. Nous avons pu constater que si la mise en place de systématique structurale permet d'atteindre les objectifs fixés, il est cependant important de préserver un équilibre entre modélisation et conception car au final le plaisir du chimiste du solide est de synthétiser de nouveaux matériaux susceptibles de développer des propriétés spécifiques.

## *Liste des figures*

|                                                                                                           | pages     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b><u>PARTIE A</u></b>                                                                                    | <b>4</b>  |
| <b>Figure A1 Balayage global (ou survey) en énergie d'un composé du système Ba-Pt-O.</b>                  | <b>17</b> |
| <b>Figure A2 Diagramme énergétique schématisant l'action d'un catalyseur.</b>                             | <b>21</b> |
| <b>Figure A3 Schéma du banc d'essais.</b>                                                                 | <b>22</b> |
| <b><u>PARTIE B</u></b>                                                                                    | <b>25</b> |
| <b>Figure BI 1 Maille élémentaire de la structure perovskite <math>ABO_3</math>.</b>                      | <b>25</b> |
| <b>Figure BI 2 Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la perovskite.</b>                                 | <b>25</b> |
| <b>Figure BI 3 Relation entre la maille cubique (gras) et la maille hexagonale.</b>                       | <b>26</b> |
| <b>Figure BI 4 Couche <math>AX_3</math>.</b>                                                              | <b>27</b> |
| <b>Figure BI 5 Les trois types de plan A, B, C et les polytypes 3C et 2H des perovskites hexagonales.</b> | <b>28</b> |
| <b>Figure BI 6 Les polytypes les plus courants de la perovskite.</b>                                      | <b>28</b> |
| <b>Figure BI 7 Représentation tridimensionnelle de <math>BaFe_{12}O_{19}</math>.</b>                      | <b>29</b> |
| <b>Figure BII 1 Schéma d'une cellule élémentaire.</b>                                                     | <b>33</b> |
| <b><u>PARTIE C</u></b>                                                                                    | <b>37</b> |

|                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ~~~~~ <i>Chapitre C1</i>                                                                                                                                                                      | 37 |
| <b>Figure CI 1 Représentation des différentes couches.</b>                                                                                                                                    | 37 |
| <b>Figure CI 2 Représentation des changements de compacité entre <math>[AX_3]</math>, <math>[A_3X_9]</math> et <math>[A_3A'X_6]</math>.</b>                                                   | 38 |
| <b>Figure CI 3 Structure du polytype 2H.</b>                                                                                                                                                  | 40 |
| <b>Figure CI 4 Structure du membre <math>n = 1</math> (<math>A_6A'B_4O_{15}</math>).</b>                                                                                                      | 41 |
| <b>Figure CI 5 Structure du membre <math>n = 2</math> (<math>A_9A'_2B_5O_{21}</math>).</b>                                                                                                    | 43 |
| <b>Figure CI 6 Structure du membre <math>n = 3</math> (<math>A_4A'B_2O_9</math>).</b>                                                                                                         | 43 |
| <b>Figure CI 7 Structure du membre <math>n = \infty</math> (<math>A_3A'BO_6</math>).</b>                                                                                                      | 46 |
| <b>Figure CI 8 Structure du membre <math>n = \infty</math> (<math>A_3CuBO_6</math>). Distorsion monoclinique.</b>                                                                             | 47 |
| <b>Figure CI 9 Projection suivant La direction <math>[110]</math> pour la perovskite 2H et <math>[120]</math> pour les membres <math>n = 1, 2, 3, \infty</math>.</b>                          | 50 |
| ~~~~~ <i>Chapitre C2</i>                                                                                                                                                                      | 54 |
| <b>Figure CII 1 Variation du paramètre <math>c</math> en fonction du rayon ionique du cation A pour les composés <math>A_3NaRuO_6</math> (<math>A = Ca, Sr, Ba</math>).</b>                   | 56 |
| <b>Figure CII 2 Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences des composés <math>Ca_3LiRuO_6</math> (a) et <math>Ca_3NaRuO_6</math> (b).</b> | 60 |

- Figure CII 3 Diagrammes de diffraction X observés (pointillés), calculés (trait plein) et leurs différences des composés  $\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$  (a) and  $\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$  (b).** 61
- Figure CII 4 Représentation de la structure des composés de la série  $\text{A}_3\text{A}'\text{RuO}_6$ .** 62
- Figure CII 5 Représentation de l'environnement du cation A dans les composés de la série  $\text{A}_3\text{A}'\text{RuO}_6$  (a) et dans la perovskite 2H (b).** 63
- Figure CII 6 Environnement prismatique du cation A' (A' = Li, Na).** 64
- Figure CII 7 Environnement octaédrique du ruthénium.** 65
- Figure CII 8 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$  à H = 5 kG.** 66
- Figure CII 9 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6$  à 5 Kelvin.** 67
- Figure CII 10 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$  à H = 5 kG. • Zero-field cooled (ZFC) ; + Field cooled (FC).** 67
- Figure CII 11 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$  à H = 5 kG. • Zero-field cooled (ZFC) ; + Field cooled (FC).** 68
- Figure CII 12 Variation thermique expérimentale de la susceptibilité magnétique de  $\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6$  à H = 5 kG. • Zero-field cooled (ZFC) ; + Field cooled (FC).** 68
- Figure CII 13 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6$  à 5 Kelvin.** 69
- Figure CII 14 Variation de l'aimantation en fonction du champ de  $\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6$  à 5 Kelvin.** 69



|                            |                                                                                                                                                                                                                                                                                  |           |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure CII 15</b>       | <b>Variation de l'aimantation en fonction du champ de <math>\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6</math> à 5 Kelvin.</b>                                                                                                                                                                     | <b>69</b> |
| <b>Figure CII 16</b>       | <b>Variation de l'aimantation (FC) rémanente en fonction de la température de <math>\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6</math> (a), <math>\text{Sr}_3\text{LiRuO}_6</math> (b) et <math>\text{Sr}_3\text{NaRuO}_6</math> (c).</b>                                                          | <b>70</b> |
| <b>Figure CII 17a</b>      | <b>Chemin de superéchange ou interactions intrachânes dans <math>\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6</math>.</b>                                                                                                                                                                           | <b>72</b> |
| <b>Figure CII 17b</b>      | <b>Chemin de superéchange ou interactions interchânes dans <math>\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6</math>.</b>                                                                                                                                                                           | <b>72</b> |
| <b>Figure CII 18</b>       | <b>Diffractogrammes sur poudre, l'un observé (pointillé) et l'autre calculé (trait plein) et leur différence de <math>\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6</math>.</b>                                                                                                                      | <b>73</b> |
| <b>Figure CII 19</b>       | <b>Diffractogrammes sur poudre, l'un observé (pointillé) et l'autre calculé (trait plein) et leur différence de <math>\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6</math>.</b>                                                                                                                      | <b>74</b> |
| <b>Figure CII 20a et b</b> | <b>Enregistrements à basse température de <math>\text{Ca}_3\text{LiRuO}_6</math> (T = 80K) et de <math>\text{Ca}_3\text{NaRuO}_6</math> (T = 20K). Les pics magnétiques sont identifiés par m.</b>                                                                               | <b>76</b> |
| <b>~~~~~Chapitre C3</b>    |                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <b>84</b> |
| <b>Figure CIII 1</b>       | <b>Modèle structural proposé par P. S. Haraden <i>et al.</i></b>                                                                                                                                                                                                                 | <b>87</b> |
| <b>Figure CIII 2</b>       | <b>Variation des paramètres a (a) et c (b) en fonction de x.</b>                                                                                                                                                                                                                 | <b>90</b> |
| <b>Figure C III 3</b>      | <b>Cliché de diffraction incommensurable de <math>\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}</math>.</b>                                                                                                                                                                             | <b>92</b> |
| <b>Figure C III 4</b>      | <b>Cliché de diffraction incommensurable de <math>\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}</math> indexé avec <math>a = 5,83\text{Å}</math>, <math>c = 4,31\text{Å}</math> et <math>q^* = 1/3(a^*+b^*)-0,489c^*</math>. Le vecteur de modulation est représenté par la flèche.</b> | <b>93</b> |

- Figure CIII 5 Schémas des diagrammes de diffraction des différentes classes**  
**95**  
**de structures modulées.**
- Figure C III 6 Représentation symbolique de la quatrième dimension.** **97**  
 a) Cristal incommensurable ; aucun noeud du réseau ne se projette sur un même point de  $R_3$ . Il y a correspondance biunivoque entre les noeuds et leurs projections.  
 b) Cristal commensurable ; plusieurs noeuds de  $B^*$  se projettent en un même point.
- Figure C III 7 Cliché de diffraction incommensurable de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  indexé** **98**  
 avec le concept de structure « composite »  $a_1 = 10,098\text{Å}$ ,  
 $c_1 = 4,31\text{Å}$  et  $c_2 = 2,85\text{Å}$ . On observe  $H-K-m = 3n$  et  $H010 l = 2n$ .
- Figure C III 8 Cliché de diffraction incommensurable de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  indexé** **98**  
 avec le concept de structure « composite »  $a_1 = 10,098\text{Å}$ ,  
 $c_1 = 4,31\text{Å}$  et  $c_2 = 2,85\text{Å}$ .
- Figure CIII 9a Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$**  **99**  
 en considérant la maille hexagonale  $a = 10,108\text{Å}$ ,  $c = 8,619\text{Å}$   
 et le groupe d'espace P321.
- Figure CIII 9b Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$**  **100**  
 en considérant le sous-réseau Baryum  $a_1 = 5,830\text{Å}$ ,  $c_1 = 4,309\text{Å}$ .  
 Les flèches indiquent les raies qui n'appartiennent pas à ce réseau.
- Figure CIII 9c Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$  en** **100**  
 considérant le sous-réseau Pt-O  $a_2 = 10,098\text{Å}$ ,  $c_2 = 2,852\text{Å}$ .  
 Les flèches indiquent les raies qui n'appartiennent pas à ce réseau.
- Figure CIII 9d Analyse de profil du diagramme de rayons X de  $Ba_{12}Pt_9O_{27}$**  **101**  
 en considérant les deux sous-réseaux (l'étoile correspond aux véritables satellites).

- Figure C III 10** Cliché de diffraction de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ . 103
- Figure CIII 11** Diagrammes de diffraction X, l'un observé (pointillés), l'autre calculé (trait plein) et leur différence, de la phase  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ . 106
- Figure CIII 12** Représentation tridimensionnelle de la « structure de base » de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ . 107
- Figure CIII 13** Représentation de la variation des paramètres  $a$  (a),  $c_1$  (b) and  $c_2$  (c) de la solution solide  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ). 108
- Figure CIII 14** Diagrammes de rayons X de la série  $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  en fonction de  $x$ . 109
- Figure C III 15** Structure de  $\text{Ba}_x(\text{Pt,Cu})\text{O}_3$  vue en perspective. 111
- Figure CIII 16** Passage d'un prime trigonal à un octaèdre. 111
- Figure CIII 17** Balayage global (ou survey) en énergie d'un composé du système Ba-Pt-O. 113
- Figure C III 18** Analyse des spectres XPS de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  (a)  $\text{Ba}_{13}\text{Pt}_8\text{O}_{27}$  (b) et  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  (c) 115
- Figure C III 19** Cliché de microscopie électronique à balayage de  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  (a) et  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$  (b). 116
- Figure CIII 20** Etude de la désactivation du catalyseur  $\text{Ba}_{12}\text{Pt}_9\text{O}_{27}$  en fonction du temps ( $A_i$  ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) $\times 10^7$ ). 118
- Figure CIII 21** Variation de l'activité catalytique ( $A_i$  ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) $\times 10^7$ ) intrinsèque en fonction de la température pour différents teneurs en platine divalent. 118

|                                                                                                                                                                                         |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b><u>PARTIE D</u></b>                                                                                                                                                                  | <b>134</b> |
| <b>Figure D 1 Structure tridimensionnelle de <math>Ba_5Ru_2O_{10}</math>.</b>                                                                                                           | <b>135</b> |
| <b>Figure D 2 Représentation des couches <math>[BaO_3]</math> et <math>[Ba_2O]</math>.</b>                                                                                              | <b>135</b> |
| <b>Figure D 3 Représentation des diagrammes de diffraction X l'un calculé, l'autre observé et leur différence de <math>Ba_5Ru_2O_{11}</math>.</b>                                       | <b>140</b> |
| <b>Figure D 4 Représentation tridimensionnelle de <math>Ba_5Ru_2O_9(O)_2</math>.</b>                                                                                                    | <b>141</b> |
| <b>Figure D 5 Représentation de la couche <math>[Ba_2(O_2)]</math> dans le plan ab. Les trois orientations possibles pour la paire O-O sont représentées.</b>                           | <b>142</b> |
| <b>Figure D 6 Représentation des dimères <math>[Ru_2O_9]</math>.</b>                                                                                                                    | <b>142</b> |
| <b>Figure D 7 a, b, c Environnement des atomes de Baryum dans <math>Ba_5Ru_2O_{11}</math>.</b>                                                                                          | <b>143</b> |
| <b>Figure D 8 Analyse thermogravimétrique de <math>Ba_5Ru_2O_9(O_2)</math> sous Atmosphère réductrice (95%Ar-5%H<sub>2</sub>)</b>                                                       | <b>144</b> |
| <b>Figure D 9 Analyses thermogravimétriques de <math>Ba_5Ru_2O_9(O_2)</math> sous Argon pur. ATG (a) (S) et ATG (S) couplée avec l'analyse chromatographique (b) (S).</b>               | <b>145</b> |
| <b>Figure D 10 Analyse thermogravimétrique de <math>Ba_5Ru_2O_{10}</math> sous Atmosphère réductrice (95%Ar-5%H<sub>2</sub>).</b>                                                       | <b>146</b> |
| <b>Figure D 11 Comparaison entre une partie (<math>28 \leq 2\theta \leq 57</math>) des diagrammes de diffraction X de <math>Ba_5Ru_2O_9(O_2)</math> et <math>Ba_5Ru_2O_{10}</math>.</b> | <b>147</b> |
| <b>Figure D 12 Représentation des diagrammes de diffraction X l'un calculé,</b>                                                                                                         | <b>149</b> |

**l'autre observé et leur différence de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ .**

- Figure D 13** Représentation tridimensionnelle de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ . 150
- Figure D 14** Représentation de la couche  $[\text{Ba}_2\text{O}]$  présente dans  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ . 151
- Figure D 15** Environnement du baryum  $\text{Ba}(1)$  dans  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ . 151
- Figure D 16** Variation thermique de la susceptibilité de  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{11}(\text{O}_2)$  (a) et  $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$  (b). Les points représentent les valeurs expérimentales et la courbe en trait plein les valeurs calculées. 151
- Figure D 17** Energies et multiplicités des Etats de spin d'un groupement binucléaire ( $S_1 = S_2 = 3/2$ ). 153
- Figure D 18** Représentations des membres  $n = 1$  (a) et  $2$  (b) de la série  $[\text{A}_2(\text{X}_2)][\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{X}_{3n}]$  155
- Figure D 19** Représentation schématique du membre  $n = 4$  :  $[\text{Ba}_{1,5}(\text{S}_2)][\text{Ba}_4\text{Nb}_3\text{S}_{12}]$  de la série  $[\text{A}_2(\text{X}_2)][\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{X}_{3n}]$ . 158
- Figure D 20** Représentation schématique de l'intercroissance entre  $n= 3$  et  $n = 4$  de la série  $[\text{A}_2(\text{X}_2)][\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{X}_{3n}]$ . 160

*Liste des tableaux*

|                                                                                                                                                 | pages        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b><u>PARTIE C</u></b>                                                                                                                          | <b>37</b>    |
| ~~~~~ <i>Chapitre C1</i>                                                                                                                        | 37           |
| <b>Tableau CI 1 Composés de formulation générale <math>A_6A'M_4O_{15}</math>.</b>                                                               | <b>40</b>    |
| <b>Tableau CI 2 Composés de formulation générale <math>A_6A'M_4O_{15}</math> interprétés à partir du concept de cristal composite.</b>          | <b>42</b>    |
| <b>Tableau CI 3 Composés de formulation générale <math>A_4A'M_2O_9</math>.</b>                                                                  | <b>44</b>    |
| <b>Tableau CI 4 Composés de formulation générale <math>A_4A'M_2O_9</math> interprétés à partir du concept de cristal composite.</b>             | <b>44</b>    |
| <b>Tableau CI 5 Oxydes de formulation générale <math>A_3A'BO_6</math>.</b>                                                                      | <b>46-47</b> |
| <b>Tableau CI 6 Composés de formulation générale <math>A_3A'MO_6</math> présentant une distorsion monoclinique.</b>                             | <b>48</b>    |
| ~~~~~ <i>Chapitre C2</i>                                                                                                                        | 54           |
| <b>Tableau CII 1 Paramètres de mailles à température ambiante des composés <math>A_3A'RuO_6</math>.</b>                                         | <b>56</b>    |
| <b>Tableau CII 2 Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats d'affinement des composés de la série <math>A_3A'RuO_6</math>.</b> | <b>58</b>    |
| <b>Tableau CII 3 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes des composés <math>A_3A'RuO_6</math>.</b>                  | <b>59</b>    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Tableau CII 4 Distances interatomiques A-O (A = Ca, Sr) en Å.</b>                                                                                                                                                                                                                                   | <b>63</b>  |
| <b>Tableau CII 5 Distances interatomiques A'-O (A' = Li, Na) en Å.</b>                                                                                                                                                                                                                                 | <b>64</b>  |
| <b>Tableau CII 6 Distances interatomiques Ru-O en Å.</b>                                                                                                                                                                                                                                               | <b>65</b>  |
| <b>Tableau CII 7 Paramètres magnétiques des composés <math>A_3A'RuO_6</math>.</b>                                                                                                                                                                                                                      | <b>66</b>  |
| <b>Tableau CII 8 Distances Ru-Ru intrachâînes et interchâînes.</b>                                                                                                                                                                                                                                     | <b>71</b>  |
| <b>Tableau CII 9 Paramètres de maille et principales distances interatomiques obtenues par diffraction neutronique.</b>                                                                                                                                                                                | <b>74</b>  |
| <b>Tableau CII 10 Positions atomiques, facteurs de déplacements atomiques isotropes et facteurs de confiance des composés <math>A_3A'RuO_6</math> obtenus par diffraction neutronique.</b>                                                                                                             | <b>75</b>  |
| <b>~~~~~Chapitre C3</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                | <b>84</b>  |
| <b>Tableau C III 1 Bibliographie du système Ba-Pt-O.</b>                                                                                                                                                                                                                                               | <b>85</b>  |
| <b>Tableau CIII 2 Paramètres de maille des composés <math>Ba_{12}[Ba_xPt_{1-x}]Pt_6O_{27}</math> (<math>4/3 \leq x \leq 3</math>).</b>                                                                                                                                                                 | <b>89</b>  |
| <b>Tableau CIII 3 Indexation du diagramme de diffraction X de <math>Ba_{12}Pt_9O_{27}</math> avec les paramètres moyens <math>a = 10,098\text{Å}</math> et <math>c = 8,618\text{Å}</math> (<math>5^\circ &lt; 2\theta &lt; 70^\circ</math>).</b>                                                       | <b>90</b>  |
| <b>Tableau CIII 4 Indexation du diagramme de diffraction X de <math>Ba_{15}Pt_6O_{27}</math> avec les paramètres <math>a = 10,156(5)\text{Å}</math> et <math>c = 8,830(5)\text{Å}</math> (<math>5^\circ &lt; 2\theta &lt; 60^\circ</math>).</b>                                                        | <b>91</b>  |
| <b>Tableau C III 5 Indexation du diagramme de diffraction de rayon X de <math>Ba_{12}Pt_9O_{27}</math> avec les paramètres <math>a = 10,098\text{Å}</math>, <math>c_1 = 4,309\text{Å}</math>, <math>c_2 = 2,852\text{Å}</math> (<math>5 &lt; 2\theta &lt; 70</math>), les satellites sont en gras.</b> | <b>102</b> |
| <b>Tableau CIII 6 Récapitulatif des conditions d'acquisition et des résultats</b>                                                                                                                                                                                                                      | <b>104</b> |



d'affinement de  $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .

|                                                                                                                                                                               |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Tableau CIII 7 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes des composés $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{15}$ .                                    | 105        |
| Tableau C III 8 Principales distances interatomiques en Å dans $\text{Ba}_{15}\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .                                                                     | 105        |
| Tableau CIII 9 Paramètres de maille des composés $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{1-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ ( $0 \leq x \leq 3$ ) en considérant deux sous-réseaux. | 107        |
| Tableau CIII 10 Evolution des intensités des raies principales et satellites en fonction de x.                                                                                | 110        |
| Tableau CIII 11 Surfaces spécifiques des composés $\text{Ba}_{12}[\text{Ba}_x\text{Pt}_{3-x}]\text{Pt}_6\text{O}_{27}$ .                                                      | 116        |
| Tableau CIII 12 Energies d'activation apparentes.                                                                                                                             | 119        |
| Tableau CIII 13 Ordres réactionnels.                                                                                                                                          | 120        |
| <b><u>PARTIE D</u></b>                                                                                                                                                        | <b>134</b> |
| Tableau D 1 Rappel des phases connues dans le système Ba-Ru-O.                                                                                                                | 134        |
| Tableau D 2 Données cristallographiques, conditions d'acquisition des données et d'affinement de paramètres pour $\text{Ba}_{4,9}\text{Ru}_2\text{O}_{10,8}$ .                | 136        |
| Tableau D 3 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes.                                                                                              | 138        |
| Tableau D 4 Facteurs déplacements atomiques anisotropes $U_{ij} \times 10^4$ .                                                                                                | 138        |
| Tableau D 5 Conditions d'acquisition et résultats de l'affinement de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{11}$ .                                                                  | 139        |

|                                                                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Tableau D 6 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes de Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.</b>                                 | <b>139</b> |
| <b>Tableau D 7 Facteurs conventionnels de confiance et de déplacements atomiques isotropes en fonction de la position et le taux d'occupation de l'oxygène O(3).</b>  | <b>140</b> |
| <b>Tableau D 8 Principales distances interatomiques dans les dimères [Ru<sub>2</sub>O<sub>9</sub>].</b>                                                               | <b>142</b> |
| <b>Tableau D 9 Principales distances interatomiques (Å) dans Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.</b>                                                          | <b>143</b> |
| <b>Tableau D 10 Facteurs conventionnels de confiance et de déplacements atomiques isotropes en fonction de la position et le taux d'occupation de l'oxygène O(3).</b> | <b>148</b> |
| <b>Tableau D 11 Conditions d'acquisition et résultats de l'affinement de Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.</b>                                              | <b>148</b> |
| <b>Tableau D 12 Positions atomiques et facteurs de déplacements atomiques isotropes de Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>10</sub></b>                                 | <b>149</b> |
| <b>Tableau D 13 Principales distances interatomiques dans Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>10</sub>.</b>                                                             | <b>150</b> |
| <b>Tableau D 14 Comparaison des distances interatomiques Ru-Ru et la constante de couplage</b>                                                                        | <b>154</b> |
| <b>Tableau D 15 Composés correspondant au membre n = 3 de la série [A<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)] [A<sub>n</sub>B<sub>n-1</sub>X<sub>3n</sub>].</b>                   | <b>156</b> |
| <b>Tableau D 16 Composés correspondant au membre n = 4 de la série [A<sub>2</sub>(X<sub>2</sub>)] [A<sub>n</sub>B<sub>n-1</sub>X<sub>3n</sub>].</b>                   | <b>157</b> |
| <b>Tableau D 17 Comparaison entre valeurs expérimentales et calculées</b>                                                                                             | <b>159</b> |
| <b>selon la formule chimique.</b>                                                                                                                                     |            |

|                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Tableau D 18 Composés correspondant à l'intercroissance entre <math>n = 3</math> et <math>n = 4</math>.</b> | <b>159</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|