



HAL
open science

Équilibres oxydo-réducteurs dans les dichalcogénures de platine et de palladium. Influence de la pression sur la redistribution du nuage électronique

Céline Sortais-Soulard

► **To cite this version:**

Céline Sortais-Soulard. Équilibres oxydo-réducteurs dans les dichalcogénures de platine et de palladium. Influence de la pression sur la redistribution du nuage électronique. Matériaux. Université de Nantes, 2004. Français. NNT: . tel-00007453

HAL Id: tel-00007453

<https://theses.hal.science/tel-00007453>

Submitted on 22 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.

ÉCOLE DOCTORALE S T I M

« SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX »

Année 2004

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Équilibres oxydo-réducteurs dans les dichalcogénures de platine et de palladium. Influence de la pression sur la redistribution du nuage électronique

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Céline SORTAIS-SOULARD

Le 30 septembre 2004, devant le jury ci-dessous :

Rapporteurs M. Jean-François HALET, directeur de recherche CNRS, LCSIM, Rennes
M. Jean-Paul ITIE, directeur de recherche CNRS, LPMC, Paris

Examineurs M. Michel EVAÏN, professeur, Université de Nantes
M. Stéphane JOBIC, chargé de recherche CNRS, IMN, Nantes
M. Mohamed MEZOUAR, responsable scientifique, ESRF, Grenoble
M. Guy OUVARD, professeur, Université de Nantes

Invité Mme Graziella GOGLIO, maître de conférence, ICMCB, Bordeaux

Directeur de thèse : Michel EVAÏN
Co-encadrant : Stéphane JOBIC

Laboratoire : Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 rue de la Houssinière, 44400 Nantes

N° ED 366-160

Les travaux rassemblés dans cette thèse concernent l'analyse des structures électroniques de dichalcogénures de platine et de palladium, composés solides présentant pour certains des anomalies structurales. Une étude préalable à pression ambiante est réalisée sur la famille PtQ_2 ($Q = O, S, Se$ et Te). Les quatre composés adoptent un type CdI_2 polymère avec un rapport c/a très faible. A l'aide de calculs quantiques (méthodes DFT et EHTB), les phénomènes responsables sont identifiés. Un transfert électronique des anions chalcogénures vers le platine entraîne la diminution du paramètre c , tandis que des facteurs orbitaux et géométriques provoquent l'augmentation du paramètre a . Un accent particulier est mis sur l'étude de PtO_2 , seul oxyde lamellaire stable. Des calculs quantiques montrent que c'est le décompte électronique qui gouverne l'arrangement structural.

Le remplissage partiel des bandes $d(Pt)$ et $sp(Te)$ pour $PtTe_2$ pose la question de l'équilibre des charges réel dans les chalcogénures. Pour y répondre, l'outil haute pression a été utilisé dans les cas de $PtTe_2$, $PdTe_2$ et $PdSe_2$. Une analyse des distances, couplée avec des calculs DFT, montre que les formulations $Pt^{3+}(Te^{-1.5})_2$ et $Pd^{2+}(Te^{-1})_2$ semblent convenir à pression ambiante. Une très forte combinaison entre orbitales $p(Q)$ et $d(M)$ est constatée, empêchant l'établissement clair d'un équilibre des charges. Des expériences de synthèse et de caractérisation structurale par diffraction des rayons X mettent en évidence l'absence de transition de phase pour ces ditellures. Dans le cas de $PtTe_2$, l'application de pression ne conduit pas à un transfert de charges mais à un réarrangement électronique. Le composé $PdSe_2$ subit quant à lui une transition de phase vers le type pyrite par diminution des distances Pd-Se interfeuillet. Encore une fois, il n'y a pas de transfert électronique mais un réarrangement correspondant à une distorsion Jahn-Teller coopérative. L'influence de la température est ensuite étudiée et montre des réarrangements structuraux très importants dans le type pyrite.

Redox competition in dichalcogenides of platinum and palladium : Pressure influence on the electronic cloud distribution

This thesis deals with the analysis of the electronic structure of dichalcogenides of platinum and palladium, solid state compounds which adopt peculiar structural arrangements. A preliminary study at ambient pressure is realized on the PtQ_2 ($Q = O, S, Se, Te$) family which adopts the polymeric CdI_2 type structure with a low c/a ratio. Thanks to ab initio calculations, we are able to identify the factors responsible for this value. An electronic transfer from anionic to cationic bands leads to a decrease of the c parameter while orbital and geometric factors induce the increase of the a parameter. Then, PtO_2 , only stable lamellar oxide, was examined. We show that the electronic count is responsible for the structural arrangement.

The partial electronic transfer for $PtTe_2$ shows that the chalcogenides charge balance has to be redefined. The strong combination between p and d orbitals, evidenced by calculations, prevents us to determine a charge balance for $PtTe_2$ and $PdTe_2$ which can be written $Pt^{3+}(Te^{-1.5})_2$ and $Pd^{2+}(Te^{-1})_2$ at ambient pressure. In the case of $PtTe_2$, high pressure does not induce an electronic transfer but a rearrangement. The same phenomenon is observed for $PdSe_2$. This compound undergoes a phase transition from the PdS_2 - to the pyrite-type structure without electronic transfer but with a cooperative Jahn-Teller distortion. The influence of temperature was finally studied and shows strong structural rearrangements in the pyrite-type structure.

Mots-clés : Transition de phase, Haute pression, Diffraction des rayons X, Calculs quantiques ab initio, Thermodynamique

Discipline : Science des Matériaux

N° :

Sommaire

Introduction	3
--------------------	---

Chapitre 1 : La haute pression : outil de synthèse et de caractérisation

1. Les potentialités de la haute pression	10
1.1 Une meilleure connaissance de la Terre	10
1.2 Quelques applications dans le domaine de la biotechnologie	11
1.3 Un outil pour la synthèse de nouveaux matériaux	12
2. Génération de hautes pressions statiques et méthodes expérimentales	13
2.1 La cellule à enclumes diamant	13
2.2 Calibration et mesure de la pression in situ	14
2.3 Les milieux transmetteurs de pression	16
2.4 Les sources de rayonnement synchrotron	18
2.5 La diffraction X par dispersion d'énergie, descriptif de la ligne DW11 (LURE)	20
2.6 La diffraction X par dispersion angulaire, descriptif de la ligne ID30 (ESRF)	23
3. Caractérisation thermodynamique du comportement des solides sous haute pression	25
3.1 Description d'un état thermodynamique	25
3.2 Les potentiels thermodynamiques, grandeurs spécifiques aux solides. Méthode de calcul	26
3.3 Equations d'état	28
3.4 Stabilité, instabilité, métastabilité : critère de Gibbs-Duhem et flux d'entropie	32
4. Réponses électroniques et structurales des solides à l'application de hautes pressions	35
4.1 Les transitions de phase	35
4.1.1 Relation de Clapeyron : potentialité d'une transition de phase	35
4.1.2 Classification des transitions de phase	37
4.1.2.1 Les transitions du premier et second ordre	37
4.1.2.2 Les transitions displacives et reconstructives	38
4.1.3 Paramètre d'ordre et modèle de Landau	39
4.2 Autres transformations structurales induites par la pression	41
4.2.1 Les précurseurs de la transformation structurale	41
4.2.2 Décomposition chimique	42
4.2.3 Amorphisation sous haute pression	43
4.3 Les phénomènes électroniques induits par la pression, influence sur la liaison chimique	45
4.3.1 Les phénomènes électroniques intra-atomiques	45
4.3.1.1 Les changements de configurations électroniques	45
4.3.1.2 Les transitions électroniques entre orbitales de natures différentes	45
4.3.2 Les phénomènes électroniques interatomiques : transferts de charges	46
Références	47

Chapitre 2 : Etude structurale et électronique de dichalcogénures de métaux de transition MQ₂ à pression ambiante

1. Présentation des dichalcogénures de métaux de transition MQ ₂ (Q = S, Se, Te).....	54
1.1 Description structurale des disulfures MS ₂ et des séléniures MSe ₂ de métaux de transition	55
1.1.1 Description des composés MS ₂ et MSe ₂ lamellaires	55
1.1.2 Description des composés MS ₂ et MSe ₂ tridimensionnels	56
1.1.3 Origine électronique des préférences structurales des composés MS ₂ et MSe ₂	57
1.1.4 Originalités structurales dans le domaine 3D	60
1.2 Description structurale des ditellurures de métaux de transition : structure CdI ₂ polymère	61
2. Etude à pression ambiante de la famille PtQ ₂ (Q = O, S, Se, Te).....	64
2.1 Origine électronique et structurale de la faible valeur de c/a dans la famille PtQ ₂	65
2.1.1 Paramètres et résultats des calculs ab initio : évolution des propriétés électroniques en fonction de Q	65
2.1.2 Caractéristiques électroniques et structurales de la famille PtQ ₂	71
2.1.2.1 Mise en évidence du transfert de charges et implication sur le rapport c/a	71
2.1.2.2 Redescription structurale	74
2.1.2.3 Origine structurale de la valeur de c/a	75
2.1.2.4 Conclusion.....	77
2.2 Interactions orbitales et préférences structurales : cas de PtO ₂	77
2.2.1 Description structurale du type rutile	78
2.2.2 Paramètres des calculs	78
2.2.3 Description des interactions orbitales d(M) et p(O) dans PtO ₂ et TiO ₂	81
2.2.3 Différence de covalence des liaisons Pt-O et Ti-O dans PtO ₂ et TiO ₂ : implications sur la stabilisation en énergie des types structuraux	85
2.3 Conclusion.....	86
Références	87

Chapitre 3 Etude haute pression de PdTe₂, PtTe₂ et PdSe₂ : modification mécanique des liaisons et de la structure électronique

1. Etude de IrTe ₂ sous pression	93
1.1. Synthèse et caractérisation de nouvelles variétés allotropiques de IrTe ₂	93
1.2. Structures électroniques des variétés allotropiques de IrTe ₂	96
1.3. Conclusions	100
2. Tentative de renforcement des contacts Te-Te dans d'autres ditellurures par effet de pression : cas de PtTe ₂ et PdTe ₂	100
2.1. Mise en évidence de l'absence de transition structurale sous haute pression.....	101
2.2 Origine de l'absence de transition : discussion de l'équilibre des charges dans les MTe ₂ (M = Pd, Pt) dans les conditions ambiantes.....	104
2.3 Redistribution du nuage électronique sous pression et proposition de nouveaux équilibres des charges à l'ambiante et sous pression.....	111
2.3.1 Comportement de PdTe ₂ sous pression : analyse structurale et électronique.....	112

2.3.2 Comportement de PtTe ₂ sous pression : analyse structurale	120
2.3.3 Origine électronique de la différence de comportement des phases MTe ₂ (M = Ir, Pt, Pd) sous pression.....	123
2.4 Caractérisation thermodynamique.....	125
2.5 Conclusion.....	127
3. Comportement de PdSe ₂ sous pression.	128
3.1. Synthèse de PdSe ₂ et redétermination structurale dans les conditions ambiantes.....	128
3.2 Mise en évidence expérimentale et théorique de la transition de PdSe ₂ vers le type pyrite à température ambiante	131
3.3. Origine électronique de la préférence structurale de MSe ₂ (M = Ni, Se).....	139
3.4 Influence de la température sur la transition du type PdS ₂ vers le type pyrite	140
3.4.1 Détermination des variations structurales	140
3.4.2 Influence de la température sur l'ordre de la transition.....	142
3.4.3 Influence de la température sur la stabilité de PdSe ₂ dans les type PdS ₂ et pyrite	145
3.4.3.1 Stabilité relative du type PdS ₂ à 20°C et 300°C	145
3.4.3.2 Stabilité relative du type pyrite à 20°C et 300°C	148
4. Conclusion.....	151
Références	152

Conclusion.....	155
-----------------	-----

INTRODUCTION

Le nombre d'oxydation constitue pour le chimiste un concept très utile pour appréhender les équilibres oxydo-réducteurs qui existent entre espèces cationiques et anioniques au sein d'un matériau. De ces équilibres dépendront à la fois les structures cristallines et les structures électroniques du composé étudié et, par conséquent, leurs propriétés physico-chimiques. L'équilibre des charges choisi est le reflet du positionnement relatif en énergie des différents niveaux électroniques (anioniques et cationiques) et de leur remplissage. Il doit permettre d'entrevoir les différents transferts électroniques et les modifications structurales pouvant être induits sous l'effet de l'application d'une pression extérieure, menant ou non à la formation de variétés allotropiques. Pour aller au-delà de ces considérations, une étude de la liaison chimique plus approfondie est nécessaire, avec des calculs de structures électroniques au moyen de méthodes semi-empiriques (de type Hückel étendu) ou *ab initio* (basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT).

Il y a une dizaine d'années, la notion de nombre d'oxydation appliquée au solide minéral conduisait à des équilibres de charges formelles généralement entières. Ceci était notamment le cas pour les disulfures et diséléniures de métaux de transition. Plus récemment, il a été démontré que les tellurures de métaux de transition nécessitaient l'emploi fréquent de degrés d'oxydation fractionnaires sans lesquels il était difficile de rendre compte de leurs caractéristiques structurales et physico-chimiques. Ainsi, IrTe_2 présente-il, dans les conditions normales, une structure CdI_2 dite polymère avec des anions $\text{Te}^{-1.5}$. La différence de comportement provient d'un recouvrement en énergie des bandes *sp* du tellure et *d* du cation. Aussi, plutôt que d'avoir affaire à un équilibre des charges $\text{M}^{4+}\text{Q}^{2-}_2$ comme classiquement observé pour les disulfures et diséléniures lamellaires de métaux de transition, le recouvrement s'accompagne d'un transfert d'électrons de la bande Te^{2-} vers la bande *d* du métal. Ce concept de rétro-donation $\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{M}$ peut se généraliser pour de nombreuses phases tellurées binaires, ternaires ou quaternaires. Il induit un comportement métallique d'un grand nombre de ces matériaux, qui trouve son origine dans l'existence de trous au sommet de la bande *sp* anionique. Alors que dans les sulfures et séléniures ces trous se condensent pour donner lieu à la formation de paires $(\text{Q}_2)^{2-}$, ceux-ci s'avèrent thermodynamiquement plus stables dans les tellurures du fait d'une extension spatiale plus importante des orbitales *s* et *p* du tellure. Ce phénomène de transfert électronique partiel anions \rightarrow cations rend caduque l'approche classique basée sur des nombres d'oxydation entiers. Il est nécessaire d'introduire des modifications liées au transfert entre ions, ce qui conduit à des « nombres d'oxydation ajustés » (NOA) qui permettent de comprendre les caractéristiques du matériau, les propriétés

de transport en particulier. Il est intéressant de remarquer que le dépeuplement de la bande sp anionique s'accompagne d'un phénomène structural : des distances Te-Te beaucoup plus courtes que celles attribuées à de simples liaisons de van der Waals $\text{Te}^{2-} \dots \text{Te}^{2-}$ ($\sim 4 \text{ \AA}$) sont observées. Un transfert d'électrons du haut de la bande de valence des ions Te^{2-} a pour conséquence une moindre répulsion entre anions tellurures, et un dépeuplement des niveaux Te-Te les plus antiliants de la bande sp anionique, d'où un rapprochement des chalcogènes et l'éventuel établissement de liaisons plus fortes entre anions. L'existence de distances plus courtes, associées à un transfert électronique, a conduit à l'introduction du concept de phases à contacts anioniques courts liants transférants, auquel a été associé le qualificatif polymère. Par exemple, IrTe_2 se décrit à partir d'une structure CdI_2 classique où la lacune de van der Waals a disparu, compte tenu de l'établissement de liens covalents entre deux feuillets successifs. Nous assistons à un phénomène de polymérisation du sous réseau anionique : le matériau ne présente plus un caractère bidimensionnel. Pour s'en convaincre, il suffit de comparer le comportement mécanique de disulfures de métaux de transition tel que MoS_2 à celui de IrTe_2 . Alors qu'une simple pression du doigt induit la séparation des feuillets MoS_2 (d'où son utilisation comme lubrifiant pour les machines-outils), la cohésion entre feuillets dans IrTe_2 s'avère plus importante et nécessite des énergies plus conséquentes pour la mettre à mal. Au niveau des calculs des structures électroniques, de tels contacts transférants se traduisent par (i) une forte dispersion des bandes du tellure dans l'espace des \mathbf{k} (et notamment selon la direction d'empilement des feuillets MTe_2 dans le cas de ditellurures de métaux de transition à structure CdI_2 polymère) et (ii) des populations de recouvrement électroniques Te-Te positives et relativement importantes.

Eu égard à l'aptitude du tellure à polymériser dans les tellurures inorganiques, et à induire de ce fait des trous au sommet de la bande sp anionique, la pression apparaît comme un outil de choix pour l'élaboration de nouvelles formes allotropiques MTe_2 . Sous pression le lien chimique Te-Te ne peut que s'affirmer et la dispersion des bandes associées aux liaisons inter-chalcogènes ne peut que s'accroître. Par conséquent, il en résultera une augmentation de la concentration en trous au sommet de la bande sp anionique conduisant, pour des concentrations seuils, à des modifications structurales corrélées à des rééquilibrages de charges autour du cation et de l'anion. Les potentialités des techniques haute pression (généralement insuffisamment utilisées dans la communauté de chimie du solide) pour la stabilisation de nouvelles variétés allotropiques de dichalcogénures de métaux de transition nous ont conduit à considérer cette nouvelle thématique. Les études haute pression menées sur IrTe_2 ont parfaitement illustré la possibilité d'obtenir des réarrangements structuraux sous

pression et nous ont amené à explorer d'autres ditellures ainsi que d'autres matériaux à sous-réseaux anioniques p étendus. Notre choix s'est porté sur des chalcogénures de palladium et de platine.

D'un point de vue global, la présente thèse vise à coupler les calculs de structure électronique avec les résultats expérimentaux pour comprendre les propriétés structurales et thermodynamiques des matériaux. L'utilisation des calculs *ab initio* s'est effectuée au travers d'optimisations de géométrie et de calculs d'énergie totale pour discuter de la stabilité relative de différentes variétés structurales. L'intérêt principal de l'étude théorique réside ensuite dans l'analyse des densités d'états et des dispersions de bandes afin de permettre une interprétation des propriétés structurales du matériau à la fois à pression ambiante et sous haute pression. Dans un premier chapitre, nous présenterons l'intérêt de la haute pression en tant qu'outil de synthèse et de caractérisation structurale et thermodynamique. La haute pression est en effet très largement utilisée dans des domaines scientifiques variés. Nous nous sommes bien sûr limités à décrire ses applications dans le domaine de la chimie du solide. Après avoir brièvement décrit les dispositifs expérimentaux utilisés lors de nos expériences, nous mettons en évidence les possibilités de caractérisations thermodynamiques, structurales et électroniques fournies par le comportement d'un solide soumis à de très hautes pressions. Dans le second chapitre, les grandes tendances structurales des dichalcogénures de métaux de transition sont résumées en fonction de la position du métal dans le tableau périodique. Plusieurs composés originaux sont ainsi mis en évidence. Parmi ceux-ci, nous nous sommes particulièrement focalisés sur la famille PtQ_2 ($Q = O, S, Se, Te$). L'étude des composés PtQ_2 dans les conditions ambiantes, préliminaire à une étude haute pression, nous est apparue nécessaire pour comprendre les propriétés électroniques et structurales de ces matériaux. Elle nous permettra par la suite d'interpréter leur comportement dans des conditions de pression différentes. Les résultats des expériences haute pression sont décrits dans le dernier chapitre. Nous y présentons les comportements de $PtTe_2$, $PdTe_2$ et $PdSe_2$. Nous chercherons à comprendre la réponse structurale fournie par le matériau quand il est soumis à de fortes contraintes mécaniques. Nous examinons finalement leurs structures électroniques pour mieux comprendre les réarrangements, structuraux et électroniques, ayant éventuellement lieu au sein des matériaux.

Chapitre 1

La haute pression : outil de synthèse et de caractérisation

1. Les potentialités de la haute pression	10
1.1 Une meilleure connaissance de la Terre	10
1.2 Quelques applications dans le domaine de la biotechnologie.....	11
1.3 Un outil pour la synthèse de nouveaux matériaux	12
2. Génération de hautes pressions statiques et méthodes expérimentales	13
2.1 La cellule à enclumes diamant.....	13
2.2 Calibration et mesure de la pression in situ	14
2.3 Les milieux transmetteurs de pression	16
2.4 Les sources de rayonnement synchrotron	18
2.5 La diffraction X par dispersion d'énergie, descriptif de la ligne DW11 (LURE).....	20
2.6 La diffraction X par dispersion angulaire, descriptif de la ligne ID30 (ESRF)	23
3. Caractérisation thermodynamique du comportement des solides sous haute pression	25
3.1 Description d'un état thermodynamique.....	25
3.2 Les potentiels thermodynamiques, grandeurs spécifiques aux solides. Méthode de calcul.....	26
3.3 Equations d'état	28
3.4 Stabilité, instabilité, métastabilité : critère de Gibbs-Duhem et flux d'entropie.....	32
4. Réponses électroniques et structurales des solides à l'application de hautes pressions	35
4.1 Les transitions de phase	35
4.1.1 Relation de Clapeyron : potentialité d'une transition de phase.....	35
4.1.2 Classification des transitions de phase.....	37
4.1.2.1 Les transitions du premier et second ordre	37
4.1.2.2 Les transitions displacives et reconstructives	38
4.1.3 Paramètre d'ordre et modèle de Landau	39
4.2 Autres transformations structurales induites par la pression.....	41
4.2.1 Les précurseurs de la transformation structurale	41
4.2.2 Décomposition chimique	42
4.2.3 Amorphisation sous haute pression.....	43
4.3 Les phénomènes électroniques induits par la pression, influence sur la liaison chimique	45
4.3.1 Les phénomènes électroniques intra-atomiques.....	45
4.3.1.1 Les changements de configurations électroniques.....	45
4.3.1.2 Les transitions électroniques entre orbitales de natures différentes	45
4.3.2 Les phénomènes électroniques interatomiques : transferts de charges	46
Références	47

La haute pression est un outil de choix pour la caractérisation physico-chimique (et notamment l'obtention d'équations d'état) de solides inorganiques et pour l'étude des propriétés physiques spécifiques (ondes de densité de charge, degré d'oxydation, etc). Une application toute aussi importante concerne l'utilisation de la haute pression pour la genèse de nouveaux matériaux en favorisant l'apparition de nouvelles variétés allotropiques ou en exacerbant la réactivité de précurseurs conduisant à de nouvelles formulations non accessibles dans les conditions normales de pression et température. La pression est aujourd'hui un paramètre physique facilement applicable sur de petits volumes (de l'ordre de $\sim 1 \text{ mm}^3$). Les changements induits dans les propriétés spécifiques d'un matériau peuvent être suivis in situ grâce à l'utilisation de méthodes expérimentales adéquates. Citons, entre autres, la diffraction des rayons X¹ et des neutrons, les spectroscopies d'absorption et d'émission des rayons X (XAS), les spectroscopies infra-rouge, Raman et Brillouin, les mesures de conductivité... De telles techniques, nécessitant en général un haut flux d'énergie eu égard aux faibles quantités étudiées (quelques microgrammes seulement), à l'absorption forte de certains matériaux, aux conditions extrêmes de pression et température sont habituellement disponibles dans les centres équipés d'une source synchrotron.

Après avoir décrit les potentialités de la haute pression, le rayonnement synchrotron et les techniques de diffraction X sous pression, nous aborderons les différents facteurs qui régissent les changements subis par un matériau lors d'une variation de pression. Le comportement du matériau peut alors être décrit (et prédit) grâce à la thermodynamique : la compressibilité peut être calculée, les variations de volume évaluées grâce aux équations d'état... Toutes ces grandeurs permettent une meilleure connaissance des propriétés thermodynamiques des solides et de leurs réponses dans des conditions de pression et de température non ambiantes. Mais la pression peut induire des transformations plus importantes. Les transitions de phase en sont un exemple, conduisant à la formation de nouvelles variétés allotropiques. Parmi les autres types de transformations, on peut citer l'amorphisation et la décomposition chimique. Tous ces phénomènes trouvent leur origine dans des considérations thermodynamiques et électroniques.

1. Les potentialités de la haute pression

De très nombreuses techniques de caractérisation sous haute pression ont été développées. Chacune de ces méthodes apporte des informations sur la structure et sur certaines propriétés physico-chimiques des matériaux. Ces informations sont utilisées dans de domaines scientifiques extrêmement variés. L'influence de la haute pression sur la cinétique des réactions, les changements d'état ou de phases cristallines, les propriétés physico-chimiques des gaz, liquides et solides, a en effet été largement étudiée dans des laboratoires de recherche aux thématiques très diversifiées. En sciences de la Terre, les techniques des multi-enclumes et des cellules à enclumes diamant ont amené des progrès considérables dans la connaissance de la Terre profonde : changements de phase, contraintes des profils de température et de densité, équations d'état, chimie du manteau et du noyau. Cette technologie des hautes pressions trouve un domaine supplémentaire d'application dans les bio-sciences (biologie, biochimie, pharmacologie...). Le secteur industriel utilise également cet outil pour la mise en forme et la synthèse de nouveaux matériaux. Les industries agro-alimentaires, pharmaceutiques et médicales sont les plus intéressées par l'utilisation des techniques hautes pressions.ⁱ Pour chacune de ces disciplines, la haute pression est à la fois un outil de caractérisation des phases et/ou un outil de synthèse de nouveaux matériaux. Différentes applications illustrant chacune de ces thématiques seront exposées brièvement dans les paragraphes suivants afin d'illustrer les potentialités de la haute pression.

1.1 Une meilleure connaissance de la Terre

Dans le domaine de la géologie, la technologie des hautes pressions est un outil indispensable pour déterminer les diagrammes de phase et établir un modèle minéralogique. Comme il est impossible d'obtenir des échantillons au delà de quelques dizaines de kilomètres de profondeur (le forage le plus profond ayant été réalisé à 11 km), la seule solution consiste à faire une exploration expérimentale des transformations de phase à hautes pression et température des minéraux existant dans le haut du manteau supérieur et de supposer que les minéraux constitutifs du manteau profond sont les phases haute pression des minéraux du manteau superficiel. Il faut donc être capable de porter les minéraux jusqu'à

ⁱ Le terme « hautes pressions » désigne des pressions dans des gammes très variées. Nous l'utiliserons par la suite pour désigner des pressions de plusieurs Giga Pascals.

quelques centaines de Giga Pascals (GPa), d'identifier les nouvelles phases trouvées et de déterminer leur domaine de stabilité. Les structures de type olivine ont été très largement étudiées. Celles-ci finissent par adopter la structure spinelle à haute pression. Le spinelle $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ est 10% plus dense que la structure olivine. Les mesures haute pression ont permis d'établir le diagramme de phase de ces composés. Vers 24 GPa, le spinelle n'est plus stable et se décompose en $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ et en pérovskite. Des études similaires ont été menées sur la famille des pyroxènes. Ces composés soumis à des hautes pressions aboutissent également à la pérovskite, qui est donc probablement le minéral le plus important sur Terre.

1.2 Quelques applications dans le domaine de la biotechnologie

Même si la gamme de pressions n'est pas celle des Giga Pascals, il est intéressant de constater que de nombreuses recherches sont menées sur le vivant. C'est dans l'agroalimentaire que les avancées biotechnologiques les plus notables ont été réalisées. Des produits traités par les hautes pressions sont déjà présents sur les marchés français, japonais et américain. Ces travaux ont fait l'objet de nombreuses publications.^{2,3,4,5}

Les recherches dans les domaines de la médecine et de la pharmacie sont également nombreuses. Citons par exemple le rôle des hautes pressions (quelques centaines de MPa, assez loin du domaine utilisé en chimie du solide) dans la préparation des vaccins. Des expériences réalisées sur le virus IBVD (virus induisant chez le poulet une forte dépression immunitaire entraînant la mort) montre que, soumis pendant 2h à 230 MPa, il est inactivé. Ce résultat a été corroboré par des mesures de fluorescence et de diffusion de la lumière.⁶ Des expériences immunologiques ont également été entreprises montrant que les poulets traités par différentes doses d'IBVD inactivés sous haute pression étaient vivants à la différence des poulets témoins. En dehors des vaccins, d'autres applications sont possibles comme la stérilisation par la pression de composés thérapeutiques sensibles à la température, d'instruments chirurgicaux ou de biomatériaux.⁷ Une autre application envisageable concerne le stockage à des températures inférieures à 0°C de cellules animales, tissus, organes en milieu non congelé pour des pressions de 200 MPa.⁸

1.3 Un outil pour la synthèse de nouveaux matériaux

Parmi la multitude de nouveaux matériaux synthétisés grâce à la haute pression,⁹ les matériaux à base d'éléments légers constituent un sous-ensemble important car la faible taille des éléments constitutifs conduit à des distances interatomiques courtes induisant de nombreuses propriétés physico-chimiques intéressantes, en particulier la dureté. Le premier matériau préparé à haute pression à partir d'éléments légers fut le diamant. Cette synthèse initiée par la société ASEA¹⁰ en Suède fut ensuite maîtrisée par General Electric¹¹ aux Etats-Unis. Depuis 1955, la synthèse du diamant a pris une dimension industrielle importante du fait de ses applications dans divers secteurs d'activité industrielle.^{12,13} D'autres matériaux ont été synthétisés de la même façon. Le nitrure de bore cubique en est un exemple. Le bore et l'azote entourant le carbone dans le tableau périodique, la variété haute pression du type blende¹⁴ présente des propriétés voisines de celles du diamant.

Des conditions plus douces mais toujours à haute pression ont également permis de synthétiser des matériaux à base d'éléments légers : il s'agit de la synthèse solvothermale. Une réaction solvothermale peut être définie comme une réaction chimique en présence d'un solvant, la température utilisée étant supérieure à celle d'ébullition du solvant. La réaction entre deux phases solides et une phase liquide (soit à l'état subcritique soit à l'état supercritique) conduit à un accroissement de la réactivité à l'interface du fait notamment des modifications des propriétés physico-chimiques du solvant. Parmi les nouveaux matériaux obtenus, on peut citer C_3N_4 . La principale difficulté rencontrée lors de la synthèse était alors la stabilité de la molécule N_2 . En se plaçant à 2,5 GPa et 800°C, la forme graphitique¹⁵ a pu être obtenue. Il apparaît donc que les réactions solvothermales associées à de hautes pressions augmentent notablement la réactivité et permettent la synthèse de matériaux difficilement synthétisables par des techniques haute pression conventionnelles.

A travers les différents exemples et applications décrits ci-dessus, la pression apparaît comme un outil pluridisciplinaire essentiel dans la connaissance du monde vivant et des matériaux. C'est le domaine des matériaux inorganiques, et en particulier l'étude des dichalcogénures de métaux de transition, que nous avons exploré dans notre travail de thèse en utilisant la pression. Les effets de cette variable thermodynamique sur des matériaux solides ont été étudiés grâce à la diffraction des rayons X en cellule à enclumes diamant, technique que nous allons maintenant décrire.

2. Génération de hautes pressions statiques et méthodes expérimentales

A ce jour, l'effet de la haute pression sur le comportement d'un matériau solide inorganique a été beaucoup moins étudié que celui de la température pour des difficultés de d'ordre technique impliquant des coûts de mise en œuvre élevés. La science des hautes pressions s'est d'abord développée au travers des travaux de Bridgman^{16,17} qui a mis en place le premier dispositif haute pression performant (invention du joint non soutenu, d'un étalon de pression et du piston cylindrique) pouvant appliquer quelques dizaines de Giga Pascals. L'application de pressions, dites statiques (en comparaison des pressions dynamiques obtenues par ondes de choc) encore plus grandes a été possible par le développement de la cellule à enclumes diamant, créée au début des années 1950. Technique restée un moment confidentielle parce que souffrant d'un manque de précision sur la valeur des pressions appliquées entre les diamants, elle ne se développe qu'à partir de 1971. C'est en effet à partir de cette date que la détermination de la pression interne via la mesure de la fluorescence du rubis est utilisée. L'insertion d'une lame métallique (ou joint) entre les deux diamants constitue également une avancée essentielle. Mais les progrès les plus importants sont dus à Mao et Bell qui améliorent la cellule elle-même et la géométrie des diamants. Les pressions maximales atteintes passent alors de quelques dizaines à quelques centaines de Giga Pascals. L'utilisation du rayonnement synchrotron dans les expériences de diffraction des rayons X sous haute pression marque un autre tournant décisif à la fin des années 70 : la qualité des données et les temps d'acquisition s'en trouvent améliorés grâce au flux plus important de ce rayonnement. L'ensemble des dispositifs que nous avons utilisés est décrit ci-après.

2.1 La cellule à enclumes diamant

Comme nous l'avons déjà mentionné, la cellule à enclumes diamant est le dispositif adéquat pour obtenir des hautes pressions. Elle est constituée de deux brillants dont la pointe est tronquée. Entre les deux culasses des diamants, on place une feuille métallique (dans notre cas en rhénium ou en inox) pré-indentée et percée d'un trou (entre 100 et 200 μm) constituant le volume expérimental. Ce joint évite le contact direct entre les diamants et empêche les pertes en liquides ou solides. Dans ce volume, on place l'échantillon sous forme de poudre, le

milieu transmetteur de pression (qui assure l'hydrostaticitéⁱⁱ) et des grains de rubis ou de borate pour mesurer la pression in-situ par fluorescence (Figure 1a).

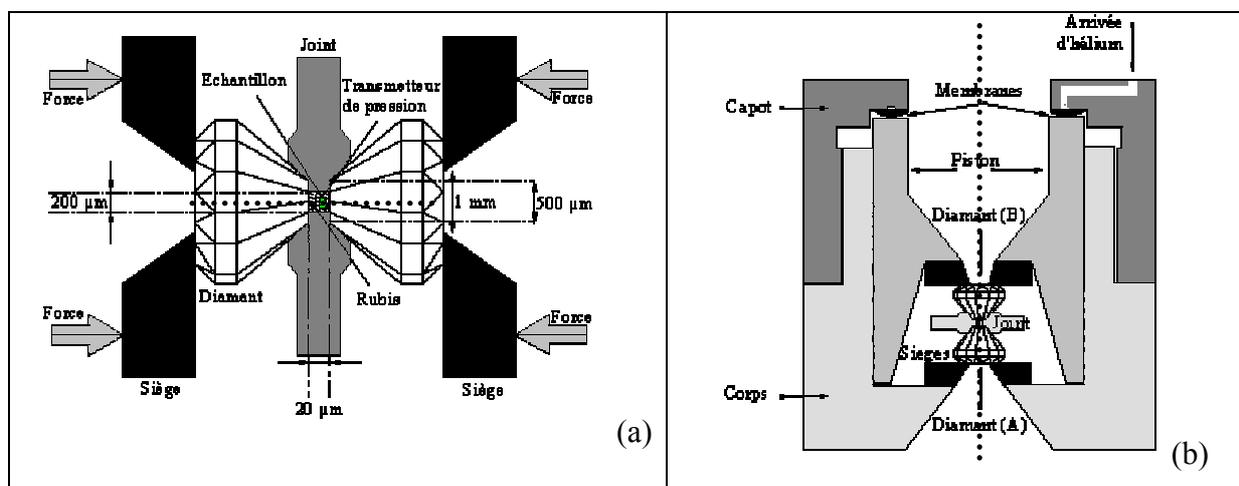


Figure 1 : Cellule à enclume diamant à membranes. (a) Cœur de la cellule. (b) Vue de la cellule entière (les traits en pointillés désignent l'axe optique du dispositif).

Dans nos expériences de diffraction X, nous avons utilisé une cellule à enclumes diamant à membrane développée par Letoullec et al.¹⁸ Dans ces cellules très performantes (puisque pouvant atteindre jusqu'à 130 GPa), la force est transmise aux diamants par de l'hélium comprimé qui déforme une membrane. Cette dernière transmet la force aux pistons et aux diamants et permet de faire varier la pression de manière très fine. Outre une répartition homogène de la force appliquée sur le piston, cette technique permet un très bon contrôle de la pression exercée sur l'échantillon. Les sièges qui supportent les diamants sont en carbure de tungstène. Ils sont percés pour assurer un accès optique (passage du rayonnement X, mesure de la fluorescence de l'étalon pour la pression). Le siège supérieur est solidaire du piston, tandis que le siège inférieur est fixe (Figure 1b).

2.2 Calibration et mesure de la pression in situ

L'utilisation d'un composé luminescent reste à ce jour le moyen le plus répandu pour la mesure de la pression lors des expériences réalisées en cellule à enclumes diamant. Dans nos expériences, des grains de rubis (pour les expériences à température ambiante) ou de borates de terres rares (pour les expériences à haute température) sont mélangés à

ⁱⁱ L'hydrostaticité de la pression sur l'échantillon correspond à une même valeur de pression en tout point de l'échantillon.

l'échantillon. Deux à trois grains de $1000 \mu\text{m}^3$ sont nécessaires pour obtenir un signal de fluorescence suffisamment intense pour la mesure de la pression dans la cavité expérimentale.

Les rubis utilisés sont des cristaux de corindon Al_2O_3 dopés par 0,5% de chrome (III). Rappelons que la couleur rouge du rubis est due à des transitions entre niveaux d'énergie électronique. Lors de l'excitation par de la lumière verte ou violette, l'ion Cr^{3+} quitte l'état fondamental et est promu dans les états excités, respectivement $^4\text{T}_2$ ou $^4\text{T}_1$. Il se désexcite alors en deux étapes. La première, non radiative, le conduit aux niveaux ^2E ou $^2\text{T}_1$: une partie non négligeable de l'énergie absorbée est convertie en vibrations du réseau. La seconde étape est radiative et correspond à la désexcitation des niveaux ^2E ou $^2\text{T}_1$ vers le niveau fondamental $^4\text{A}_2$.¹⁹ Cette désexcitation donne lieu à un doublet de fluorescence situé dans le rouge.

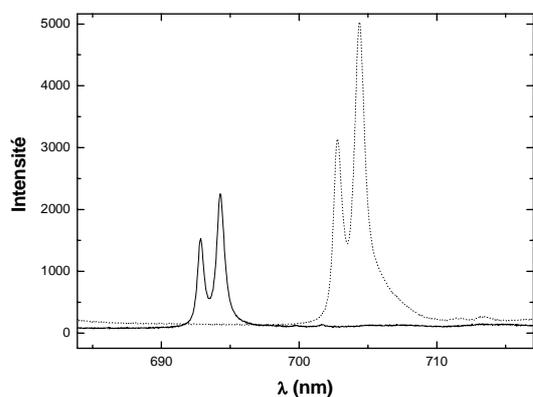


Figure 2 : Spectres de fluorescence du rubis à l'ambiance (trait plein) et à 30 GPa (trait pointillé).

Lorsque le rubis est comprimé, le champ cristallin est modifié et l'écart entre les niveaux change, d'où le décalage $\Delta\lambda$ entre les raies de fluorescence (Figure 2). Ce décalage a pu être calibré jusqu'à des pressions très élevées. Un étalonnage²⁰ jusqu'à 50 GPa donne la relation : $P(\text{GPa}) = 380,8 \{ [1 + (\Delta\lambda/\lambda_0)]^5 - 1 \}$ avec $\lambda_0 = 694,2 \text{ nm}$.

Le rubis n'est cependant pas l'unique composé fluorescent et de nombreux autres composés sont utilisés tels que SrB_4O_7 ou des matlockites MFCl (M = métal de transition) dopés au samarium.^{21,22,23} Pour les expériences hautes températures, nous avons utilisé des grains de borate $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$,²⁴ le borate ayant l'avantage par rapport au rubis d'être très peu sensible à la température. Les ions Sm^{2+} sont prisonniers d'une matrice très compressible (la compressibilité venant du caractère lamellaire de ces composés), à l'origine d'un déplacement des raies de fluorescence trois fois plus sensible que celui de la raie de fluorescence du rubis, augmentant ainsi la sensibilité de la mesure et donc la précision de la calibration.

En pratique, un banc de mesure est installé près de la ligne de diffraction. Dans le cas de la ligne DW11 au LURE, la fluorescence du rubis est excitée par la raie bleu-vert d'un laser argon 500 mW ($\lambda = 5140 \text{ nm}$). Après élimination du rayonnement laser grâce à un filtre, le rayonnement de fluorescence est analysé par un spectrographe à réseau. Pour chaque

longueur d'onde, le nombre de photons est amplifié par un photomultiplicateur. Le spectre est alors tracé, ce qui permet une exploitation en utilisant la relation ci-dessus. Sur la ligne ID30 à l'ESRF, le même type d'appareillage est utilisé.

Un autre moyen de mesurer la pression est l'utilisation de LiF dans la cavité expérimentale (méthode utilisée à haute température). L'équation d'état en fonction de la pression p et de la température T ^{25,26,27} est :

$$p = \frac{1}{R^2} [3B(1 - R) \exp(C(1 - R))] + AB(T - 294)$$

avec $R = E_0/E$ (relié à la position du pic par la relation de Bragg), $B = 700$ kBar, $BP = 5$, $C = 1,5/BP$, $A = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Connaissant la position du pic de diffraction et la température, on peut en déduire la pression in situ. En plus de permettre la mesure de p , LiF a l'avantage de pouvoir être utilisé comme milieu transmetteur de pression car c'est un solide relativement mou.

2.3 Les milieux transmetteurs de pression

Afin d'assurer l'hydrostaticité dans la cellule, différents milieux transmetteurs de pression²⁸ peuvent être utilisés. Nous venons par exemple de citer LiF. Solide, liquide ou gazeux, le milieu transmetteur de pression doit être choisi en fonction de la gamme de pression et de température à explorer. En plus de ses qualités hydrostatiques, il devra être chimiquement inerte vis-à-vis de l'échantillon et transparent pour les mesures optiques. Les plus hydrostatiques de tous les milieux sont les gaz nobles et les gaz inertes. Ils se caractérisent par une très faible réactivité chimique, ce qui les place parmi les milieux les plus favorables avec d'autres gaz, dont par exemple N_2 . De façon générale, un milieu transmetteur de pression assure son rôle de façon satisfaisante dans des gammes de pression et de température avant solidification. Dans le tableau ci-après nous avons regroupé les milieux utilisés lors de nos expériences.

Tableau 1 : Conditions d'utilisation de certains milieux transmetteurs de pression.²⁹

	état	température	limite d'hydrostaticité
--	------	-------------	-------------------------

LiF	solide	non ambiante	faible hydrostaticité
éthanol/méthanol/eau	liquide	ambiante	10 GPa
huile silicone	liquide	ambiante	≈ 15GPa (dépend de la viscosité)
diazote	gazeux	ambiante	25 GPa

Au-dessus de la limite d'hydrostaticité, les conditions deviennent quasi-hydrostatiques ou non-hydrostatiques. Des contraintes déviatoriques apparaissent, elles correspondent à la répartition des contraintes sur l'échantillon résultant de la résistance à la compression et du coefficient de cisaillement du milieu transmetteur devenu solide.³⁰ L'échantillon n'est alors plus homogène. Du choix du matériau transmetteur de pression va bien sûr dépendre la qualité des résultats collectés à une pression donnée. L'exemple ci-dessous montre l'influence de ces paramètres sur la qualité du diagramme de diffraction de IrSe₂ à température ambiante (Figure 3) : le profil des raies est plus large en utilisant l'huile silicone que le diazote.

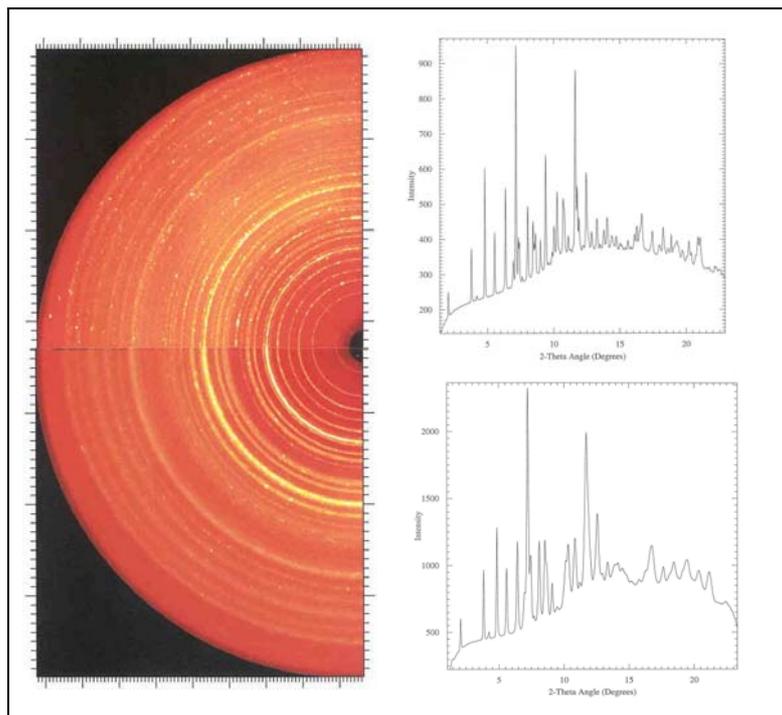


Figure 3 : Plaque image et diagrammes de diffraction obtenus par intégration de la plaque image. Le diazote est le milieu transmetteur utilisé pour l'expérience présentée dans la partie haute, l'huile silicone dans la partie basse.

Le plus connu des milieux transmetteurs de pression est le mélange alcool/eau³¹ qui reste visqueux jusqu'à 10 GPa mais se solidifie ensuite en un verre très dur qui peut présenter des gradients de pression de 3 GPa ou plus sur 100 μm à une pression moyenne de 40 GPa.

Au dessus de 15 GPa, l'huile silicone est préférable. Elle est liquide jusqu'à 5,5 GPa. Le solide qui se forme au-delà est relativement mou jusqu'à 10 GPa. Pour des pressions supérieures, la viscosité augmente graduellement : la perte d'hydrostaticité s'effectue sans changement brusque. Les principaux avantages de l'huile silicone résident dans sa facilité d'utilisation (chargement de la cellule à l'ambiante), sa faible réactivité chimique et sa solidification vers une phase vitreuse (absence de pic de diffraction). Le diazote est bien plus hydrostatique. Son utilisation n'est cependant pas généralisée en raison de la difficulté du chargement cryogénique.ⁱⁱⁱ

2.4 Les sources de rayonnement synchrotron

Les expériences de diffraction X à haute pression en cellule à enclumes diamant nécessitent un flux de photons très intense entre 10 et 100 keV en raison de la forte absorption des diamants et de la taille réduite de l'échantillon. La source de rayons X qui réunit toutes ces qualités est le rayonnement synchrotron.

Nous avons utilisé les anneaux de stockage de l'ESRF à Grenoble et DCI du LURE à Orsay. La brillance (flux de photons par unité de temps, de bande passante et d'angle solide) de ces deux sources synchrotron (wiggler pour DCI et onduleurs pour ESRF) est représentée sur la Figure 4 et comparée à d'autres sources que l'on peut retrouver en laboratoire. Des mesures analogues peuvent être effectuées en laboratoire avec des anodes tournantes utilisant les raies K du cuivre, du molybdène... Cependant ce dispositif requiert des temps de pose très longs (de l'ordre de quelques jours) pour des résultats similaires obtenus en quelques minutes avec un rayonnement synchrotron. Il était donc très utile pour nous d'utiliser le rayonnement synchrotron. Il est produit par des particules chargées et relativistes (dans notre cas, à l'ESRF comme au LURE, il s'agit d'un faisceau d'électrons).

ⁱⁱⁱ Les milieux gazeux sont alors chargés dans la cellule par condensation du gaz à la température de l'azote liquide.

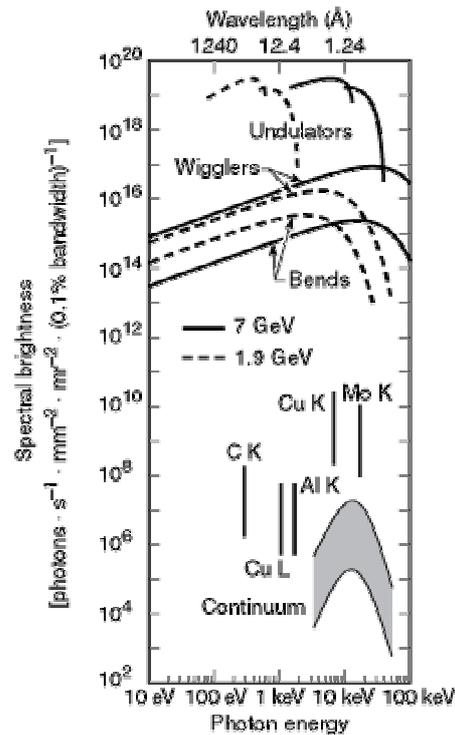


Figure 4 : Brillance de différentes sources de rayonnement.³²

En plus de la présence éventuelle d'un booster, la source est composée d'un accélérateur linéaire de particules chargées et d'un anneau de stockage de ces particules. Dans les anneaux de stockage, la trajectoire des particules chargées est fermée grâce à des aimants de courbure les soumettant à des forces centripètes. Chaque variation d'accélération ainsi obtenue donne lieu au rayonnement synchrotron (Figure 5).



Figure 5 : Schéma d'un anneau de stockage. En bleu est représenté le faisceau d'électrons et en jaune, le rayonnement produit par courbure de leurs trajectoires par des wigglers ou des onduleurs (en rouge).³³ Les lignes de lumière sont situées après un élément de courbure. Elles sont constituées d'une cabine d'optique, suivie par la cabine d'expérience.

Les éléments magnétiques d'insertion, placés sur les parties droites de l'anneau, sont également sources du rayonnement synchrotron. Ils sont formés de deux mâchoires faites d'une succession d'aimants qui obligent les électrons à suivre une trajectoire sinusoïdale. A chaque ondulation, l'électron subit une accélération et émet de la lumière. La lumière émise dépend du type d'élément : onduleur ou wiggler^{iv} (Figure 6).

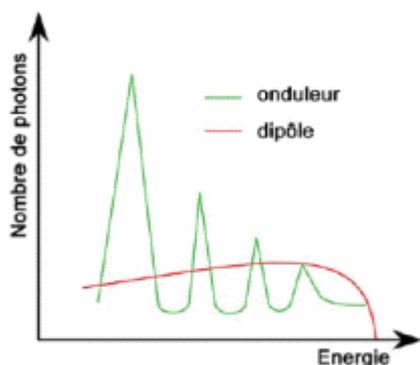


Figure 6 : Comparaison schématique de la brillance du rayonnement obtenu par un wiggler et par un onduleur.

Dans le wiggler, les trains d'impulsion s'ajoutent de façon cohérente : le spectre obtenu est continu. Ce dispositif permet de déplacer la courbe de brillance en fonction de l'énergie vers des énergies plus hautes. Il a été utilisé sur la station de diffraction en dispersion d'énergie. L'onduleur permet l'obtention de spectres de raies. On perd en largeur de bande mais la brillance est multipliée par N^2 (N : nombre d'aimants de l'élément).

Contrairement à la lumière visible ou à un faisceau de particules chargées, les rayons X sont plus difficiles à canaliser et à orienter. Il n'est pas possible d'employer des systèmes analogues aux lentilles utilisées en optique ou aux électro-aimants. Cependant il est possible de provoquer la réflexion du faisceau sur un miroir (si le faisceau se présente en incidence rasante) ou de provoquer la diffraction du faisceau par un cristal. On peut également utiliser des miroirs multicouches ou éventuellement des lentilles de Bragg-Fresnel.

2.5 La diffraction X par dispersion d'énergie, descriptif de la ligne DW11 (LURE)

La dispersion en énergie est une méthode à angle de diffraction θ fixe (différent et ajusté pour chaque expérience) mais à longueur d'onde incidente variable. La loi de Bragg peut alors s'écrire : $E d \sin \theta = hc/2 = 6,199 \text{ (keV.Å)}$, où E est l'énergie (keV) et d la distance interréticulaire (Å). Dans ce dispositif, on mesure l'intensité en fonction de l'énergie. Il est donc nécessaire de travailler avec un faisceau X polychromatique. Le rayonnement produit

^{iv} D'un point de vue technologique, les wigglers et onduleurs sont tous deux composés d'aimants permanents et de pôles en fer doux, ou d'aimants électromagnétiques parfois supraconducteurs. Ces structures magnétiques périodiques (c'est-à-dire qui se répètent à intervalle régulier) ou non nécessairement périodiques pour le wiggler font osciller la trajectoire des électrons. On fait varier l'amplitude des oscillations en changeant le champ magnétique dans les aimants.

par le wiggler est ici adéquat puisque nous avons besoin d'un spectre continu pour assurer le balayage en énergie. Sur l'anneau DCI, il existait un wiggler à cinq pôles.

La station de diffraction utilisée au LURE sur la ligne DW11³⁴ est représentée sur la Figure 7.

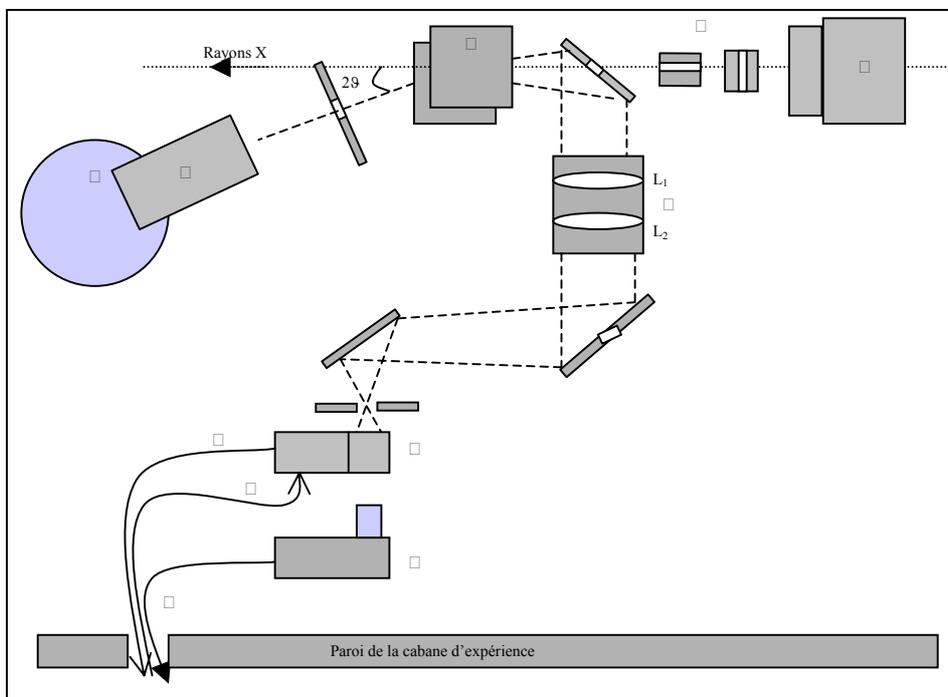


Figure 7 : Dispositif expérimental de la station DW11 du Lure : (1) et (2) fentes, (3) cellule, (4) détecteur au germanium, (5) réfrigérant (dewar N₂ liquide), (6) lentilles achromatiques, (7) pinhole (plaque métallique percée d'un trou de faible diamètre), (8) sortie fluorescence du rubis, (9) entrée optique pour le laser Ar, (10) caméra, (11) vers le moniteur.

Le faisceau blanc est collimaté par deux séries de fentes en carbure de tungstène (2) d'une largeur de 50 μm et placées à angle droit. Le porte-cellule (3) est constitué par un système motorisé en translation et en rotation qui permet l'optimisation de l'alignement de la cellule avec le faisceau. Un banc tournant, sur lequel est disposé un système de fentes de sortie verticales et un détecteur, permet de définir l'angle θ . Le détecteur utilisé au LURE est un détecteur au Germanium (4). Il est utilisé dans une gamme d'énergie de ~ 10 keV à ~ 100 keV et il a une résolution allant de 145 eV à 335 eV pour respectivement des énergies de 5,9 keV et 59,5 keV. Son principe de fonctionnement repose sur l'effet photoélectrique. Le nombre de paires électrons-trous est proportionnel à l'énergie des photons incidents. Le nombre de photoélectrons est mesuré par application d'un champ électrique. L'impulsion électrique ainsi créée est amplifiée. Ce type de détecteur présente un inconvénient majeur : les raies d'échappement dues à la fluorescence des atomes de germanium du détecteur.

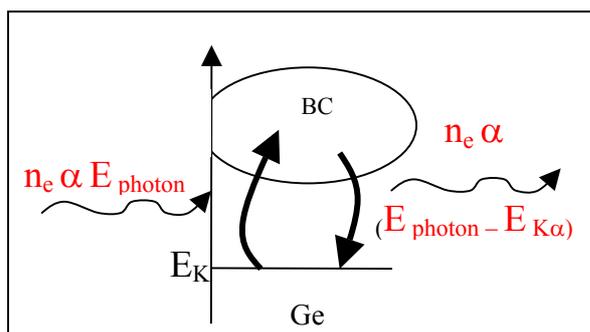


Figure 8 : Schéma de la génération d'un pic d'échappement : n_e est le nombre de paires électrons-trous générées, E_{photon} est l'énergie du photon incident et $E_{K\alpha} = 9,9 \text{ keV}$ celle de la raie K_{α} de Ge.

En plus de générer un pic de diffraction ou de fluorescence caractéristique du matériau, les photons, d'énergie E_{photon} supérieure à $E_K = 11,1 \text{ keV}$ (seuil K de Ge), provoquent la promotion des électrons de cœur 1s du germanium vers la bande de conduction (BC). La désexcitation radiative qui s'en suit donne lieu à des raies, dites d'échappement, dont l'intensité est proportionnelle à celle du pic situé à E_{photon} .

Elles sont visibles uniquement pour des raies de diffraction ou de fluorescence très intenses et sont facilement repérables à une énergie $E_{\text{photon}} - E_{K\alpha}$ ($E_{K\alpha} = 9,9 \text{ keV}$), où E_{photon} est l'énergie d'une raie de diffraction ou de fluorescence (Figure 8). Les raies à l'énergie $E_{\text{photon}} - E_{K\beta}$ sont beaucoup moins intenses. Par ailleurs, si un flux de photons trop intense arrive sur le détecteur, celui-ci analyse plusieurs photons en même temps (phénomène d'empilement). Par exemple, si deux photons d'une raie intense sont analysés en même temps, une raie à l'énergie apparente double est générée. Avec ce type de détecteur, la résolution intrinsèque est limitée ($\Delta E/E \approx 3\%$). Outre les problèmes liés au détecteur, le dispositif expérimental présente quelques autres inconvénients. Le premier concerne le volume de l'échantillon sondé. Celui-ci étant très faible, la statistique sur les orientations cristallines est peu fiable. En effet, les cristallites constitutifs de la poudre sont en nombre insuffisant pour que leur répartition spatiale soit homogène. Il s'en suit une forte sensibilité des matériaux sondés à l'orientation préférentielle. Les intensités relatives des raies de diffraction peuvent s'en trouver totalement faussées, ce qui rend les affinements de structure peu crédibles. Le second inconvénient vient de la fluorescence des éléments présents dans la poudre à analyser. Les raies de fluorescence peuvent être très intenses. Toutefois, elles sont facilement repérables car leurs positions, répertoriées dans la littérature, ne sont pas influencées de façon significative par la pression pour que la résolution de l'appareil prenne en compte leur déplacement.

Le dispositif expérimental de la diffraction en dispersion d'énergie comporte deux avantages importants : le travail à angle de diffraction fixe permet d'utiliser des montages expérimentaux à grande ouverture qui donnent accès à des angles importants. Ensuite, le faisceau provenant de la source est utilisé dans sa totalité : il permet des mesures sur des échantillons dont les intensités de diffraction sont relativement faibles. Nos composés ayant

un fort coefficient d'absorption, il s'agit là d'un avantage non négligeable. Ils ont aussi un très fort coefficient de diffusion : ceci compense très largement cela si on travaille à une énergie suffisamment élevée.

2.6 La diffraction X par dispersion angulaire, descriptif de la ligne ID30 (ESRF)

La diffraction est, cette fois, réalisée à énergie constante et se rapproche de la diffraction classique sur poudre dans nos laboratoires. Les expériences sont faites en transmission (symétrie Debye-Scherrer). Nos expériences sur la ligne ID30³⁵ (Figure 9) ont été réalisées en « single-bunch » (c'est-à-dire avec un seul paquet d'électrons tournant dans l'anneau). Nous avons travaillé sur la 3^{ème} harmonique issue du spectre de raies généré par un onduleur. Un balayage en énergie a permis de se placer au maximum d'intensité de la raie obtenue. En amont de la cellule diamant, un monochromateur Si(111) est utilisé pour obtenir des rayons X quasi-monochromatiques. L'utilisation des diamants implique l'enregistrement de diagrammes de diffraction très limités en 2θ . On doit donc se placer à une longueur d'onde faible pour acquérir le maximum d'informations, ce qui peut impliquer des recouvrements de raies de diffraction. Lors de nos expériences, le rayonnement est obtenu à 33 keV (soit $\lambda = 0,3738 \text{ \AA}$), sa monochromaticité est vérifiée à l'aide d'une feuille d'iode. Deux miroirs multicouches cylindriques disposés perpendiculairement selon la géométrie Kirkpatrick-Baez assurent la focalisation dans les deux directions de l'espace. La collimation est contrôlée par des fentes en carbure de tungstène motorisées. Lors de nos expériences en diffraction angulaire, nous avons utilisé le détecteur MAR345 constitué d'une plaque-image de 345 mm de diamètre. La taille de la zone balayée peut être ajustée et des résolutions de 1200, 2400 et 3450 pixels sont possibles. La taille des pixels, avec un minimum de 100 μm , peut être choisie. Le temps d'acquisition est de l'ordre de quelques secondes.

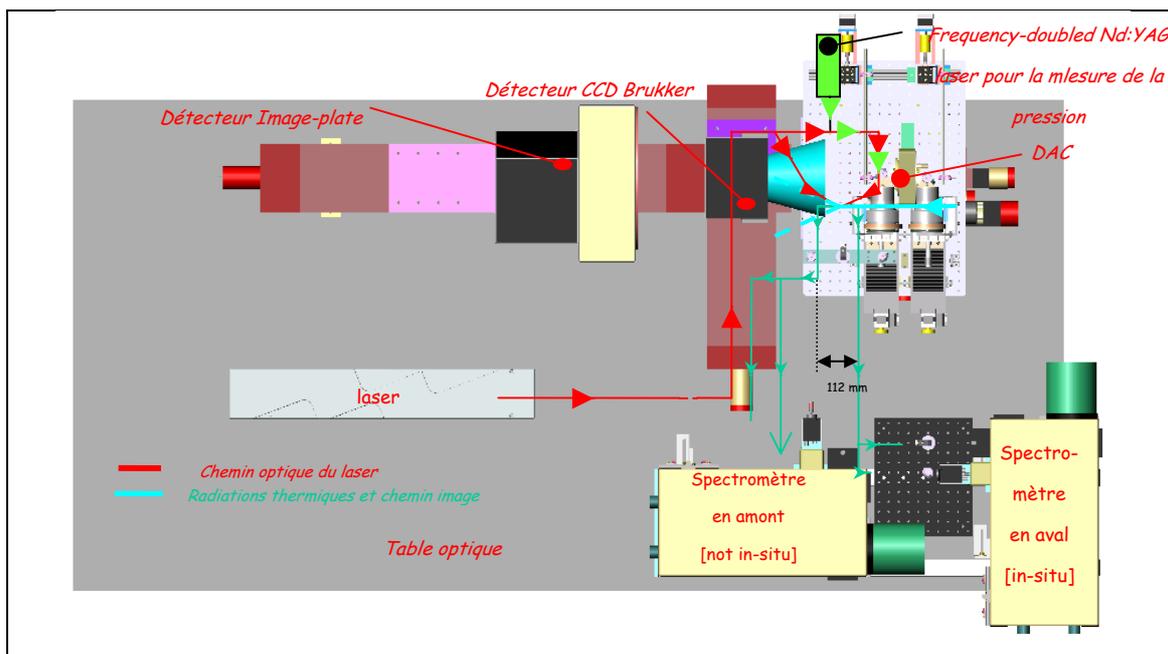


Figure 9 : Dispositif expérimental présentant l'ensemble des potentialités de la ligne ID30. Le chauffage laser n'a pas été utilisé lors de nos expériences.

En comparaison de la ligne DW11, la ligne ID30 permet l'acquisition d'intensités fiables puisque les orientations préférentielles des cristaux au sein d'une poudre sont moyennées en intégrant les intensités le long des anneaux de diffraction. De plus, il est possible de réaliser plusieurs points de diffraction par déplacement du faisceau de 10 μm : plusieurs diagrammes de diffraction sont collectés et moyennés, rendant la valeur des intensités encore plus fiable. Cette technique permet donc, contrairement au montage précédent, la détermination des positions atomiques par affinement Rietveld. Aucune raie parasite n'est imputable au montage expérimental et toutes les raies du présent diagramme résultent de la diffraction de notre composé, facilitant l'analyse des données. La résolution intrinsèque de l'appareillage est meilleure que pour le montage en dispersion d'énergie.

Abordons maintenant les inconvénients inhérents à un montage en dispersion angulaire. Tout d'abord, les expériences nécessitent un faisceau monochromatique, souvent difficile à obtenir. Les différentes techniques permettant d'obtenir ce faisceau monochromatique, ainsi que les diamants fortement absorbants de la cellule, introduisent une forte perte d'intensité du faisceau initial. Ensuite l'observation aux grands angles de diffraction avec des cellules à enclumes diamant à faible ouverture (ce qui est souvent le cas en haute pression) s'avère impossible. Typiquement, lors de nos expériences, les informations

sont collectées jusqu'à $2\theta \sim 25^\circ$. Pour une longueur d'onde de $0,3738 \text{ \AA}$, les distances interatomiques collectées sont supérieures à $\sim 1 \text{ \AA}$.

Les spectres et diagrammes obtenus grâce aux dispositifs expérimentaux décrits ci-dessus ont permis d'observer le comportement de certains solides sous haute pression mais aussi d'obtenir des couples de valeurs pression-volume. Les données p-v ainsi collectées nous fournissent les informations indispensables pour calculer les principales grandeurs thermodynamiques qui caractérisent les états solides et pour préciser les conditions d'existence d'états et de leurs transformations (la transition d'une phase à l'autre, la stabilité ou l'instabilité). Les notions de thermodynamique qui suivent font référence, comme dans l'ensemble de nos expériences, à un système fermé (sans perte de matière) à l'état solide. Dans un premier temps nous examinerons les propriétés physiques que l'on peut déduire d'un matériau dans un état donné, le passage d'un état à l'autre sera décrit dans la partie 4.

3. Caractérisation thermodynamique du comportement des solides sous haute pression

3.1 Description d'un état thermodynamique

L'état d'un système est caractérisé par l'ensemble de ses propriétés physiques qui peuvent être représentées par des grandeurs macroscopiques mesurables : ce sont les variables d'état. Les fonctions de ces variables, appelées fonctions d'état, permettent en particulier de décrire les propriétés énergétiques du système et de traduire par des équations les lois de la thermodynamique. On distingue les variables et fonctions intensives (indépendantes de la dimension du système) et extensives (dépendantes des dimensions du système). Le volume, la masse, l'énergie interne u , l'entropie s sont notamment des variables extensives. La pression, la température sont des variables intensives. Il est important de rappeler que la chaleur q^v n'est pas une variable d'état. Expérimentalement, on agit sur un système pour changer son état en modifiant de l'extérieur les variables intensives (dans notre cas la pression et la température). Le choix des variables pertinentes pour décrire l'état d'un système constitue l'étape préliminaire essentielle d'un traitement thermodynamique. L'expérience détermine le nombre de variables indépendantes nécessaires pour déterminer l'état d'un système et le calcul de fonctions thermodynamiques. Un système isotrope^{vi} est décrit par deux variables

^v La chaleur correspond à une variation d'énergie due à un échange d'entropie entre un système et le milieu extérieur. Pour une transformation infinitésimale réversible, $dq = T ds$.

^{vi} Dans un système isotrope, une variable thermodynamique est constante en tout point du système.

indépendantes. Plusieurs paires de variables sont possibles : (T, p), (s, v), (T, v), (p, s). Le choix est imposé par le type d'expériences réalisées sur le système.

3.2 Les potentiels thermodynamiques, grandeurs spécifiques aux solides. Méthode de calcul

Les fonctions d'état que l'on peut obtenir par transformations de Legendre^{vii} s'appellent des potentiels thermodynamiques. La première loi de la thermodynamique donne une expression du potentiel u et s'écrit :

$$du = Tds - pdv \text{ où } u \text{ est l'énergie interne et un potentiel thermodynamique.}$$

Par transformation de Legendre, trois autres potentiels thermodynamiques sont définis :

$$df = -sdT - pdv, f \text{ est l'énergie libre (ou potentiel de Helmholtz)}$$

$$dh = Tds + vdp, h \text{ est l'enthalpie}$$

$$dg = -sdT + vdp, g \text{ est l'enthalpie libre (ou fonction de Gibbs)}$$

Le choix des variables d'état pour décrire un système impose celui du potentiel thermodynamique utilisé pour étudier les propriétés du système.

Les variables d'état sont exprimées à partir des potentiels thermodynamiques à l'aide de dérivées partielles. Par exemple, les variables T et p s'expriment à partir de la première loi de la thermodynamique :

$$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \text{ et } p = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s$$

L'ensemble des potentiels thermodynamiques, les formes différentielles et l'expression des variables associées sont présentés dans le Tableau 2. La quantité de chaleur q n'étant pas une variable d'état, dq n'est pas une différentielle exacte. Ses expressions en fonction de du et dh sont :

$$dq = \begin{vmatrix} du + vdp \\ dh - pdv \end{vmatrix} = Tds \text{ pour un processus réversible.}$$

^{vii} Les transformations de Legendre sont définies par les équations générales du type $\psi = Y - pX$, où les coordonnées (X, Y) du point M sont remplacées par le couple de variables (ψ , p) avec ψ l'ordonnée à l'origine de la tangente à la courbe en M. Il s'agit d'un simple changement de variables.

Tableau 2 : Expressions des potentiels thermodynamiques.⁴¹

Potentiel	Forme différentielle	Variables
u (énergie interne)	$du = Tds - pdv$ variables : s, v	$T = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v$ $p = -\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s$
f = u - Ts (énergie libre)	$df = -sdT - pdv$ variables : T, v	$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_v$ $p = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T$
h = u + pv (enthalpie)	$dh = Tds + vdp$ variables : s, p	$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p$ $v = \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s$
g = u - Ts + pv (enthalpie libre)	$dg = -sdT + vdp$ variables : T, p	$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p$ $v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T$

Pour les solides, d'autres grandeurs thermodynamiques sont utiles pour décrire l'état du système. On peut notamment citer les chaleurs spécifiques C_p et C_v , la compressibilité B , le coefficient de dilatation α , le coefficient de conductivité thermique λ ... Intéressons-nous à la compressibilité isotherme B_T . Cette grandeur caractérise, pour un solide (comme pour un fluide), la réponse du volume du système à une variation de pression lors d'un processus isotherme. On définit de façon générale la compressibilité isotherme par :

$$B_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

On définit par ailleurs le module d'incompressibilité isotherme K_T à pression constante comme l'inverse de B_T : $K_T = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Quelques valeurs de ce module sont données pour des solides dans le Tableau 3. Le module d'incompressibilité reflète l'aptitude du matériau à ne pas se déformer sous une pression extérieure. De façon très générale, on observe que pour

une composition chimique donnée le module d'incompressibilité sera d'autant plus élevé que la structure sera dense.

Le calcul des potentiels thermodynamiques et de la chaleur échangée peut se faire soit par résolution analytique (intégration des équations d'état), soit par résolution numérique. Par exemple, pour des expériences réalisées, comme dans notre cas, à température constante ($dT = 0$), les relations thermodynamiques s'écrivent (l'indice zéro fait référence à l'état initial et 1 à l'état final) :

$$dg = vdp \Rightarrow \Delta g = \int_{p_0}^{p_1} vdp$$

$$df = -pdv \Rightarrow \Delta f = -\int_{v_0}^{v_1} pdv$$

$$dq = -\frac{pdv}{T} \Rightarrow \Delta s = -\frac{1}{T} \int_{v_0}^{v_1} pdv$$

Pour des expériences isothermes, l'énergie libre u et l'enthalpie h ne seront pas accessibles par un calcul thermodynamique car $du = C_v dT$ et $dh = C_p dT$. Les résultats représenteront des variations des potentiels thermodynamiques par rapport leur valeur initiale. Ils seront dans tous les cas connus à une constante d'intégration près.

3.3 Equations d'état

Une équation d'état est une relation $\psi(p, v, T) = 0$ entre la pression, le volume et la température d'une phase, la plus connue étant l'équation des gaz parfaits $pv = nRT$. L'importance de ces équations réside dans la représentation du volume (et donc la densité) en fonction de T et p , variables imposées par l'expérimentateur. De plus, leur connaissance est requise pour avoir accès à l'enthalpie libre g selon l'expression : $v = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T$ (voir le paragraphe précédent). Par intégration des équations, on peut avoir accès aux autres grandeurs thermodynamiques s , f ... Enfin, ces équations permettent la détermination de grandeurs caractéristiques du solide, comme sa compressibilité par exemple.

Dans le cas des phases condensées, l'emploi d'équations d'état empiriques spécifiques (par rapport aux liquides et aux gaz) est nécessaire car les solides sont des phases stables sur des intervalles de pression beaucoup plus vastes que les liquides et les gaz, et ont des coefficients de dilatation et de compressibilité plus faibles que ceux des liquides. L'augmentation de K_T à haute pression est illustrée sur la Figure 10 pour des cristaux de nature très différente.

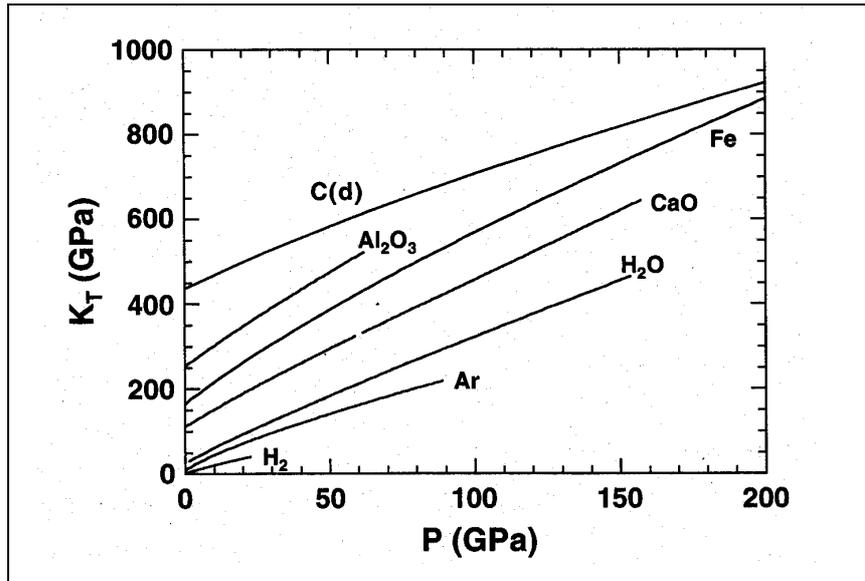


Figure 10 : Modules d'incompressibilité pour quelques solides.¹³

Cette augmentation est telle que le module d'incompressibilité augmente de manière presque linéaire avec la pression. Pour une température constante, on peut écrire en première approximation : $K_T = K_0 + K_0'P$, où K_0 est le module de compression à pression ambiante et K_0' est la valeur à pression ambiante de la dérivée de K_T par rapport à la pression. On obtient une équation à variables séparables, qui, après intégration donne :

$$p = \left(\frac{K_0}{K_0'} \right) \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{K_0'} - 1 \right]$$

Cette expression constitue l'équation isotherme de Murnaghan.³⁶ Il est généralement admis que des résultats satisfaisants sont obtenus pour des pressions allant jusqu'à quelques dizaines de Giga Pascals. Au-delà, d'autres équations doivent être utilisées.

Une autre famille d'équations d'état, plus adaptée à plus hautes pressions, est construite à l'aide de potentiels interatomiques auxquels sont reliés, en première approximation, la partie potentielle de l'énergie libre u . Par exemple, si on considère un potentiel interatomique de Mie, du type $U = -ar^{-m} + br^{-n}$ où r est la distance interatomique et $m < n$, on peut alors écrire $U(v) = -av^{-m/3} + bv^{-n/3}$. En utilisant l'expression de la pression en fonction du volume et du module d'incompressibilité isotherme à pression constante, on obtient :

$$p = \frac{3K_{0T}}{m-n} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{m+3}{3}} - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{\frac{n+3}{3}} \right]$$

D'autres équations d'état dérivées d'autres potentiels interatomiques sont données par Stacey et al.³⁷ On peut notamment citer l'équation isotherme de Vinet³⁸ construite à partir de la forme analytique des potentiels interatomiques :

$$p = 3K_0 \left[1 - \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/3} \right] \exp \left\{ \eta \left[1 - \left(\frac{v}{v_0} \right)^{1/3} \right] \right\} \left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} \quad \text{où } \eta = \frac{3}{2}(K_0' - 1) \text{ et } K_0' \text{ est considéré}$$

constant. L'emploi de cette équation est devenu assez courant. Pour les phases portées à des pressions extrêmes ou pour d'autres, comme l'hydrogène, qui montrent une décroissance extrêmement forte de la compressibilité quand la pression augmente, cette équation paraît l'une des mieux adaptées.

Dans notre étude nous avons utilisé une autre équation tout aussi fiable mais plus simple : l'équation isotherme de Birch-Murnaghan.³⁹ Cette équation donne de très bons résultats jusqu'à des pressions supérieures à 100 GPa. Elle est obtenue par déformation finie. On se place alors dans le cadre de la mécanique des milieux continus et on suppose qu'on peut développer en série l'énergie libre en fonction d'une variable d appelée déformation :

$$d = a_0 + a_1 l + a_2 l^2 + a_3 l^3 + \dots$$

Une fois ce développement effectué, on peut obtenir la pression en fonction du volume grâce

à $p = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T$. Au préalable, on notera que l'énergie libre n'est connue qu'à une constante

arbitraire près, a_0 , que l'on peut donc prendre nulle, et qu'une pression de référence p_0 nulle implique $a_1 = 0$. Des arguments de mécanique conduisent à utiliser une déformation dite eulérienne :

$$l = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right]$$

En dérivant d et en utilisant les conditions aux limites pour éliminer les coefficients a_i , on obtient l'équation de Birch-Murnaghan au troisième ordre (qui est l'ordre retenu pour le développement en série):

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{7/3} - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K_0' - 4) \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\}$$

On peut fréquemment se contenter d'un développement au deuxième ordre de d , qui conduit à l'équation plus simple :

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{v_0}{v} \right)^{7/3} - \left(\frac{v_0}{v} \right)^{5/3} \right]$$

Cette expression est la forme tronquée de l'équation au troisième ordre avec $K_0' = 4$. Des modules d'incompressibilité sont donnés dans le Tableau 3 pour des cristaux avec des liaisons chimiques de nature très différentes.

Tableau 3 : Modules d'incompressibilité de quelques cristaux.²⁹ K_{0T} est le module d'incompressibilité à pression ambiante et à une température T, K_0' est la valeur à pression ambiante de la dérivée de K_{0T} .

Solide	K_{0T} (GPa)	K_0'
H ₂	0,362	4,71
glace VII	23,7	4,15
C (graphite)	33,8	8,9
cuiivre	133,3	4
Fe	165,0	5,33
Al ₂ O ₃	235,0	5,0
C (diamant)	436,0	3,3

L'hydrogène, sous sa forme solide, est extrêmement compressible en raison de la faiblesse des forces de van der Waals qui assurent la cohésion du cristal. La glace VII l'est un peu moins parce que les liaisons hydrogène sont nettement plus fortes. Pour des cristaux métalliques (fer, alumine, cuivre), des liaisons encore plus fortes conduisent à de bien plus faibles compressibilités. Des liaisons covalentes extrêmement fortes font du diamant la substance la plus dure et aussi la moins compressible. De manière générale, plus K est grand, plus il est difficile d'induire un changement de volume de la maille unitaire. En dépit de leurs valeurs K_{0T} très différentes, les valeurs de K_0' sont toutes de l'ordre de 4. Empiriquement, ce fait est la plus claire illustration de la convergence rapide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan avec une déformation finie eulérienne. On utilisera donc plus facilement l'équation au second degré.

Chaque équation d'état se calcule pour un état thermodynamique précis. Pour un même composé, elle est différente d'un état à un autre. L'équation d'état permettant le calcul des potentiels thermodynamiques, sa connaissance pour chaque état conduira à la détermination de la stabilité relative de chaque état. Ainsi peut-on prédire quelle variété d'un composé existera dans des conditions de pression et de température données. D'un point de vue thermodynamique, un état peut être stable, métastable ou instable. Revenons donc sur la notion de stabilité de l'équilibre thermodynamique en introduisant le critère de Gibbs-Duhem.

3.4 Stabilité, instabilité, métastabilité : critère de Gibbs-Duhem⁴⁰ et flux d'entropie

La notion d'équilibre est fondamentale en thermodynamique. Pour savoir si un système est en équilibre, il est nécessaire de déterminer si son état va persister dans des conditions thermodynamiques données, c'est-à-dire s'il est stable ou non. Les critères de stabilité de l'équilibre thermodynamique s'expriment par la relation de Gibbs-Duhem établie en utilisant les premier et second principes : $\Delta u + p\Delta v - T\Delta s \leq 0$. Plusieurs variantes simples du critère de Gibbs-Duhem peuvent s'exprimer en fonction des potentiels qui décrivent le mieux l'état thermodynamique du système. Les inégalités pour chaque couple de variables sont données dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Expressions simplifiées du critère de Gibbs-Duhem.

Couple de variables	Critère simplifié de Gibbs-Duhem
système à u et v constants	$\Delta s \geq 0$ (entropie maximale à l'équilibre)
système à T et v constants	$\Delta f \leq 0$ (f minimale dans un état d'équilibre stable)
système à T et p constants	$\Delta g \leq 0$ (g minimale dans un état d'équilibre stable)
système à s et p constants	$\Delta h \leq 0$ (h minimale dans un état d'équilibre stable)
système à s et v constants	$\Delta u \leq 0$ (u minimale dans un état d'équilibre stable)

Le critère de Gibbs-Duhem et ses variantes permettent de préciser les conditions d'équilibre mais ils ne sont pas suffisants pour différencier les équilibres stables des équilibres métastables. Pour différencier les différents cas, on utilise la théorie des perturbations. Si on considère l'énergie interne (le même raisonnement peut être appliqué aux autres variables), tout accroissement Δu associé à une perturbation de l'état d'équilibre peut être développé en série de Taylor à tous les ordres :

$$\Delta u = \delta u + \frac{1}{2!} \delta^2 u + \frac{1}{3!} \delta^3 u + \dots$$

Dans cette expression, Δu correspond à une variation virtuelle finie de u, δu à une variation virtuelle infinitésimale au 1^{er} ordre, etc. La variation Δu peut être le résultat d'une perturbation du système imposée de l'extérieur (une variation brutale de la pression par exemple) ou traduire des variations locales des variables d'origine microscopiques (chocs, déplacement de particules). L'équilibre au sens le plus large du terme correspond à un

extremum de l'entropie et on a donc pour toutes les variations infinitésimales des variables $\delta u = 0$. Si on revient à l'expression du critère de Gibbs-Duhem, on peut discriminer les situations suivantes :

(i) Les conditions $\delta u = 0$ et $\Delta u = 0$ sont satisfaites quelles que soient les perturbations virtuelles des variables et on a donc $\delta^2 u, \delta^3 u, \delta^4 u \dots < 0$. L'équilibre est stable, c'est-à-dire que, si on perturbe le système à partir d'un état d'équilibre initial, celui-ci retourne à son état initial quand la perturbation a cessé.

(ii) Les conditions $\delta u = 0$ et $\delta^2 u < 0$ sont vérifiées mais la condition $\Delta u \leq 0$ est violée pour certaines perturbations (i.e. $\delta^3 u, \delta^4 u > 0$). L'équilibre est métastable : si la perturbation est assez forte, le système ne revient pas à son état d'équilibre initial.

(iii) La condition $\delta^2 u < 0$ n'est pas vérifiée : l'équilibre est instable. La condition $\delta^2 u = 0$ donne la limite de métastabilité d'un équilibre. L'ensemble de ces situations est schématisé sur la Figure 11.

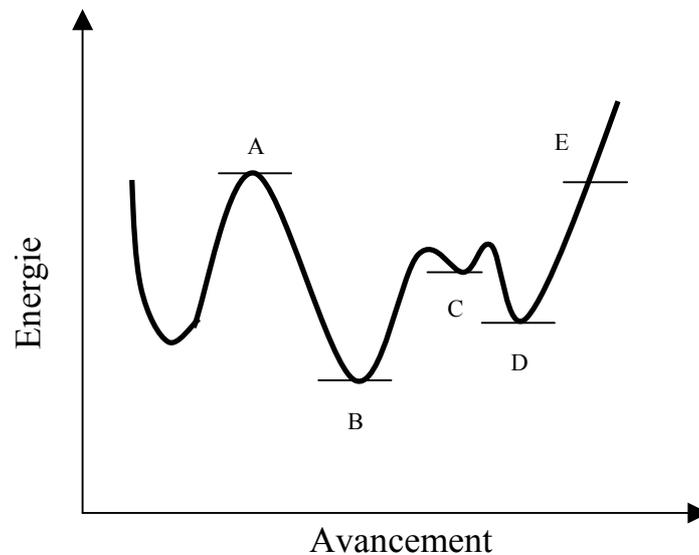


Figure 11 : Situation d'équilibre de 5 états différents. En A, le système est en équilibre instable. En B, L'état d'équilibre est stable. En C et D, l'équilibre est métastable. En E, le système est dans un état d'équilibre contraint.

Le critère de Gibbs-Duhem peut être exprimé d'une autre manière en considérant le flux d'entropie généré σ_i . Cette variable facile à calculer et à interpréter nous sera particulièrement utile dans l'étude sur PdSe₂ (chapitre 3). Si nous supposons que les paramètres thermodynamiques sont distribués de façon homogène dans le système, toute l'entropie générée (encore appelée entropie interne σ_i) par l'augmentation de pression est

créée à l'interface entre le système et l'environnement.^{41,42} Dans des conditions isothermes, l'entropie générée σ_i est la dérivée première de l'entropie s_i par rapport au temps :

$$\sigma_i \equiv \frac{ds_i}{dt} = -\frac{1}{T} \frac{d}{dt} \left(\int_{p_0}^p v dp \right) = \frac{dg}{dt}.$$

Ainsi, la variation d'enthalpie libre engendrée par une variation de pression est uniquement reliée à la variation d'entropie. Le changement des paramètres thermodynamiques sous l'effet de la pression induit le passage d'un état (thermodynamique) initial à un état final. L'état final est stable s'il est dans un état d'équilibre vrai (stable), c'est-à-dire dans un état caractérisé par $\sigma_i = 0$. Cette condition est bien sûr équivalente au critère de Gibbs-Duhem $\Delta s = 0$. L'état d'équilibre vrai ne peut être atteint que lors d'un processus réversible. Tout autre état, métastable ou instable, sera caractérisé par $\sigma_i > 0$. L'entropie s totale d'un système est la somme de l'entropie générée (s_i) et de l'entropie transférée ou externe (s_e) : $s = s_i + s_e$. Dans un état métastable, le flux d'entropie totale est nulle : $\sigma = ds/dt = 0$, mais l'entropie générée σ_i est positive. En résumé (Figure 12), un état est stable ou métastable si $\sigma = \sigma_i = 0$, ou $\sigma = 0$ et $\sigma_i > 0$. Si aucune de ces conditions n'est remplie, le système est instable et éloigné de l'état d'équilibre vrai.

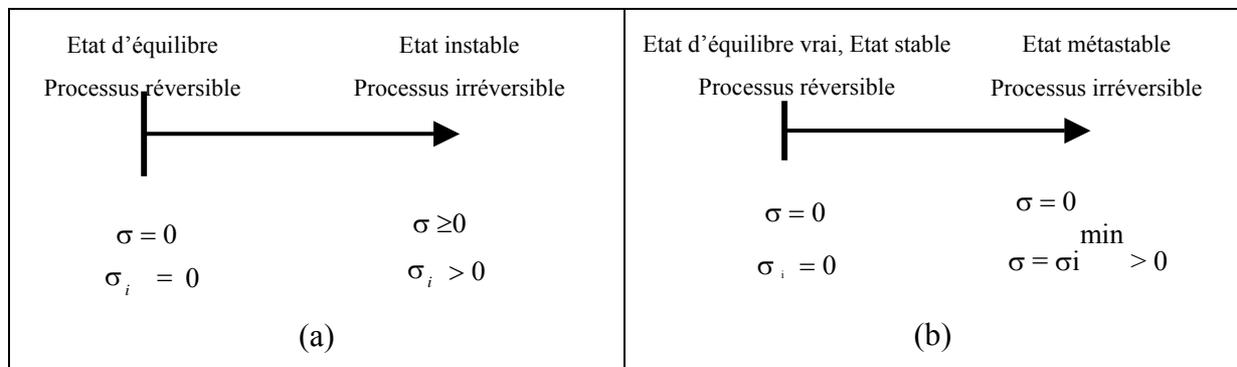


Figure 12 : (a) Etat d'équilibre vrai (stable) et état instable. (b) Etat d'équilibre stable et état métastable.⁴³

Le degré d'irréversibilité du processus (c'est-à-dire l'écart entre l'état thermodynamique réel du système et l'état d'équilibre stable) peut être facilement apprécié par le calcul de ce flux d'entropie générée.^{44,45,46} Dans le but de comparer la stabilité de quelques états thermodynamiques au cours d'une transition, l'entropie générée est la variable à examiner. Par exemple, comparons cinq états consécutifs d'un système : st1, st2, st3, st4 et st5 (Figure 13). Le plus stable d'entre eux (le plus proche de l'équilibre vrai) est st4, c'est-à-dire l'état pour lequel σ_i est minimum. Le moins stable est st5, avec σ_i maximum.

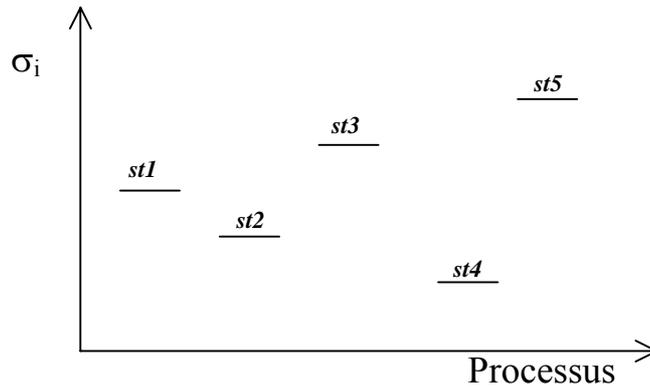


Figure 13 : Exemple d'entropies générées pour des états consécutifs d'un même système.

En conclusion, le critère de Gibbs-Duhem, sous sa forme classique ou exprimé avec la génération d'entropie, permet de caractériser la stabilité, métastabilité ou instabilité d'un système. Lorsque le système considéré à partir d'un état d'équilibre initial stable, subit une transformation et passe de la métastabilité à l'instabilité : on est en présence d'une transition de phase. Ces phénomènes sont très importants pour comprendre et modifier les propriétés physiques des matériaux. Dans la partie suivante, nous allons nous attacher à décrire les principales catégories de transformations observées dans les solides lors d'un processus de compression.

4. Réponses électroniques et structurales des solides à l'application de hautes pressions

A l'échelle atomique, l'effet principal de la pression est un effet mécanique par diminution des distances. Il en découle des phénomènes électroniques et/ou structuraux (qui s'accompagnent ou non de variation dans les grandeurs thermodynamiques, voir chapitre 3). Une structure atomique contenant des espaces interstitiels ne pourra en effet pas se comprimer indéfiniment sans modifications des liaisons interatomiques, et donc de la structure électronique et cristallographique du matériau.

4.1 Les transitions de phase

4.1.1 Relation de Clapeyron : potentialité d'une transition de phase

Dans notre étude, les variables que nous contrôlons sont la pression et la température. Le système est décrit par les variables (T, p) qui imposent l'enthalpie libre g pour décrire le système.

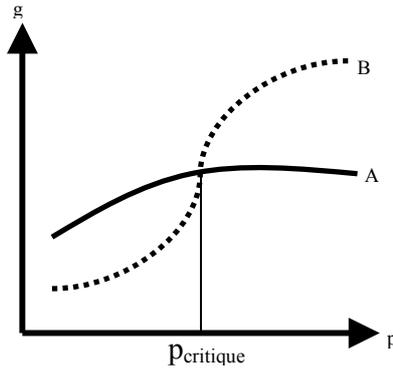


Figure 14 : Variation de l'enthalpie libre à température constante en fonction de la pression pour deux états A et B d'un même système.

On a montré qu'une situation d'équilibre stable est caractérisée par un minimum de g . Si on a deux états A et B d'un même système, le système subit une transition de phase de A vers B si $g_B < g_A$ (Figure 14). Il y a coexistence des deux états A et B quand l'égalité $g_B = g_A$ est vérifiée.

Si on fait varier la pression de δp et la température de δT à partir d'un point situé sur une ligne de coexistence on doit avoir égalité des fonctions de Gibbs donc :

$$\left(\frac{\partial g_A}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial g_A}{\partial p}\right)_T \delta p = \left(\frac{\partial g_B}{\partial T}\right)_p \delta T + \left(\frac{\partial g_B}{\partial p}\right)_T \delta p$$

On peut encore écrire cette relation : $(s_B - s_A) \delta T = (v_B - v_A) \delta p$. La pente de la courbe de coexistence est donc : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}$, c'est la relation de Clapeyron. Il s'agit de la pente de la courbe d'équilibre entre les deux phases A et B. Cette relation est donc très importante dans la détermination des diagrammes de phase et dans l'étude de la stabilité relative des différents polymorphes. La détermination expérimentale de cette courbe n'est pas toujours facile en raison de phénomènes d'hystérésis et/ou d'apparitions de structures métastables qui peuvent masquer la ligne d'équilibre thermodynamique. Les grandeurs thermodynamiques caractéristiques pour chacune des phases pouvant être obtenues grâce à l'intégration des équations d'état, l'extrapolation ou la modélisation de la courbe de coexistence peut être obtenue.

La chaleur latente (ou variation d'enthalpie) étant définie par $L = T \Delta s$, en remplaçant dans la relation de Clapeyron, on obtient finalement :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

L'existence ou non d'une chaleur latente est essentielle pour caractériser et établir une classification des transitions de phase.

4.1.2 Classification des transitions de phase

Deux grands types de classification pouvaient nous intéresser lors de notre étude. Une première typologie est basée sur des critères thermodynamiques. Elle différencie les transitions du premier ordre de celles du second ordre. La deuxième classification différencie les classifications displacives et reconstructives et repose sur l'amplitude de la diffusion atomique lors du processus de transformation.

4.1.2.1 Les transitions du premier et second ordre

On voit que deux types de transitions de phase peuvent exister : celles avec chaleur latente et celles sans chaleur latente. De façon plus systématique, Ehrenfest ⁴⁷ a établi une classification en opérant une discrimination en fonction des potentiels thermodynamiques. Deux grandes catégories ont ainsi été répertoriées : les transitions de premier ordre et celles du second ordre.

Comme décrit précédemment, l'enthalpie libre g ne subit pas de discontinuité à la transition, mais ses dérivées peuvent en présenter. La transition est du premier ordre si les dérivées premières de g et les suivantes sont discontinues. Par exemple, aux dérivées :

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \quad h = \left(\frac{\partial(g/T)}{\partial(1/T)}\right)_p$$

sont associées des discontinuités d'entropie (et donc de chaleur latente), de volume et d'enthalpie à la transition (Figure 15a).

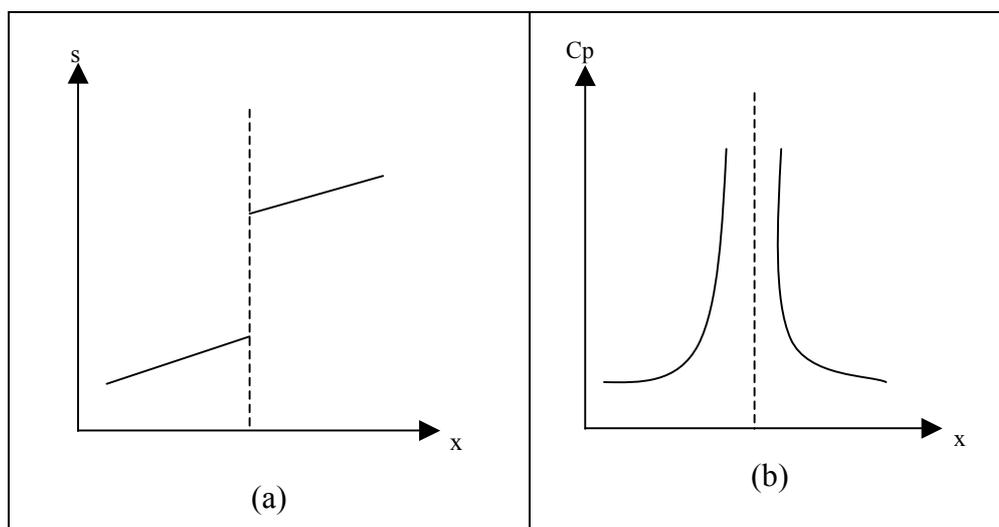


Figure 15 : a) Transition de phase du premier ordre : discontinuité de s . b) Transition de phase du second ordre : discontinuité de C_p (x est une variable d'état qui commande l'équilibre).

Les transitions de second ordre sont caractérisées par des potentiels thermodynamiques et leurs dérivées premières continus. Certaines de leurs dérivées secondes s'annulent ou tendent de façon asymptotique vers l'infini au point de transition. Ainsi, les dérivées secondes :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -B_T v$$

tendent vers l'infini avec les grandeurs C_p et B_T au voisinage du point de transition du second ordre (Figure 15b). Le cas des transitions de second ordre est à différencier des transitions d'ordre 0 (pas de transition). Dans le cas où le composé ne subit aucune transition de phase, les potentiels thermodynamiques sont non seulement continus mais ne présentent aucun changement de courbure (voir le cas de PdTe_2 et PtTe_2 , chapitre 3).

4.1.2.2 Les transitions displacives et reconstructives

Les transitions peuvent aussi être classées en deux autres catégories : displacives ou reconstructrices qui dépendent des barrières énergétiques entre les différents polymorphes. Cette classification n'est reliée en aucune manière avec la précédente et ne présume en rien du premier ou second ordre de la transition. Les barrières énergétiques sont significativement différentes selon que la transition est displacive ou reconstructrice.

Une transition reconstructive correspond à des changements de structure dans lesquels les caractères cristallographiques (symétrie, orientation, maille,...) de l'une des phases sont sans relation avec ceux de la phase apparaissant de l'autre côté de la ligne de transition. Au cours de ces transitions le cristal initial « fond » au profit de la phase finale qui est reconstruite. Ces transitions se produisent par diffusion atomique complète de tous les atomes de l'une des phases vers l'autre. Elles sont souvent décrites comme une fusion virtuelle de la phase initiale suivie d'une recristallisation de l'autre phase par un processus de germination/croissance. Les groupes de symétrie des deux phases n'ont aucune relation de groupe à sous-groupe entre eux. Lors de la transition, les atomes passent d'un site de symétrie à un autre, ce changement pouvant résulter soit d'un déplacement soit d'une variation de la probabilité d'occupation d'un site. S'il s'agit d'un déplacement, celui-ci est de grande amplitude car deux sites ne peuvent pas être infiniment voisins : une transition reconstructive est donc du premier ordre et s'accompagne de déplacements de l'ordre des paramètres de

maille. La structure locale dans les deux formes cristallines peut donc être totalement différente et leurs sphères de coordination peuvent changer. On observe de façon assez générale que la coordinence atomique augmente avec la pression, car les arrangements tridimensionnels les plus compacts sont obtenus par assemblage de polyèdres de coordination élevée.

Une transition de phase displacive ne nécessite pas ou presque pas de diffusion atomique et par conséquent il y aura peu de barrière énergétique à franchir pour passer d'une variété à l'autre. Les atomes effectuent un déplacement moindre que dans le cas des transitions reconstructives. Un exemple de transition displacive sans diffusion atomique (sans barrière énergétique) est la stishovite⁴⁸ qui subit un léger changement de symétrie cristalline en fonction de la pression : le matériau passe de la structure rutile à la structure CaCl_2 . Cette transition est displacive et parfaitement réversible : le phénomène d'hystérésis n'existe pas. Ce type de transition est très rare et il existe d'autres variétés de transitions displacives qui impliquent des modifications structurales plus importantes et donc le franchissement d'une petite barrière énergétique (cas du fer passant de la forme cubique centrée à la forme hexagonale). Dans ce cas, il existe un phénomène d'hystérésis. Ces transitions pourront se produire spontanément si la barrière énergétique entre les deux polymorphes est inférieure à kT et/ou si la déformation élastique de l'échantillon est importante. En effet, les défauts cristallins comme les dislocations ou les macles peuvent faciliter les transformations de phase à température ambiante (et a fortiori à haute température) en favorisant la diffusion atomique locale et la modification des liaisons interatomiques.

4.1.3 Paramètre d'ordre et modèle de Landau

Lev Landau a établi un modèle thermodynamique⁴⁹ pour expliquer les transitions de phase, en se basant sur une variable thermodynamique : le paramètre d'ordre. Il semble ici intéressant de rappeler les principaux points de ce modèle et de souligner ses limites quant à la prédiction de l'ordre de la transition pour les solides.

On choisit de caractériser la transition de phase par une variable thermodynamique appelée paramètre d'ordre P . Le paramètre d'ordre est en général fonction d'autres variables thermodynamiques. Dans le cas d'un système magnétique, par exemple, P sera l'aimantation magnétique. P n'est pas nécessairement normalisé et peut prendre des valeurs quelconques. Landau a montré que l'ordre d'une transition dans un solide est lié au changement de symétrie qui l'accompagne (et donc au paramètre d'ordre) et il a pu énoncer des conditions

pour qu'une transition soit de second ordre sur des critères de symétrie. On suppose que le système considéré subit une transition de phase en passant d'un groupe de symétrie G_1 (phase stable dans les conditions ambiantes) à G_2 (phase obtenue lors des conditions non ambiantes, par exemple à basse température). On peut différencier deux grands cas. Si G_2 est un sous-groupe de G_1 , la symétrie est brisée et la transition est soit du premier soit du second ordre. Si G_1 et G_2 sont sans relation, il y a discontinuité du paramètre d'ordre : la transition est du premier ordre.

Considérons une transition du second ordre. En supposant qu'au voisinage du point critique (T_c, p_c) , le potentiel de Gibbs g peut se développer en série de Taylor en fonction du paramètre d'ordre P , Landau a montré que les minima de g , c'est-à-dire les états d'équilibre, sont obtenus (a et b : coefficients du développement de Taylor) pour :

$$P_e = 0 \text{ pour } T \geq T_c \text{ et } P_e = \pm \left[a \frac{(T - T_c)}{b} \right]^{1/2} \text{ pour } T < T_c$$

Le même type de raisonnement peut être appliqué pour une transition isotherme et les résultats peuvent être écrits :

$$P_e = 0 \text{ pour } p \geq p_c \text{ et } P_e = \pm \left[a \frac{(p - p_c)}{b} \right]^{1/2} \text{ pour } p < p_c.$$

On peut étendre le modèle de Landau aux transitions du premier ordre en faisant les hypothèses qu'il existe aussi un paramètre d'ordre P et que g peut se développer en série de Taylor en fonction de celui-ci au voisinage du point critique. Une transition du premier ordre est caractérisée par une discontinuité des paramètres thermodynamiques à la transition : le paramètre d'ordre est donc discontinu et il s'annule de façon discontinue. Trois minima de g sont alors calculés :

$$P_e = 0 \text{ et } P_e = \pm \left\{ \frac{-b + [b^2 - 4a(T - T_0)c]^{1/2}}{2c} \right\} = \pm P_e^0$$

En prenant en compte les paramètres de pression et de température, la théorie de Landau permet de tracer le diagramme de phase représenté sur la Figure 16. Si la transition est du premier ordre, il y a coexistence des deux phases, mais la réciproque n'est pas vraie. De manière générale les prédictions de la théorie de Landau sont limitées car celle-ci ne prend pas en compte les fluctuations des potentiels thermodynamiques. Beaucoup de conclusions sont en fait seulement valables pour de faibles fluctuations autour de l'équilibre. La théorie de Landau modélise bien les transitions de phase ferroélectriques et pour les cristaux liquides.

Dans la plupart des autres cas, elle ne permet pas de rendre compte de façon satisfaisante des phénomènes de transition de phase au premier ordre dans les solides.

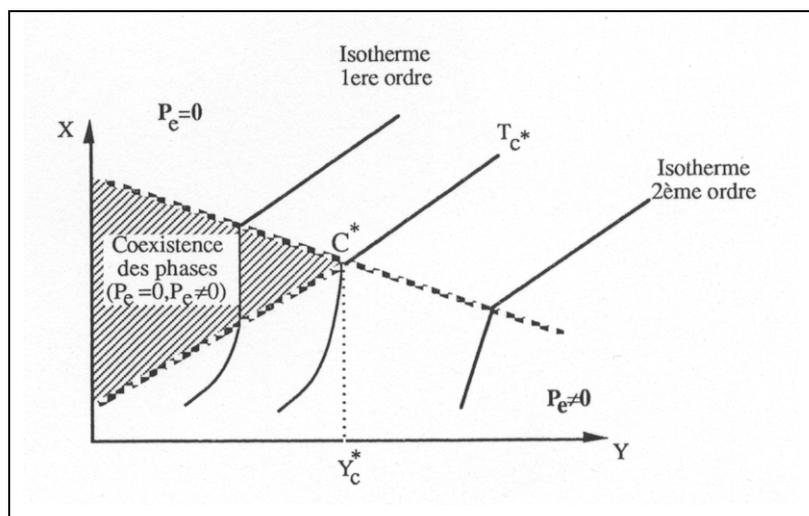


Figure 16 : Diagramme de phase dans le plan (X, Y) pour les transitions de phase associées à P.

4.2 Autres transformations structurales induites par la pression

Les changements structuraux que nous sommes susceptibles d'observer lors de nos expériences ne se résument pas uniquement aux transitions de phase. D'autres catégories de transformations peuvent avoir lieu : la décomposition chimique et l'amorphisation. Dans ce paragraphe, après avoir décrit les règles empiriques régissant le comportement des solides sous hautes pressions et permettant de prédire une transformation structurale, nous aborderons la description et l'explication des phénomènes d'amorphisation et de décomposition chimique.

4.2.1 Les précurseurs de la transformation structurale

Pour déterminer si une structure est favorisée par rapport à une autre lors de l'application de pression, le critère utilisé est la compacité. Elle est, par définition, le rapport entre le volume occupé par les atomes et le volume de la maille, elle rend compte des espaces interstitiels à combler. Cette grandeur se calcule facilement en supposant que les atomes sont des « sphères dures ». L'objectif à atteindre est bien sûr celui de la compacité maximale. L'exemple simple de NaCl⁵⁰ est significatif de cette tendance à l'augmentation de la compacité sous pression : la forme B1 de NaCl est moins compacte que la forme B2 de type CsCl. Cependant, bien que cette règle soit presque toujours respectée, il peut exister plusieurs

structures de même compacité pour une même composition chimique. Il est alors difficile de prévoir quelle structure compacte sera la plus stable simplement sur ces critères géométriques. C'est à ce niveau-là que les calculs quantiques *ab initio* seront utiles puisqu'ils nous permettront d'accéder à la valeur de l'énergie interne de chaque variété envisagée pour permettre de prévoir la transition vers le type structural le plus stable.

Un autre critère géométrique nous permettant de prévoir les transformations est la nature des polyèdres de coordination. Il y a augmentation de la coordinence avec la pression. C'est la nature et la compressibilité de ces polyèdres qui vont gouverner le comportement du solide. Après l'analyse de la compression d'un grand nombre de structures cristallines une relation empirique a été proposée pour estimer le module d'incompressibilité d'un polyèdre de coordination artificiellement considéré comme isolé. Dans l'expression suivante, K_p est le module d'incompressibilité du polyèdre, d la distance interatomique moyenne dans ce polyèdre, Z_c et Z_a les charges ioniques respectives du cation et de l'anion formant la sphère de coordination, et S un facteur d'ionicité :⁵¹

$$\frac{K_p d^3}{S^2 Z_c Z_a} = 750 \pm 20 \text{ GPa}$$

Par exemple, MgGeO_3 est constitué par des tétraèdres GeO_4 et des octaèdres MgO_6 . Leurs incompressibilités respectives sont $K_{\text{tet}} = 400 \text{ GPa}$ et $K_{\text{oct}} = 160 \text{ GPa}$. La mesure expérimentale de la compressibilité du matériau (voir partie 2 sur les équations d'état) donne $K = 135 \text{ GPa}$. Le composé est donc plus compressible que les deux polyèdres isolés mais il faut en fait prendre en compte la compressibilité des sites interstitiels qui est très grande. Deux types de mécanismes de compression peuvent alors avoir lieu :

- Tous les volumes de la structure se compriment de façon identique et homogène. Les polyèdres adoptent des volumes plus petits que s'ils étaient isolés.
- Tous les polyèdres se compriment comme s'ils étaient isolés et c'est la charpente tridimensionnelle qui doit se déformer de telle sorte que les compressibilités de chaque entité soient prises en compte.

4.2.2 Décomposition chimique

Les deux critères structuraux décrits ci-dessus nous permettent d'envisager comment le solide va se déformer sous pression et vers quelle structure il va tendre. La transformation subie au cours de la compression peut aboutir à un composé de même formulation (il s'agit alors d'une transition de phase prédictible par la relation thermodynamique de Clapeyron) ou

à une dissociation du matériau en plusieurs autres composés : il y a alors décomposition chimique. Celle-ci pourra avoir lieu si, à une pression donnée, la somme des volumes formulaires V/Z (avec V le volume de maille et Z le nombre de groupements formulaires) des phases qui en résulte est inférieure à la valeur V/Z du matériau de départ, en accord avec la loi de Le Châtelier et le principe de densification cité plus haut. La loi de Le Châtelier⁵² stipule en effet que l'application de la pression à un système en équilibre se traduit par un déplacement vers les réactifs quand la réaction s'accompagne d'un accroissement de volume et vers les produits quand elle s'accompagne d'une diminution de volume. Une étude réalisée au cours de mon DEA⁵³ a permis l'étude d'une décomposition chimique du composé $TiTe_2$. Les décompositions chimiques sont irréversibles. Après traitement sous pression, nous avons identifié trois phases : $TiTe_{1,45}$, Ti_5Te_8 , $Cu_{0,64}Te_{0,36}$ (le cuivre provenant de la cellule contenant l'échantillon). La décomposition de $TiTe_2$ est totale et justifiée par le calcul des volumes par groupement formulaire puisque la somme des volumes formulaires des produits est inférieure à celle des réactifs.

Tableau 5 : calcul des volumes formulaires à pression ambiante.

	6 $TiTe_2$	→	Ti_5Te_8	+	$TiTe_{1,45}$	+	2,55 Te
$V (\text{Å}^3)$	80,3		654,13		82,74		101,78
Z	1		2		1,22		3
$V/Z (\text{Å}^3)$	80,3		327,1		67,8		33,9
Somme $V/Z (\text{Å}^3)$	481,8		481,3				

4.2.3 Amorphisation sous haute pression

Outre la décomposition chimique et les transitions de phase, la haute pression peut provoquer une disparition de l'ordre cristallin à longue distance : il y a amorphisation. Pour que l'amorphisation se produise, plusieurs conditions doivent être réunies. Tout d'abord, le solide observé à basse pression doit être porté à une pression significativement supérieure à sa limite de stabilité. Ensuite, la température doit correspondre à une énergie kT trop petite pour permettre la recristallisation de la forme stable à haute pression. Finalement, il doit exister une configuration atomique désordonnée, relativement proche de la configuration atomique à l'état initial et plus dense que le solide initial. Une phase amorphe ne produira aucun pic en diffraction des rayons X.

Plusieurs modèles ont été développés pour tenter de décrire des cas spécifiques d'amorphisation par description de la structure locale, mais aucun modèle ne généralise ce phénomène. Parmi les modèles décrits, on peut citer celui expliquant l'amorphisation du

quartz. La chaîne de tétraèdres se replie sur elle-même pour permettre aux atomes d'oxygène adjacents de contribuer à la formation des octaèdres (Figure 17). Ce repliement n'est possible que par rupture de liaisons interatomiques, ce qui provoque l'amorphisation simultanée du composé. Pour des températures plus élevées, la diffusion atomique va permettre la cristallisation et produire une phase cristallisée.

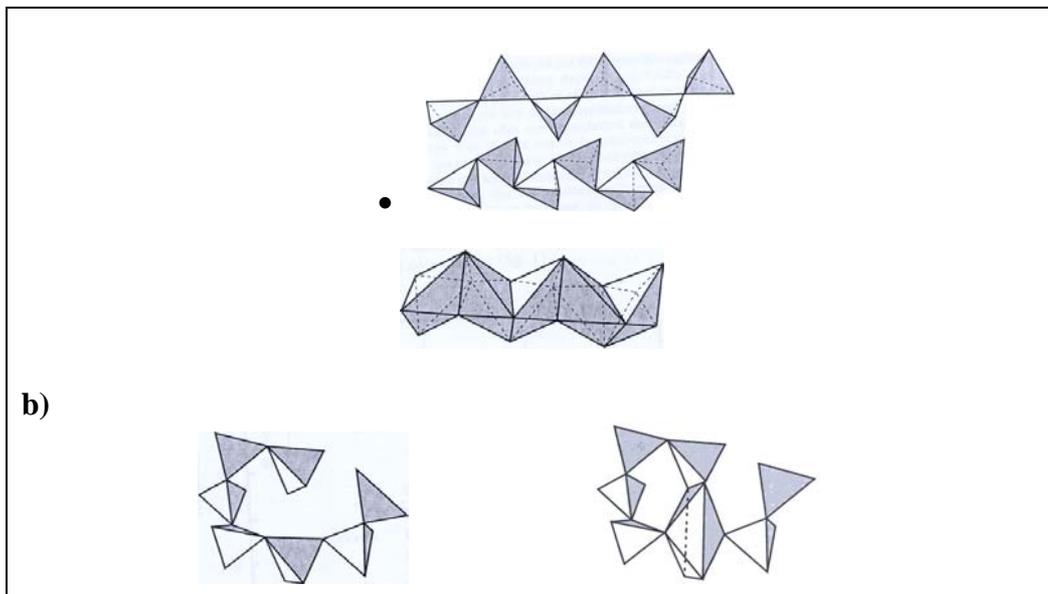


Figure 17 : Deux modèles : a) modèle de Stolper et b) modèle de Tsuchiya permettant l'explication de l'amorphisation par changement progressif de la coordinence des cations dans le quartz SiO_2 sans modification globale de l'enchevêtrement des liaisons dans une chaîne de polyèdres.^{54,55} Seule la première sphère de coordination est représenté ici.

Les phases obtenues à haute pression ne sont pas toujours trempables. Les modélisations quantiques de structure *ab initio* (par optimisation de géométrie ou calcul d'énergie totale) sont donc des techniques complémentaires très utiles pour prédire ou confirmer les structures obtenues. Elles offrent une nouvelle approche à la détermination des éventuelles transformations de phase, car il est possible d'estimer l'énergie interne et la stabilité structurale des différentes variétés polymorphes. Ces modélisations permettent aussi d'estimer certains paramètres thermodynamiques : les potentiels thermodynamiques mais aussi les compressibilités, les paramètres élastiques... Elles permettent également de quantifier les phénomènes électroniques.

4.3 Les phénomènes électroniques induits par la pression, influence sur la liaison chimique

4.3.1 Les phénomènes électroniques intra-atomiques

4.3.1.1 Les changements de configurations électroniques

Par application de hautes pressions, on peut observer une diminution de la distance cation-anion dans l'édifice cristallin. Dans ce cas, la valeur du champ cristallin local, au niveau du site du cation, peut augmenter (voir l'exemple du rubis dans la partie 1). Ainsi, pour des métaux de transition dont la valeur Δ est proche de la valeur critique de changement de configuration électronique, on peut observer une transition spin fort vers spin faible. Cette transition électronique au niveau de l'atome peut ou non s'accompagner d'une transition structurale. On peut notamment citer le cas du fer.^{56,57} Des composés tels que les composés de coordination renfermant des ions Fe^{2+} (d^6) subissent une transition caractérisée par une variation de spin $\Delta S = 2$. La forme spin fort correspond à la structure électronique $t_{2g}^4 e_g^2$, la forme spin faible à t_{2g}^6 (Figure 18). Comme les niveaux e_g antiliants sont dépeuplés, on observe une forte contraction des distances Fe-ligands de l'ordre de 0,1 à 0,2 Å. Ce réarrangement électronique est à rapprocher de celui que nous décrirons dans le cas de PdSe_2 (chapitre 3).

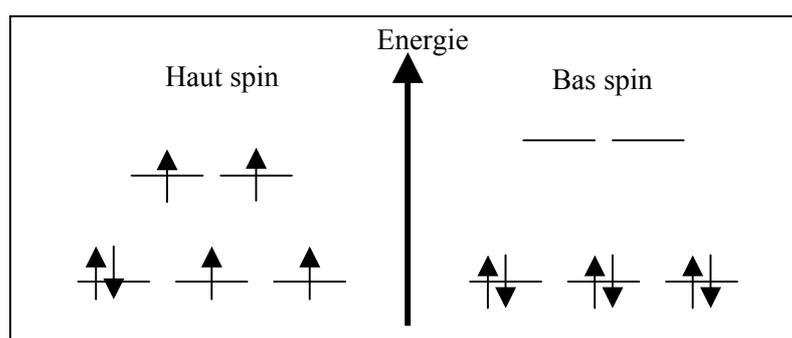


Figure 18 : Schéma simplifié de la structure électronique de Fe^{2+} dans un état de spin fort et faible.

4.3.1.2 Les transitions électroniques entre orbitales de natures différentes

Les réarrangements électroniques ne sont pas les seuls phénomènes à avoir lieu sous pression. L'application de très hautes pressions peut en effet induire une modification des

niveaux en énergie des orbitales atomiques et un transfert électronique. C'est le cas pour des alcalins lourds (K, Rb, Cs) pour lesquels l'énergie de l'orbitale s externe augmente de façon plus importante que celle des orbitales d. Il se produit alors une transition électronique intra-atomique $s \rightarrow d$. Ce phénomène est susceptible de modifier la réactivité de l'alcalin et de conduire à la création de liaisons chimiques. C'est ce qui explique la préparation sous très hautes pressions de composés intermétalliques K_3Ag et KAg_2 .⁵⁸ Cet exemple montre qu'avec l'aide de hautes pressions, il est possible de modifier la réactivité de certains éléments chimiques.

4.3.2 Les phénomènes électroniques interatomiques : transferts de charges

Contrairement aux phénomènes intra-atomiques, les phénomènes interatomiques mettent en jeu au moins deux atomes différents. Ils peuvent être localisés (transferts de charge) ou étendus (dismutation, transition métal-isolant). Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons simplement aux transferts de charge dans les solides, transferts que nous retrouverons dans les dichalcogénures étudiés sous pression.

Le transfert de charges entre les orbitales à caractère anionique et cationique au sein d'un solide a pour origine le recouvrement de ces orbitales, recouvrement qui peut être induit ou augmenté sous l'effet de la pression. Ainsi un transfert de charges a pu être observé dans les oxydes de métaux de transition en fonction de la covalence de la liaison M-O.

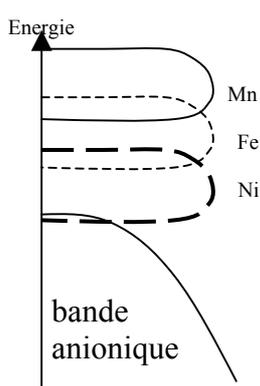


Figure 19 : Schéma de bandes simplifié avec stabilisation de la bande d pour Mn, Fe et Ni.

Par exemple, une étude comparative^{59,60} entre les trois familles de composés $TMnO_3$, $AFeO_3$ et $TNiO_3$ ($T =$ terre rare et $A = Ca, Sr$) attribue l'existence d'une distorsion de Jahn-Teller pour $TMnO_3$ (et l'absence de distorsion pour les deux autres composés) à l'abaissement du niveau d'énergie du métal de transition par rapport à celui de O^{2-} quand la force de la liaison augmente selon $Mn \rightarrow Fe \rightarrow Ni$ (Figure 19). L'effet du changement de la nature du métal est équivalent à une augmentation de pression. Tous deux augmentent la covalence de la liaison (donc le transfert de charge).

En effet, appliquer une pression déstabilise les niveaux sp de l'oxygène et provoque une remontée en énergie des bandes correspondantes, d'où un transfert de charges accru. C'est ce

phénomène que nous retrouvons dans les tellures de métaux de transition et en particulier dans IrTe₂ (chapitre 3).

Comme nous venons de le voir, la haute pression présente de nombreuses potentialités dans des domaines très variés allant des domaines fondamentaux jusqu'à des domaines industriels. La haute pression ne sera pas ici utilisée pour la synthèse réactive mais pour l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques des matériaux. Nous nous attacherons en particulier à classer les transitions obtenues et à expliciter les phénomènes structuraux et électroniques à l'aide des différents outils que nous venons de décrire et en utilisant des codes de calcul quantique ab initio.

Références

-
- [1] W. Paszkowicz, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **198**, 142 (2002).
 - [2] C. Balny, K. Heremans, P. Masson, *Biofutur* **112**, 37 (1992).
 - [3] C. Balny, R. Hayashi, K. Heremans, P. Masson, *High Pressure and biotechnology*, J. Libbey Ed., Paris, 224 (1992).
 - [4] M. Dumoulin, R. Hayashi, *Food Sci. Technol. Int Tokyo* **4**, 99 (1998).
 - [5] R. Hayashi, *Trends in High Pressure Biosciences and Biotechnology*, Elsevier, Amsterdam (2002).
 - [6] S. Tian, K. Ruan, J.F. Qian, G. Shao, C. Balny, *Eur. J. Biochem* **267**, 4486 (2000).
 - [7] P. Masson, C. Tonello, C. Balny, *J. Biomed. Biotech.* **2**, 85 (2001).
 - [8] M.T. Kalichevski, D. Knorr, P.J. Lillford, *Trends in Food Sci. Technol.* **6**, 253 (1995).
 - [9] G. Demazeau, *High Pressure Research* **18**, 203 (2000).
 - [10] H. Liander, *Industrial Diamond Riview*, 412 (1980).
 - [11] H.P. Bonvenkerk, F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, *Nature* **184**, 1094 (1959).
 - [12] S. Yazu, T. Nakai, *Applications of diamond films and related materials*, 37 (1991).
 - [13] G. Demazeau, *Le carbone dans tous ses états*, éd. Berbier et Lefranc, Gordon-Breach, chap.XIII : Le diamant et les matériaux dérivés (1998).
 - [14] L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, *Material Science and Engineering*, **B10**, 149 (1991).
 - [15] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault, *J. Mater. Sci.* **35**, 1 (2000).

-
- [16] P.W. Bridgman, *The physics of High pressure*, 2nd Edition, G. Bell & sons, Londres (1949).
- [17] P.W. bridgman, *Collected experimental papers*, 7 vol, Harvard University Press, Cambridge, Ma (1964).
- [18] R. Letoulllec, J.-P. Pinceaux, P. Loubeyre, *High Pressure Research* **1**, 77 (1988).
- [19] C. Fouassier, *Luminescence* (1984).
- [20] J.A. Xu, H.K. Mao, P.M. Bell, *Science* **232**, 1404 (1986).
- [21] Geneys, C., Vilminot, S.;le Cot, L., *Acta Crystallographica B* **32**, 3199 (1976).
- [22] P. Caro, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **262**, 992 (1966).
- [23] M. Sieskind, J. Morel, *J. Solid State Chem.* **144**, 339 (1999).
- [24] F. Datchi, Thèse, Université de Paris VI (1997).
- [25] M. Taravillo, V. Garcia Baonza, J. Nunez, M. Caceres, *Physical Review B* **54**, 7034 (1996).
- [26] M. Taravillo, V. Garcia Baonza, J. Rubio, J. Nunez, M. Caceres, *J. Phys. Chem. Solids* **63**,1715 (2002).
- [27] X.-Q. Deng, Z.-T. Yan, *J. Phys. Chem. Solids* **63**, 1737 (2002).
- [28] M. Eremets, *High Pressure Experimental method*, Oxford science Publications (1996).
- [29] J.-C. Chervin, J. Peyronneau, *La pression : un outil pour les sciences*, CNRS Editions, (2003).
- [30] A.K. Singh, *J. Appl. Phys.* 73, 4278, **1993**.
- [31] G.J. Piermarini, R.A. Forman, S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 1061 (1979).
- [32] A. Thompson et col., *X Ray Data Booklet*, Lawrence Bereley National Laboratory, disponible sur <http://xdb.lbl.gov/>.
- [33] Pour plus de détails voir le site www.synchrotron-soleil.fr.
- [34] G. Fiquet, D. Andrault, J.-P. Itié, P. Gilet, P. Richet, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **95**, 1 (1996).
- [35] Pour plus de détails voir www.esrf.fr.
- [36] D.L. Anderson, *Theory of the Earth*, Boston Ma : Blackwell scientific publications (1989).
- [37] F.D. Stacey, B.J. Brennan, R.D. Irvine, *Geophys. Surveys* **4**, 189 (1981).
- [38] P. Vinet, J.R. Smith, J. Ferrnate, J.H. Rose, *Phys. Rev. B* **35**, 1945 (1995).
- [39] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth interior*, Cambridge University Press, Cambridge.

-
- [40] P. Papon, J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann Editeurs (1990).
- [41] Chakyrova, D., *Irreversibility Analysis of Mass-Transfer Processes in Nitrogen Saturation of Technically Pure Iron*, Machine Engineering and Technologies, ISSN 1312-0859 (2004).
- [42] Roussev, D., D. Chakyrova, V. Grigorova, *Heat-Exchange Irreversibility Analysis in Thermal-Treatment Process*, Machine Engineering and Technologies, ISSN 1312-0859 (2004).
- [43] V. Grigorova, private communication.
- [44] Prigogine, I., R. Defay, *Chemical Thermodynamics*, Novosibirsk, **1966** (Russian edition).
- [45] Prigogine, I., *Introduction to Irreversible Processes Thermodynamics*, Moscow (1960) (Russian edition).
- [46] Eberling, V., *Structures forming in irreversible processes*, Moscow (1979) (Russian edition).
- [47] G. Jaeger, The Ehrenfest classification of phase transitions : introduction and evolution, *Arch. Hist. Exact Sci.* **53**, 51 (1998).
- [48] D. Andrault, G. Ficquet, F. Guyot, M. Hanfland, *Science* **23**, 720 (1998).
- [49] M.Jafari, Thèse, Université de Picardie (1991).
- [50] Srinivasa R.B., Sanyal S.P., *Physical Review B* **42**, 1810 (1990).
- [51] Y. Kudoh, C.T. Prewitt, L.W. Finger, E. Ito, *High-Pressure Research : Application to Earth and Planetary Sciences* AGU (1992).
- [52] J.-C. Brochon, 2ème forum de la technologie des hautes pressions, 81 (1999).
- [53] C. Soulard, S. Jobic, M. Evain, *DEA*, Université de Nantes (2001).
- [54] E.M. Stolper, T.J. Ahrens, *Geophys. Res. Lett.* **14**, 1231 (1987).
- [55] T. Tsuchiya, T. Yamanaka, M. Matsui, *Phys. Chem. Minerals* **27**, 149 (2000).
- [56] C. Hannay et al., *Inorg. Chem.* **36**, 5580 (1997).
- [57] J. Badro, G. Fiquet, F. Guyot, J.-P. Rueff, V.V. Struzhkin, G. Vankó, G. Monaco. *Science* **300**, 789 (2003).
- [58] I.J. Parker, M. Masegawa, T. Atou, J.V. Badding, *Eur. J. Solid State Chem.* **34**, 693 (1997).
- [59] A. Bocquet et col., *Phys. Rev. B* **45**, 1561 (1992).
- [60] G. Demazeau et col., *Solid J. State Chem.* **3**, 582 (1971).

Chapitre 2

Etude structurale et électronique de dichalcogénures de métaux de transition MQ_2 à pression ambiante

1. Présentation des dichalcogénures de métaux de transition MQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	54
1.1 Description structurale des disulfures MS_2 et des séléniures MSe_2 de métaux de transition	55
1.1.1 Description des composés MS_2 et MSe_2 lamellaires	55
1.1.2 Description des composés MS_2 et MSe_2 tridimensionnels	56
1.1.3 Origine électronique des préférences structurales des composés MS_2 et MSe_2	57
1.1.4 Originalités structurales dans le domaine 3D	60
1.2 Description structurale des ditellurures de métaux de transition : structure CdI_2 polymère	61
2. Etude à pression ambiante de la famille PtQ_2 ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)	64
2.1 Origine électronique et structurale de la faible valeur de c/a dans la famille PtQ_2	65
2.1.1 Paramètres et résultats des calculs ab initio : évolution des propriétés électroniques en fonction de Q	65
2.1.2 Caractéristiques électroniques et structurales de la famille PtQ_2	71
2.1.2.1 Mise en évidence du transfert de charges et implication sur le rapport c/a	71
2.1.2.2 Redescription structurale	74
2.1.2.3 Origine structurale de la valeur de c/a	75
2.1.2.4 Conclusion	77
2.2 Interactions orbitales et préférences structurales : cas de PtO_2	77
2.2.1 Description structurale du type rutile	78
2.2.2 Paramètres des calculs	78
2.2.3 Description des interactions orbitales $d(\text{M})$ et $p(\text{O})$ dans PtO_2 et TiO_2	81
2.2.3 Différence de covalence des liaisons Pt-O et Ti-O dans PtO_2 et TiO_2 : implications sur la stabilisation en énergie des types structuraux	85
2.3 Conclusion	86
Références	87

Les dichalcogénures lamellaires constituent environ deux tiers des dichalcogénures de métaux de transition MQ_2 répertoriés dans la littérature. Dans les années 1970 et 1980, ils ont donné lieu à de nombreuses études¹ menées au laboratoire sous la direction du Pr. Jean Rouxel. Ces composés possèdent une forte anisotropie de liaisons : des liaisons fortes au sein des couches et des interactions plus faibles, les interactions de van der Waals, assurant le lien entre ces couches. L'une des conséquences directes d'une telle organisation structurale est la possibilité de réaliser des clivages, d'obtenir des propriétés de lubrification² ou d'observer des propriétés physiques anisotropes.³ L'un des points les plus intéressants dans la famille des dichalcogénures lamellaires réside dans la possibilité d'intercaler entre les couches divers types d'ions, voire de molécules plus ou moins complexes.⁴

Les ditellurures MTe_2 font partie de cette grande famille des dichalcogénures lamellaires : ils cristallisent majoritairement dans le type structural de la phase CdI_2 avec des liaisons Te-Te intermédiaires entre la distance courte caractéristique d'une paire $(Te_2)^{2-}$ ($\sim 2,75$ Å) et la distance plus longue associée à une interaction de van der Waals $Te^{2-} \dots Te^{2-}$ ($\sim 3,9$ Å). Qui plus est le rapport c/a observé dans ces phases diffère notablement de la valeur théorique attendue pour un empilement hexagonal compact d'anions. En cela, ils présentent une anomalie structurale par rapport aux disulfures et aux diséléniures qui adoptent des structures cristallographiques tridimensionnelles (3D) ou bidimensionnelles (2D) en fonction de la position du métal dans le tableau périodique.⁵ Après avoir succinctement décrit les divers types structuraux rencontrés dans la famille des MQ_2 ($Q = S, Se, Te$) et les équilibres oxydo-réducteurs qui existent dans ces matériaux, nous nous sommes intéressés aux composés présentant des structures atypiques dans le domaine de stabilité des structures 3D (pyrite ou marcassite). Il paraissait en effet intéressant d'expliquer les anomalies rencontrées et de discuter les facteurs structuraux et électroniques qui peuvent être à l'origine de ces structures originales. Quatre composés ont plus particulièrement retenu notre attention : PtQ_2 ($Q = S, Se, Te$) et PtO_2 qui présentent tous des structures dérivant du type CdI_2 . Ceci est étonnant à plusieurs égards : PtO_2 a une structure lamellaire, chose exceptionnelle pour un

oxyde binaire de métal de transition, tandis que PtS_2 et PtSe_2 présentent des structures de type CdI_2 alors que des structures pyrite ou marcassite sont attendues. De plus, toutes ces structures de type CdI_2 sont insolites car elles présentent des rapports c/a très inférieurs à la valeur théorique de 1,67 : PtTe_2 possède l'un de ces rapports ($c/a = 1,30$) les plus faibles possibles de la famille des ditellurures MTe_2 et pour les autres composés c/a est de l'ordre de 1,4. L'étude de ces matériaux à pression ambiante nous sera par ailleurs utile afin de mieux comprendre leurs réponses sous haute pression (voir chapitre 3).

1. Présentation des dichalcogénures de métaux de transition MQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

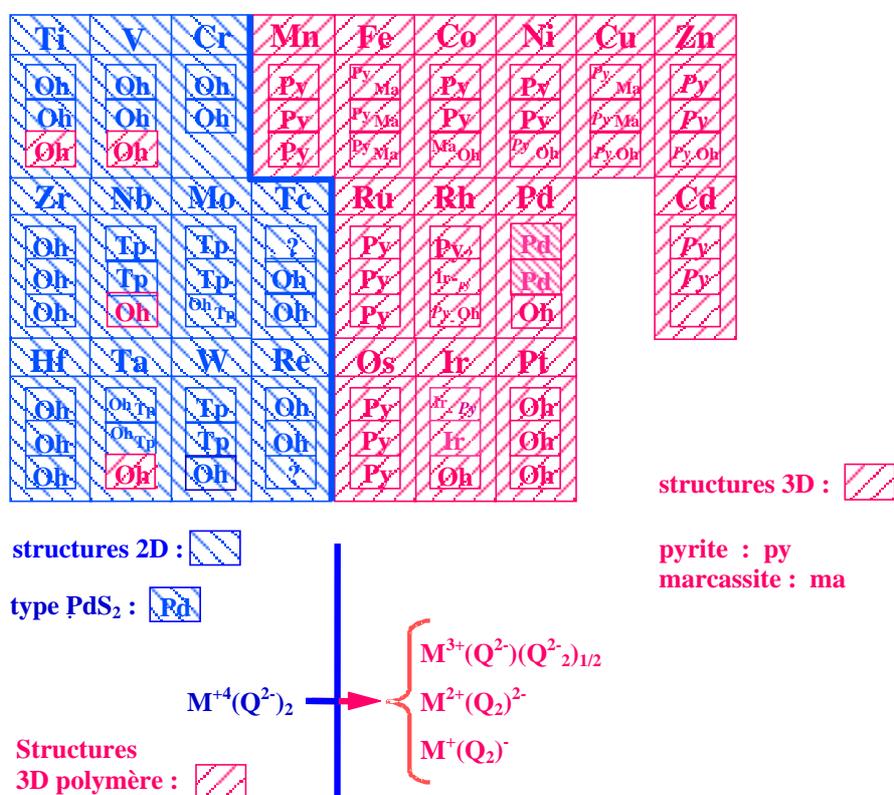


Figure 1: Structure des dichalcogénures de métaux de transition en fonction de la position du métal dans le tableau périodique. Pour un élément de transition donné, nous reportons de haut en bas la variété structurale du disulfure, du disélénure et du ditellurure. La frontière entre structures bidimensionnelles (en bleu) et tridimensionnelles (en rouge) est symbolisée par un trait épais. Les sigles Oh et Tp se réfèrent à un environnement octaédrique ou trigonal prismatique de l'élément de transition dans des structures à empilement compact de chalcogènes, tandis que les structures pyrite et marcassite se symbolisent, respectivement par Py et Ma. Dans le domaine 3D, PdS_2 et PdSe_2 adoptent une structure lamellaire qui leur est spécifique (Pd) due à la coordinence carrée du métal en configuration d^8 . IrQ_2 ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$), RhSe_2 et la nouvelle variété métastable de FeS_2 présentent des cations avec un nombre d'oxydation III et 50% des chalcogènes sous forme de paires $(\text{Q}_2)^{2-}$. Des symboles en italiques indiquent la nécessité d'utiliser la haute pression pour la synthèse du matériau.

La Figure 1⁶ résume les différents types structuraux adoptés par les composés MQ₂. La première ligne correspond aux disulfures MS₂, la deuxième aux diséléniures MSe₂ et la troisième aux ditellures MTe₂. La structure des dichalcogénures de métaux de transition MQ₂ (Q = S, Se, Te) évolue en fonction de la position de l'élément M dans le tableau périodique. Nous allons tout d'abord décrire la situation des composés MS₂ et MSe₂.

1.1 Description structurale des disulfures MS₂ et des séléniures MSe₂ de métaux de transition

1.1.1 Description des composés MS₂ et MSe₂ lamellaires

Pour les disulfures et les diséléniures, les éléments situés en début de période présentent des structures à caractère lamellaire avec pour équilibre de charges M⁴⁺(Q²⁻)₂. Les trois grands types structuraux correspondants sont CdI₂, NbS₂ et MoS₂. La structure des dichalcogénures lamellaires repose sur un empilement hexagonal compact d'anions. Pour faciliter la description des différents empilements possibles, les couches anioniques sont désignées sur la Figure 2 par les lettres majuscules A, B ou C. Les plans cationiques sont eux notés en minuscule (a, b ou c) en fonction de la position du métal par rapport à celle du chalcogène appartenant aux couches A, B ou C (un métal d'une couche x étant à l'aplomb d'une couche X).

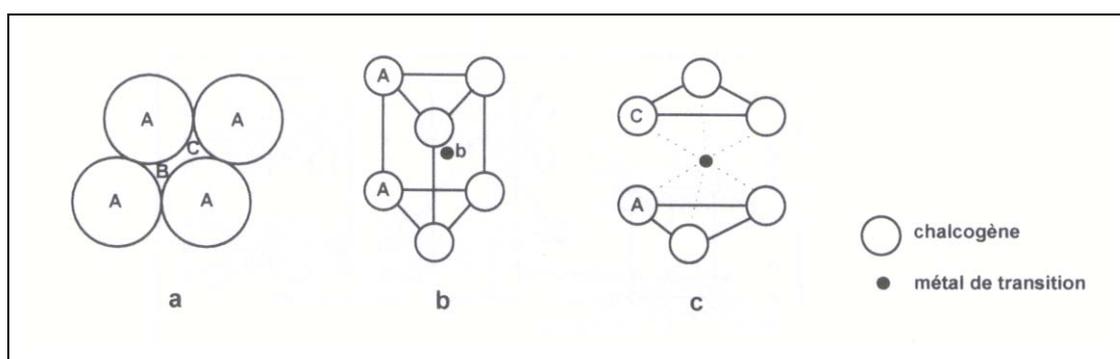


Figure 2 : Schéma des deux types d'environnement atomique du métal dans les dichalcogénures de métaux de transition MQ₂: A, B, C désignent les trois positions possibles de l'anion dans un environnement compact (a), environnement trigonal prismatique de M (b) et environnement octaédrique de M (c).

Les structures lamellaires MQ₂ se caractérisent par l'occupation d'un espace sur deux entre les couches anioniques. La coordinence du métal est soit octaédrique soit trigonale

(Figure 3). Certains métaux (Ta, Nb et Mo)⁷ possèdent la particularité d'être stables en coordinence octaédrique comme en coordinence trigonale.

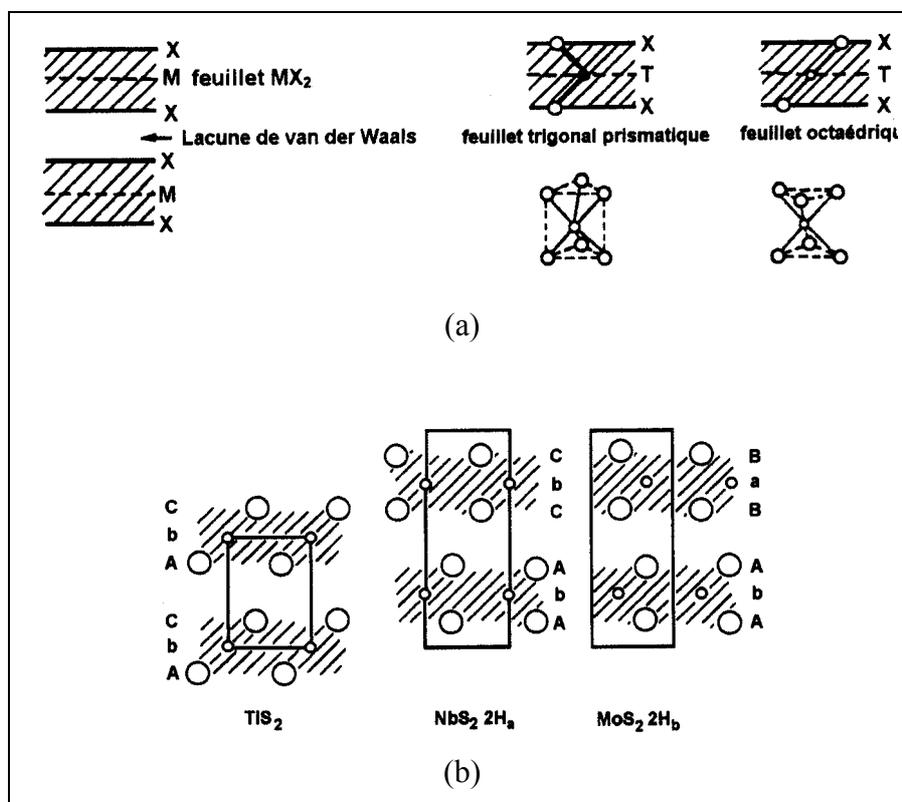


Figure 3: Représentation des différents empilements possibles pour les MQ_2 lamellaires. (a) Caractéristiques de base des dichalcogénures lamellaires. T correspond à un métal de transition en coordinence trigonale et M en coordinence octaédrique. (b) Types structuraux TiS_2 , $2H-NbS_2$ et MoS_2 .

La structure CdI_2 des dichalcogénures des éléments du groupe 4 est décrite par la séquence infinie $[AbC][AbC]$ d'empilement hexagonal compact.⁸ Le métal réside alors en site octaédrique. La structure $2H-NbS_2$ est par contre décrite par une séquence $[AbA][CbC]$, les séquences d'empilement $[AA]$ et $[CC]$ définissant alors des sites trigonaux prismatiques occupés par le métal. MoS_2 présente un empilement de couches trigonaux prismatiques différent de celui de NbS_2 , avec une séquence anionique $[AbA][BaB]$. De ces trois types structuraux peuvent dériver une grande variété de polytypes obtenus par glissement des feuillets les uns par rapport aux autres.⁹

1.1.2 Description des composés MS_2 et MSe_2 tridimensionnels

Les dichalcogénures avec des métaux de transition situés à la droite de Cr, de Tc et de Re cristallisent, eux, dans des types structuraux tridimensionnels, le plus souvent de type pyrite ou marcassite. L'équilibre des charges s'écrit alors $M^{2+}(Q_2)^{2-}$, voire $M^+(Q_2)^-$ pour le

cuivre. Les structures de type marcassite se décrivent dans une maille orthorhombique (groupe d'espace $Pn\bar{m}$). Elles sont constituées d'octaèdres MQ_6 localisés au centre et à l'origine de la maille et liés entre eux par la mise en commun d'arêtes, formant ainsi des chaînes parallèles à l'un des axes de la maille. Ces chaînes sont elles-mêmes liées entre elles par la mise en commun de sommets¹⁰ (Figure 4).

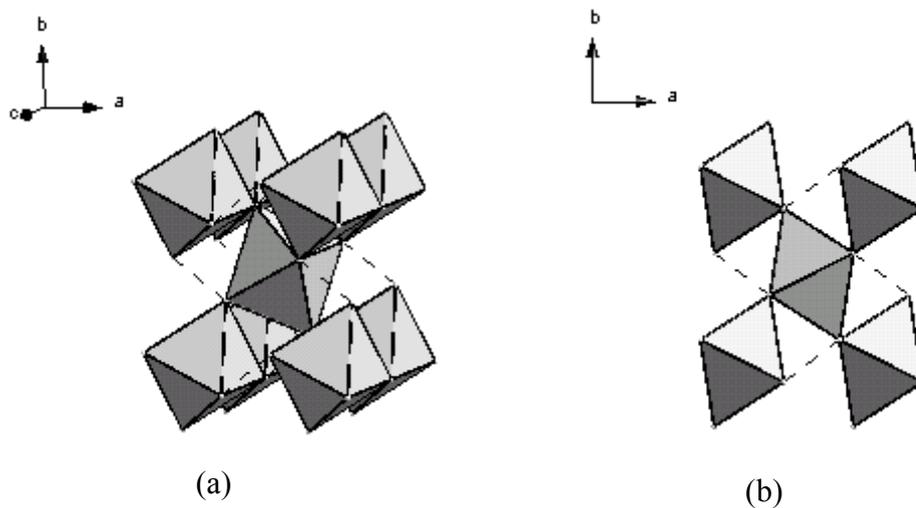


Figure 4 : Représentation d'une structure de type marcassite en perspective (a) et en projection selon c (direction d'empilement des octaèdres formant des chaînes). Les liaisons Q-Q sont représentées en traits pointillés.

Les structures de type pyrite cristallisent dans une maille cubique de groupe d'espace $Pa\bar{3}$. Elles sont constituées d'octaèdres MQ_6 placés au milieu des faces et à l'origine de la maille. Ces polyèdres ne sont liés entre eux que par leurs sommets (Figure 5). Les formes pyrite et marcassite sont caractérisées par la présence de liaisons Q-Q courtes ($\sim 2,05 \text{ \AA}$ pour $Q = S$ et $\sim 2,35 \text{ \AA}$ pour $Q = Se$) qui traduisent la présence de dimères Q_2^{2-} dans la structure.

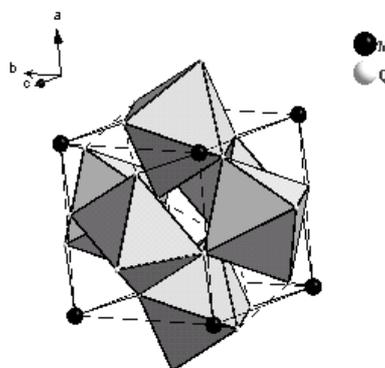


Figure 5 : Représentation d'une structure de type pyrite. Les octaèdres sont liés uniquement par leurs sommets. Les paires Q-Q sont représentées en traits pointillés.

1.1.3 Origine électronique des préférences structurales des composés MS_2 et MSe_2

Examinons plus en détail les structures de bandes électroniques pour comprendre le passage entre les différents types structuraux que nous venons de décrire. L'évolution entre structures 2D et 3D trouve son origine dans une compétition oxydo-réductrice entre les niveaux électroniques cationiques d et anioniques sp. De façon simplifiée, les structures de bandes des dichalcogénures peuvent se scinder en trois domaines distincts. Une première bande, formée des niveaux sp anioniques, se situe à basse énergie. Une seconde bande, constituée des niveaux sp cationiques, est très fortement déstabilisée en énergie et n'est jamais occupée. Entre ces deux blocs, se positionnent les niveaux d du cation (Figure 6). Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux d du métal de transition éclatent en blocs e_g/t_{2g} pour un environnement octaédrique et a'_1, e' et e'' pour un environnement trigonal prismatique. La position des bandes d par rapport à la bande sp anionique et les taux de remplissage gouverneront l'adoption de tel ou tel arrangement structural. Les niveaux sont stabilisés en énergie en allant de la gauche vers la droite du tableau périodique et le sommet de la bande de valence s'élève quand on passe du soufre au tellure.

Les métaux situés en début de période possèdent des niveaux d suffisamment haut en énergie pour qu'ils ne recouvrent pas la bande sp anionique. En conséquence, le métal transfère ses électrons d vers les niveaux antiliants en haut de la bande sp du chalcogène jusqu'à un remplissage total de celle-ci. Il s'en suit des distances $Q^{2-}-Q^{2-}$ importantes et les feuilletts $[MQ_2]$ sont alors séparés par une lacune de van der Waals. La structure lamellaire ainsi formée contient un métal dans un état oxydé +4. L'équilibre des charges s'écrit donc $M^{4+}(Q^{2-})_2$. Parmi les structures 2D ainsi formées, le métal peut adopter soit une coordinence octaédrique, soit une coordinence trigonale prismatique. Pour mettre en évidence l'influence de la nature du métal de transition sur le type structural adopté, examinons le cas des disulfures des éléments de la colonne 4 (Ti, Zr, Hf). Le métal, au degré d'oxydation IV, présente une configuration d^0 et adopte un environnement octaédrique. Le matériau est semi-conducteur.¹¹ Si on se déplace vers la droite du tableau périodique en remplaçant l'élément 4 par du niobium, la coordinence du métal est alors trigonale prismatique en raison de sa configuration électronique d^1 . En effet, sous l'effet du champ cristallin, le bloc d ne se scinde plus en deux bandes mais en trois bandes conduisant à une stabilisation électronique supérieure à celle d'un environnement octaédrique.¹²

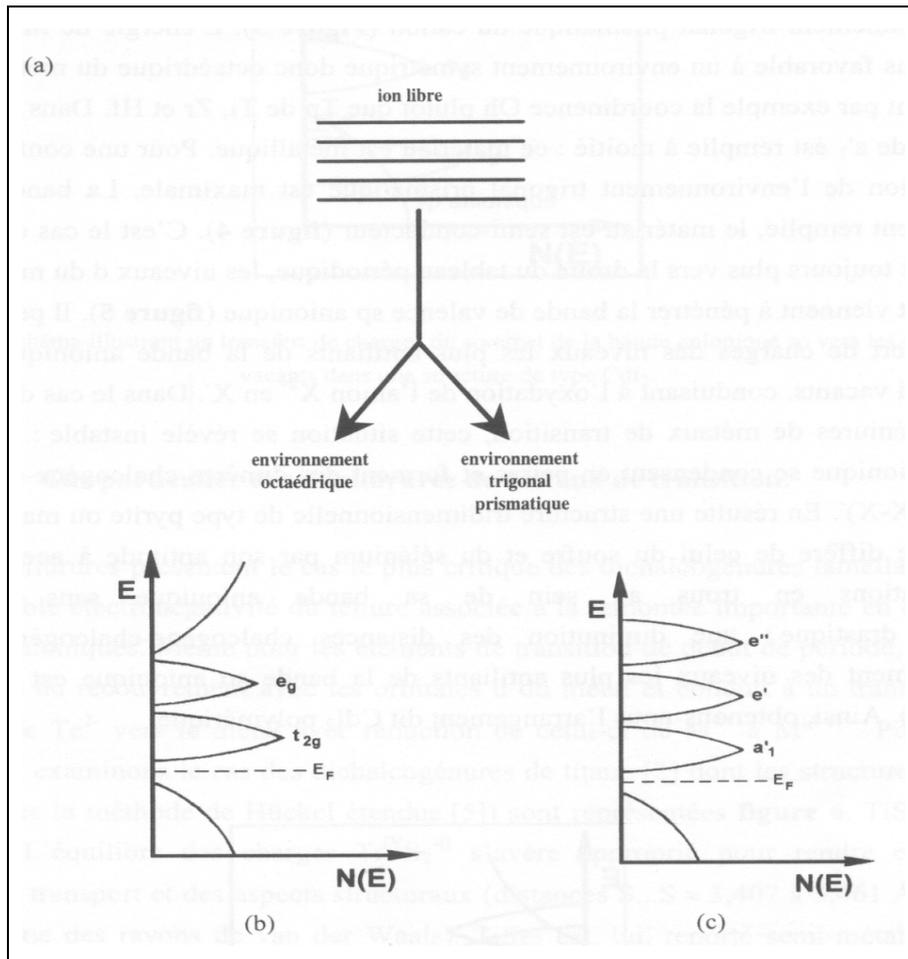


Figure 6 : Schéma de la levée de dégénérescence des niveaux d (a) d'un composé MQ_2 en environnement octaédrique (b) et trigonal prismatique (c).

Dans le cas de NbS_2 , la nouvelle bande a'_1 est remplie à moitié : le matériau est métallique. Pour une configuration d^2 , la stabilisation de l'environnement trigonal prismatique est maximale. La bande a'_1 est alors entièrement remplie, le matériau est semi-conducteur. C'est le cas de MoS_2 .¹³

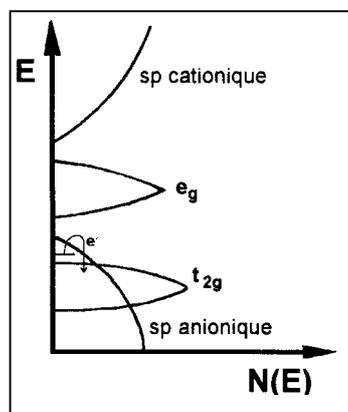


Figure 7 : Schéma illustrant un transfert de charges du sommet de la bande anionique sp vers les niveaux d vacants dans une structure de type CdI_2 .

En se déplaçant un peu plus vers la droite du tableau périodique, l'électronégativité du métal augmentant, les niveaux d du métal de transition baissent encore plus en énergie et viennent recouvrir le haut de la bande sp anionique (Figure 7). Il peut alors exister un transfert de charges des niveaux les plus antiliants de la bande anionique vers les niveaux d libres du métal, conduisant à l'oxydation de l'anion Q^{2-} vers Q^- . Au fur et à mesure de l'oxydation du chalcogène, des trous apparaissent en haut de la bande sp. Dans le cas des disulfures et des diséléniures de métaux de transition, cette situation se révèle instable : les trous de la bande anionique sont thermodynamiquement instables et se condensent pour former des paires $(Q_2)^{2-}$. L'équilibre des charges s'écrit alors $M^{2+}(Q_2)^{2-}$, voire $M^+(Q_2)^-$. Cette fois les niveaux antiliants du haut de la bande sp anionique sont dépeuplés et les distances $Q...Q$ diminuent. En conséquence la structure 2D devient 3D de type pyrite ou marcassite.

1.1.4 Originalités structurales dans le domaine 3D

Dans le domaine 3D que nous venons de décrire, il existe des exceptions structurales : les composés de type IrS_2 (IrS_2 et $IrSe_2$), PdS_2 (PdS_2 et $PdSe_2$) et la famille PtQ_2 forment, entre autres, des îlots originaux. La famille PtQ_2 dérive du type CdI_2 et sera décrite plus précisément dans la deuxième partie de ce chapitre. Dans les composés de type IrS_2 ¹⁴, des octaèdres isolés et des paires d'octaèdres s'organisent dans une maille orthorhombique (groupe d'espace $Pnam$) constituant des cavités 1×1 et 2×1 (Figure 8), ces dernières rappelant celles existant dans les structures ramsdellites.

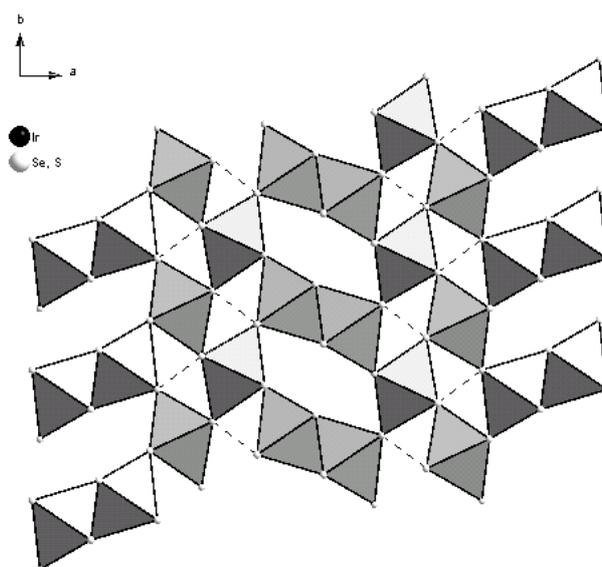


Figure 8 : Représentation d'une structure de type IrS_2 . Les paires Q-Q sont représentées en traits pointillés.

Le type PdS_2 ,^{10,15} quant à lui, présente des plans carrés PdQ_4 connectés entre eux par des sommets (Figure 9), formant ainsi des cavités en forme de losange et des feuillets empilés suivant c et séparés par des distances de van der Waals (pour une description plus détaillée, voir chapitre 3).

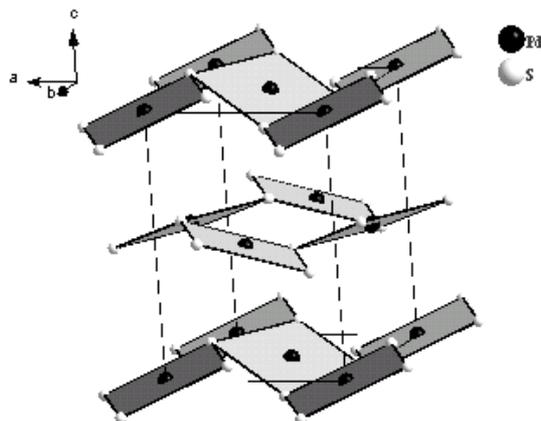


Figure 9 : Représentation en projection selon c d'une structure de type PdS_2 . Les carrés sont liés entre eux par leurs sommets.

Malgré l'existence de quelques originalités structurales, la ségrégation entre structures bi et tridimensionnelles est bien nette pour les sulfures et les sélénures. Il n'en va pas de même pour les ditellures de métaux de transition qui présentent souvent des arrangements structuraux dérivant du type CdI_2 avec des liaisons M-M pour les éléments des groupes 5 et 6,^{16,17} et des liaisons Te...Te interfeuillelet pour les groupes 7 à 12. Ce sont ces derniers, présentant des caténations anioniques, qui nous intéresseront lors de notre étude et que nous allons décrire ici.

1.2 Description structurale des ditellures de métaux de transition : structure CdI_2 polymère

Du point de vue de la compétition oxydo-réductrice entre anion et cation, les tellures constituent sans doute le cas le plus difficile à discuter parmi les dichalcogénures lamellaires, du fait de la plus faible électronégativité du tellure associée à une remontée importante en énergie des niveaux sp anioniques. Même pour les métaux de transition de début de période, ceci induit fréquemment un recouvrement des niveaux sp du tellure avec les niveaux d du métal et conduit à un transfert partiel d'électrons de Te^{2-} vers le métal avec réduction de ce dernier de M^{4+} à $\text{M}^{(4-\epsilon)+}$ (voir Figure 7). Comme les niveaux les plus hauts de la bande

anionique sont antiliants, les distances Te...Te diminuent avec le dépeuplement de la bande. Ce phénomène peut même induire des liaisons partielles ou étendues dans le sous-réseau anionique, donnant naissance à des contacts courts liants polymères. Le dépeuplement des niveaux les plus antiliants de la bande anionique de Te conduit alors à l'établissement de liaisons chalcogène-chalcogène. Les transferts électroniques associés ont pour conséquence l'apparition de trous en haut de la bande sp(Te). Or, contrairement au soufre et au sélénium, le tellure se caractérise par une aptitude à accepter une forte concentration en trous sans réarrangement structural drastique. On obtient alors un arrangement dit CdI₂ polymère^{6,18} (structure bidimensionnelle avec caténation des atomes de chalcogène).

Nombreux sont les ditellurures à adopter un arrangement structural de type CdI₂ polymère. Nous en avons regroupés quelques uns au sein du Tableau 1.

Tableau 1 : Paramètres, rapports c/a et distances tellure-tellure (Å) dans les tellurures de métaux de transition avec les structures classique et polymère de type CdI₂.⁶

Composés	TiTe ₂	ZrTe ₂	HfTe ₂	CoTe _{1,7}	RhTe ₂	IrTe ₂	NiTe ₂	PdTe ₂	PtTe ₂	CuTe ₂	ZnTe ₂
a (Å)	3,757	3,950	3,949	3,802	3,92	3,928	3,855	4,037	4,026	3,95	3,98
c (Å)	6,513	6,630	6,651	5,411	5,41	5,405	5,256	5,126	5,221	5,49	5,25
c/a	1,733	1,680	1,68	1,42	1,38	1,38	1,36	1,27	1,30	1,39	1,32
V (Å ³)	79,61	89,58	89,82	67,71	72,0	72,23	67,67	72,33	73,28	74,18	72,02
d ₁ ^(a)	-	-	-	3,521	-	3,558	3,461	3,441	3,526	-	-
d ₂ ^(b)	3,913	4,025	4,032	3,446	3,53	3,498	3,429	3,487	3,464	3,56	3,49
d ₃ ^(c)	3,757	3,950	3,949	3,802	3,92	3,928	3,854	4,036	4,025	3,95	3,98
	← CdI ₂ classique →			←	CdI ₂ polymère						→

^a distance prise au sein d'un feuillet, de part et d'autre du métal.

^b distance entre deux feuillets d'atomes Q au travers de la lacune de van der Waals.

^c distance entre deux feuillets d'atomes Q de même coordonnée z d'une même couche.

Ces matériaux à structure polymère se caractérisent par des volumes de maille nettement inférieurs à ceux de HfTe₂ et ZrTe₂ avec un rapport c/a faible de l'ordre de 1,30 et des distances Te...Te d'environ 3,50 Å. Ces distances, inférieures à celles observées dans TiTe₂, sont à corrélérer à un accroissement important du recouvrement des bandes p(Te) et d(M). Prenons pour exemple IrTe₂. Eu égard à la forte stabilité électronique de la configuration d⁶ bas spin du métal de transition, l'équilibre des charges s'écrit M³⁺(Te^{-1,5})₂.¹⁹ La bande sp anionique cède un électron au métal de transition qui se voit réduit de +4 à +3. Ce phénomène se traduit par une forte diminution des distances interchalcogène du fait du dépeuplement des niveaux les plus antiliants de la bande sp anionique induisant alors un comportement métallique. Ce dépeuplement s'avère suffisamment intense pour conduire à

l'établissement de liaisons Te-Te interfeuillet. Des populations de recouvrement positives de 0,046 e⁻/liaison ($d_{\text{Te-Te}} \sim 3,4998 \text{ \AA}$), supérieures à celles calculées pour un matériau purement CdI₂ (par exemple TiTe₂), rendent compte d'un dépeuplement de la bande sp anionique plus important dans IrTe₂ que dans TiTe₂⁶ et prouvent l'existence de véritables contacts courts liants.

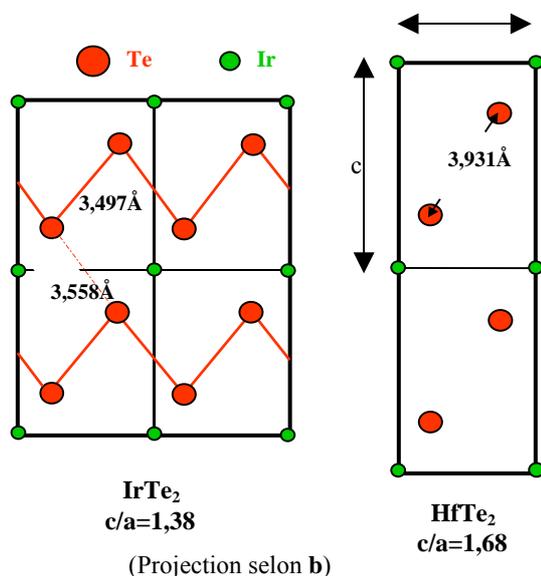


Figure 10 : Projection selon b des structures de HfTe₂ et IrTe₂.

Dans les ditellurures, la nature liante / non-liante des contacts Te...Te, c'est-à-dire l'importance du transfert électronique, peut être modifiée en changeant la nature du métal de transition. La substitution du titane par l'hafnium, plus électropositif, conduit à un recouvrement entre les bandes p et d moindre dans HfTe₂ que dans TiTe₂ (0,3 eV²⁰ contre 0,6 eV²¹) d'où des distances Te... Te interfeuillet de 4,032 Å dans HfTe₂ soit presque 0,2 Å plus longue que dans TiTe₂ ($d_{\text{Te-Te}} = 3,913 \text{ \AA}$). Le zirconium, situé à mi-chemin entre Ti et Hf, présente quant à lui une distance Te... Te intermédiaire de 4,025 Å, en rapport avec un recouvrement des bandes anioniques et cationiques inférieur à celui observé dans TiTe₂, mais supérieur à celui de HfTe₂. Reporté semi-métallique par Klipstein et al., nous attribuons à HfTe₂ l'équilibre des charges $M^{4+}Te^{2-}_2$. Le transfert $Te^{2-} \rightarrow M^{4+}$, s'il existe, doit être relativement faible et insuffisant pour influencer sur les distances Te... Te qui restent en accord avec la somme des rayons de van der Waals. Par ailleurs, le rapport $c/a \sim 1,68$ (Tableau 1) obtenu pour HfTe₂, proche du rapport calculé pour la structure CdI₂ classique ($c/a \sim 1,67$), permet de qualifier HfTe₂ de composé CdI₂ vrai.

2. Etude à pression ambiante de la famille PtQ_2 (Q = O, S, Se, Te)

Parmi les ditellurures MTe_2 de type CdI_2 polymère, PtTe_2 est un cas extrême puisqu'il possède l'un des rapports c/a les plus faibles (1,30). A cette singularité du matériau telluré, viennent s'ajouter les originalités structurales des autres dichalcogénures de platine : PtO_2 , PtS_2 et PtSe_2 . En effet, ces trois derniers composés dérivent tous du type CdI_2 mais présentent un rapport c/a très faible (en moyenne 1,4 contre 1,67 attendu pour un empilement hexagonal compact d'anions). Les cas de PtS_2 et PtSe_2 sont surprenants car ils n'adoptent pas une structure 3D, généralement rencontrée lorsque le métal est à droite du bloc des métaux de transition (cas de Pt). On s'attendrait donc pour ces deux composés à une structure de type pyrite, comme c'est le cas pour NiS_2 et NiSe_2 . PtO_2 est également atypique. Parmi les oxydes binaires, presque tous les oxydes de métaux de transition MO_2 formés à partir de métaux de transition très électropositifs sont fortement ioniques et adoptent généralement une structure tridimensionnelle dans laquelle la répulsion entre les anions O^{2-} est ainsi diminuée, l'anion étant entouré de cations dans les trois directions de l'espace. Pour obtenir des oxydes de basse dimensionnalité, il est nécessaire de séparer les anions O^{2-} avec des contre-cations (c'est le cas de Na_xCoO_2 ou $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$) et/ou d'utiliser des métaux de transition de degré d'oxydation élevé (MoO_3 ou V_2O_5 par exemple)²² pour lesquels la liaison à caractère beaucoup plus covalent entraîne une répulsion électronique plus faible. Il est donc compréhensible que, par exemple, TiO_2 adopte une structure 3D en raison de la grande différence d'électronégativité entre Ti et O (1,54 et 3,44 selon l'échelle de Pauling, respectivement) et non une structure 2D pour laquelle la répulsion anion-anion serait plus importante. Même si la différence d'électronégativité est plus faible entre Pt et O (2,28 et 3,44 respectivement), on peut se demander pourquoi PtO_2 adopte une structure bidimensionnelle. Rappelons par ailleurs que seuls deux autres oxydes binaires métastables lamellaires, CoO_2 et NiO_2 , sont répertoriés. Ils sont obtenus par désintercalation électrochimique^{23,24} et présentent un intérêt majeur dans les batteries au lithium.

Jusqu'à ce jour le lien entre la nature des liaisons et la structure électronique des composés lamellaires PtQ_2 n'avait pas été établi. Nous avons cherché à comprendre la particularité structurale de ces composés et l'origine de la faible valeur du rapport c/a en utilisant des calculs de structure de bandes. Nous avons, dans une première partie, étudié la structure électronique des phases PtQ_2 (Q = O, S, Se, Te). En nous basant sur les résultats théoriques ainsi obtenus il nous a été possible de discuter du rapport c/a . La seconde partie de cette étude est consacrée plus spécifiquement à PtO_2 . Nous avons cherché à comprendre

pourquoi PtO_2 adopte une structure lamellaire de type CdI_2 dans les conditions ambiantes plutôt qu'une structure de type rutile. Pour ce faire, les deux types structuraux (rutile et CdI_2) ont été comparés pour les variétés TiO_2 et PtO_2 .

2.1 Origine électronique et structurale de la faible valeur de c/a dans la famille PtQ_2

2.1.1 Paramètres et résultats des calculs ab initio : évolution des propriétés électroniques en fonction de Q

L'ensemble de l'étude suivante est basé sur des calculs ab initio dont les paramètres sont énoncés ci-dessous. Des calculs FP-LAPW (Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave) ont été menés sur la famille PtQ_2 en utilisant le programme Wien2k.²⁵ Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé²⁶ pour corriger les énergies d'échange et de corrélation. Les rayons de muffin-tin (en u.a.) des différents éléments sont : 2,32 pour Pt, 1,48 pour O, 2,06 pour S, 2,33 pour Se et 2,61 pour Te (nos calculs n'ont pas montré de différences notables quand les rayons de muffin-tin varient). Les paramètres de coupure (« cut-off ») sont $G_{\text{max}} = 14$ et $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}} = 7$ (G_{max} contrôle la coupure des ondes planes et $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$ définit la base d'ondes planes utilisée pour décrire les fonctions d'onde dans la zone interstitielle à l'extérieur du rayon de « muffin-tin »). La partie irréductible de la zone de Brillouin a été intégrée en utilisant un échantillonnage de 2500 points k. L'énergie totale de chaque composé PtQ_2 est minimisée par optimisation de la coordonnée $z(Q)$ en conservant les paramètres de maille a et c expérimentaux. Afin d'analyser les interactions orbitales entre les feuillets, nous avons utilisé la méthode Extended Hückel Tight Binding (EHTB)^{27,28} pour sa facilité d'interprétation en termes d'interactions entre orbitales atomiques. Les valeurs optimisées $z(Q)$ sont données dans le Tableau 2. La coordonnée $z(\text{O})$ de PtO_2 n'ayant pas été affinée expérimentalement,²⁹ nous avons optimisé toutes les coordonnées $z(Q)$ afin de nous assurer de la cohérence de nos résultats. Les diagrammes de dispersion en énergie des bandes calculés à partir des structures optimisées (c'est-à-dire avec les paramètres a et c expérimentaux, et la coordonnée $z(Q)$ optimisée) sont représentés sur la Figure 12, les graphiques correspondants aux densités d'états totale et partielle sur la Figure 11. Les structures de bandes sont représentées entre les points K, M, A et Γ qui permettent d'explorer les propriétés électroniques des phases PtQ_2 à la fois dans le feuillet et perpendiculairement au feuillet. Les orbitales 5d du platine sont regroupées en d_{z^2} , (d_{xz} , d_{yz}) et ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}). Les orbitales p du

chalcogène sont regroupées en p_z et (p_x, p_y) . Le caractère orbitalaire de chaque bande est représenté sur les Figures 13 à 16. Ces résultats seront analysés dans les paragraphes suivants.

Tableau 2 : Paramètres structuraux expérimentaux et calculés des composés PtQ_2 ($Q = O, S, Se, Te$). Les valeurs calculées $z(Q)$ sont celles obtenues issus des optimisations par les calculs FP-LAPW. Ces valeurs calculées seront ensuite utilisées pour obtenir les structures de bandes.

	a (Å)	c (Å)	c/a	z(Q)	
				expérience	calcul ^(a)
PtO_2 ³⁰	3,100	4,161	1,34	0,25	0,2291
PtS_2 ³¹	3,5432	5,0338	1,42	$0,227 \pm 0,010$	0,2413
$PtSe_2$	3,7278	5,0813	1,36	$0,255 \pm 0,003$	0,2466
$PtTe_2$	4,0259	5,2209	1,30	$0,254 \pm 0,005$	0,2603

(a) Seul paramètre optimisé lors de nos calculs, tous les autres paramètres sont expérimentaux.

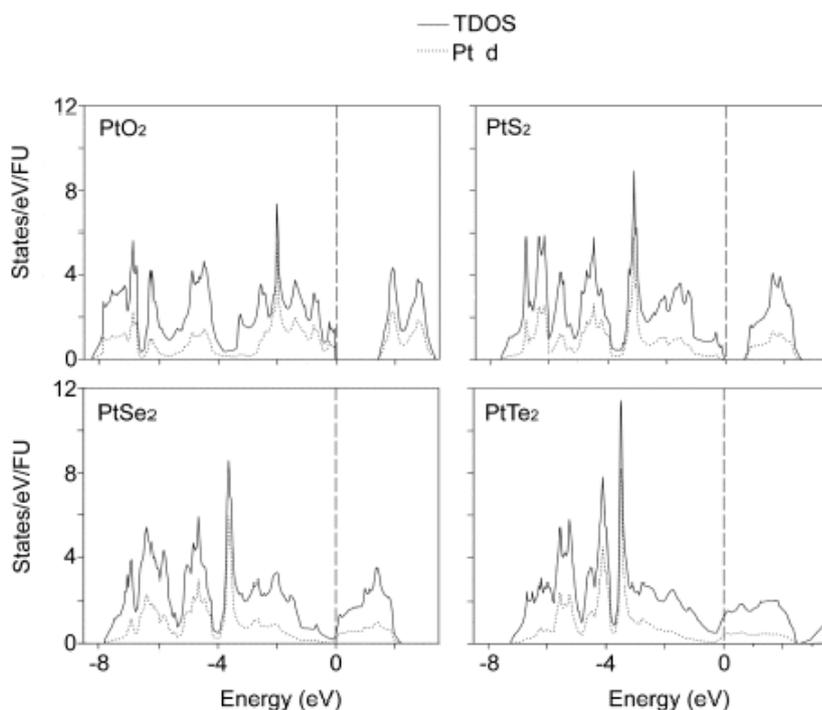


Figure 11 : Représentation des densités d'états totale (TDOS) et partielle obtenues par calculs FP-LAPW des orbitales d pour (a) PtO_2 , (b) PtS_2 , (c) $PtSe_2$ et (d) $PtTe_2$.

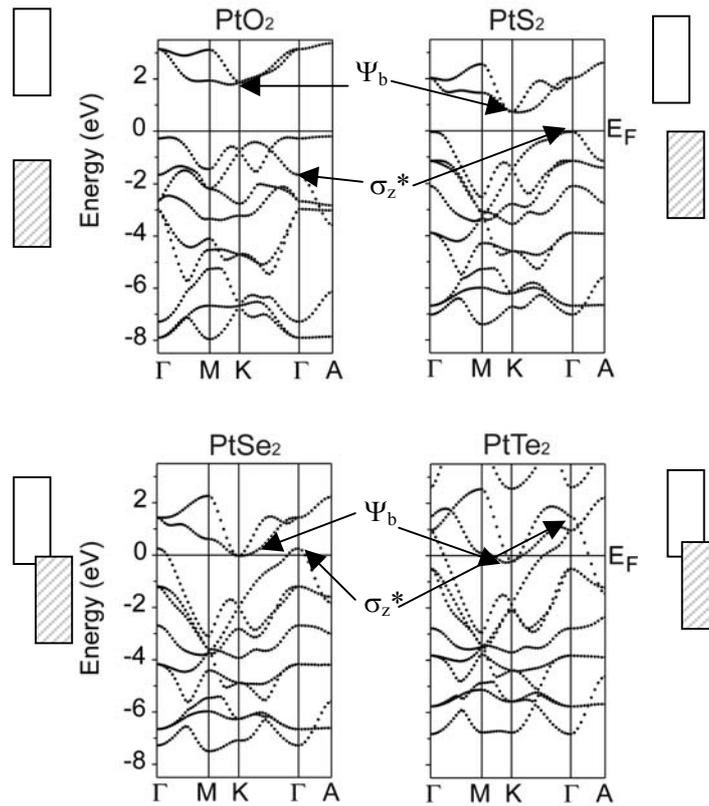


Figure 12 : Schéma de dispersion de bandes pour (a) PtO_2 , (b) PtS_2 , (c) PtSe_2 et (d) PtTe_2 obtenues par des calculs FP-LAPW. $\Gamma = (0, 0, 0)$, $M = (a^*/2, 0, 0)$, $K = (a^*/3, b^*/3, 0)$ et $A = (0, 0, c^*/2)$.

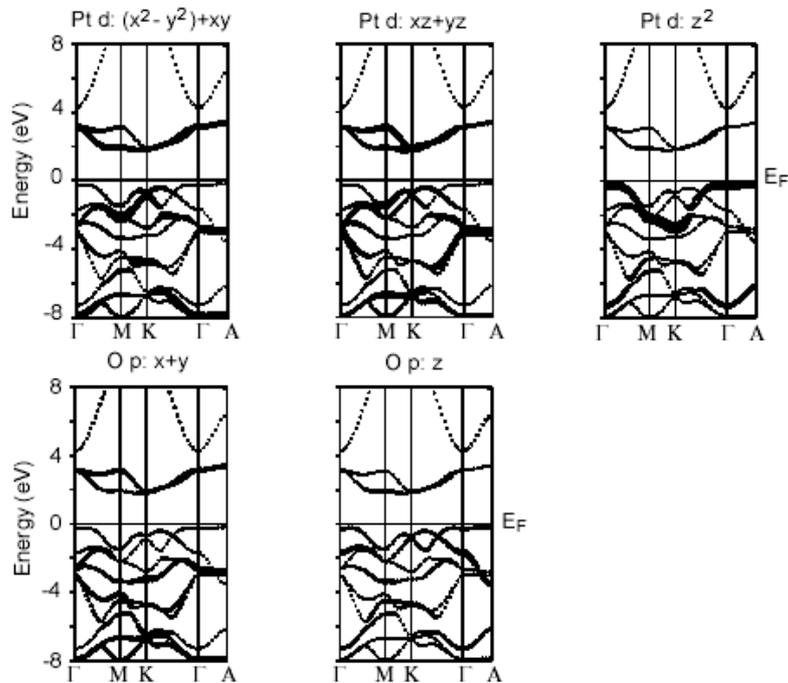


Figure 13 : Dispersion de bandes pour PtO_2 avec représentation du caractère orbitalaire pour les orbitales d du platine et p de l'oxygène.

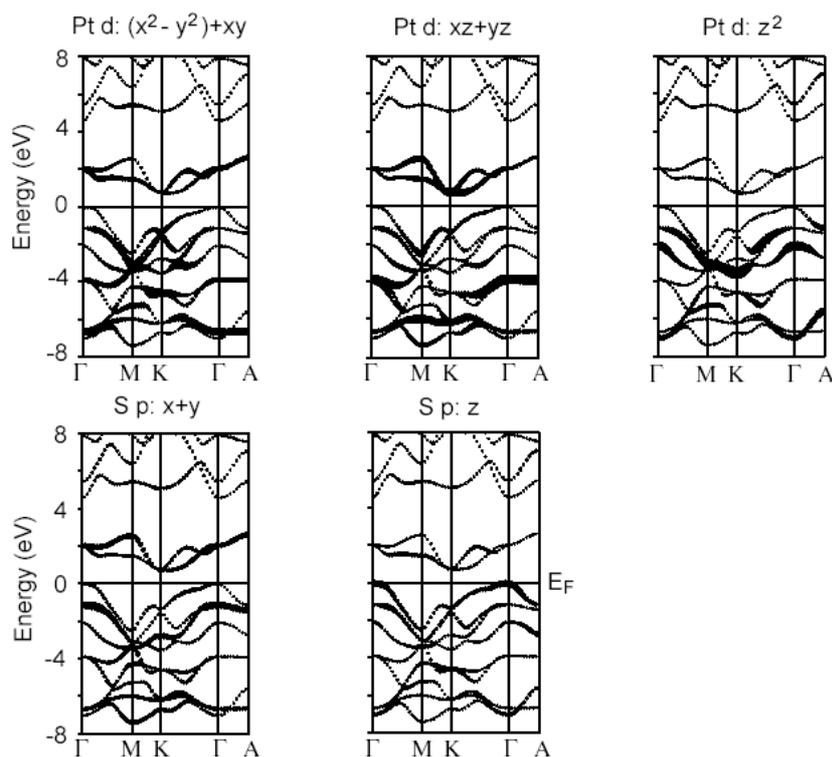


Figure 14 : Dispersion de bandes pour PtS_2 avec représentation du caractère orbitalaire pour les orbitales d du platine et p du soufre.

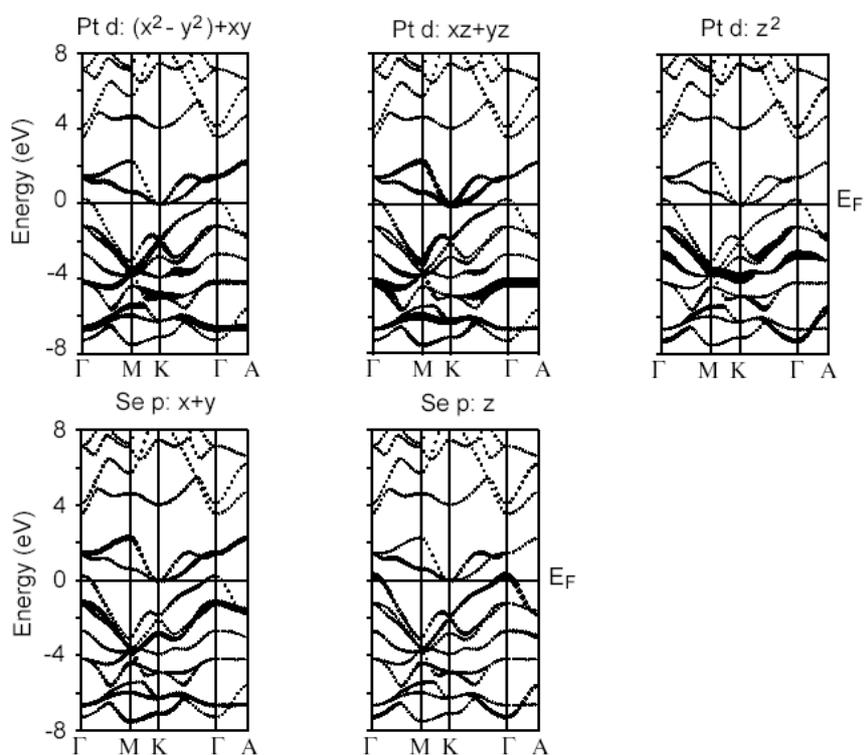


Figure 15 : Dispersion de bandes pour PtSe_2 avec représentation du caractère orbitalaire pour les orbitales d du platine et p du sélénium.

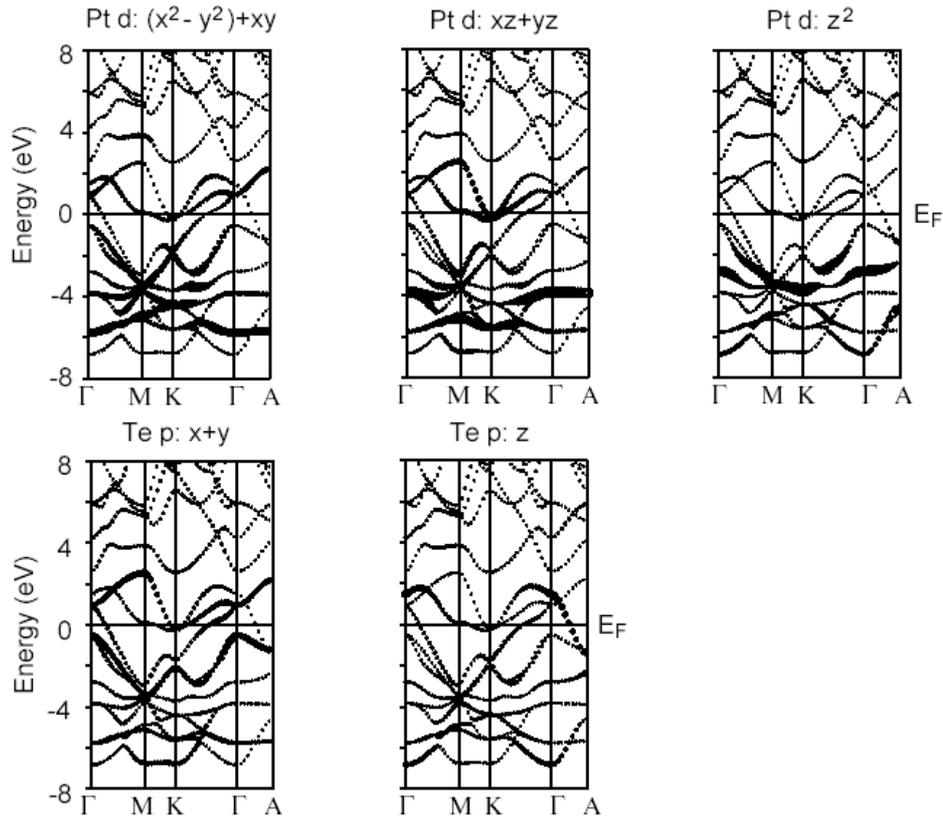


Figure 16 : Dispersion de bandes pour PtTe₂ avec représentation du caractère orbitalaire pour les orbitales d du platine et p du tellure.

Les Figures 11 et 12 montrent que les structures électroniques de PtQ₂ évoluent selon la nature du chalcogène. Pour PtO₂ et PtS₂, les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) sont clairement séparées par une bande interdite directe pour PtO₂ et une bande interdite indirecte plus faible pour PtS₂. La bande interdite disparaît pour PtSe₂ et PtTe₂. De cette étude on déduit que PtO₂ et PtS₂ sont semi-conducteurs, PtSe₂ semi-métallique et PtTe₂ métallique. Les résultats obtenus sont assez similaires à ceux reportés par Guo et al.³² en utilisant la méthode LMTO-ASA^{33,34} à partir des structures reportées dans la littérature et déjà citées. L'évolution des propriétés électriques de la famille PtQ₂ est semblable à celle déterminée pour la famille TiQ₂ (Q = S, Se, Te). Cette tendance s'avère en parfait accord avec une remontée en énergie du sommet de la bande sp anionique de O vers Te. Intéressons-nous à présent aux courbes de dispersion dont l'allure générale pour chaque composé est très proche (Figure 12). Dans l'intervalle de -8 eV à +3 eV, on compte onze bandes qui peuvent être attribuées aux cinq bandes d de Pt et aux six bandes p des deux chalcogènes. Les deux niveaux vides au-dessus du niveau de Fermi, dans le cas de l'oxyde et du sulfure, correspondent au bloc e_g et présentent un caractère d majoritaire (configuration d⁶ de Pt). Pour PtSe₂ et PtTe₂, ce bloc e_g

recouvre significativement la bande sp anionique, comme l'illustrent les schémas sur la Figure 12. Notons d'emblée que le caractère d du bloc « e_g » évolue de l'oxyde au tellurure et que la contribution des orbitales d à ces deux niveaux va en s'estompant de PtO_2 à $PtTe_2$: d'après la courbe de densité d'états (Figure 11), on peut considérer que ces niveaux ont un caractère d pur pour PtO_2 , tandis que le caractère d est très peu marqué pour $PtTe_2$. De plus, les bandes $d-e_g$ sont partiellement remplies dans le cas de $PtTe_2$. La charge effective portée par Pt diminue de O vers Te. Par conséquent, l'équilibre des charges $Pt^{4+}(Q^{2-})_2$ ($Q = Se, Te$) est évidemment à remettre en question en fonction de l'anion. Ce point sera plus amplement analysé dans le chapitre 3 pour $PtTe_2$. Parmi les onze bandes citées, le dernier niveau occupé de la bande de valence localisé au point Γ ne présente pas le même caractère orbitalaire pour l'oxyde et les autres chalcogènes. Dans le cas de PtO_2 ce niveau est à dominante $d_{z^2}(Pt)$. Pour PtS_2 , ce niveau est à dominante sp anionique $3p_z(S)$ et correspond à la combinaison σ_z^* la plus antiliante entre orbitales p_z des ligands, comme représenté sur la Figure 17.

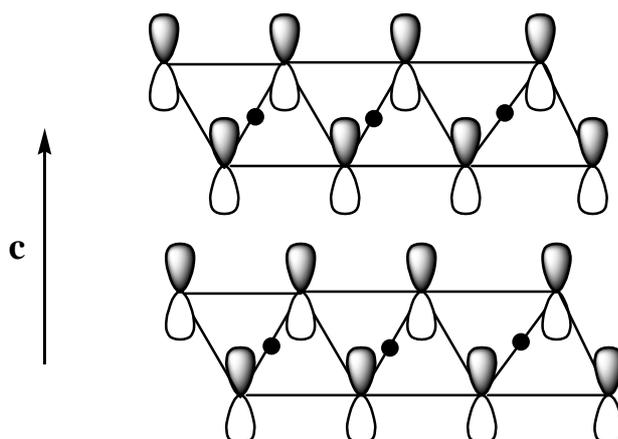


Figure 17 : Représentation schématique des orbitales p_z de O dans la configuration la plus antiliante au point Γ pour deux feuillets PtQ_2 empilés suivant la direction c . Le point noir au centre des losanges correspond à la position de Pt.

Lors du passage du sulfure au tellurure, la bande sp anionique ne fait que monter en énergie sans induire de réelle modification de l'aspect général des diagrammes de dispersion des bandes. Pour cette raison, dans la suite de ce chapitre, nous nous intéressons au niveau σ_z^* , dernier niveau à caractère p_z du chalcogène localisé au point Γ . Ce niveau sera occupé pour l'oxyde et le sulfure, mais vacant pour le sélénium et le tellurure (voir Figure 12). Pour discuter de la compétition oxydo-réductrice entre niveaux anioniques et cationiques dans la série PtQ_2 ($Q=O, S, Se, Te$), nous prendrons une autre référence en énergie : le niveau Ψ_b localisé au point de symétrie K qui correspond, pour PtO_2 et PtS_2 , au premier niveau vide de

la bande de conduction. Dans le cas de PtSe₂ et PtTe₂, le niveau Ψ_b est occupé, il est toujours situé au point K. Dans tous les cas, sa contribution orbitale majoritaire est due aux orbitales d-e_g (d_{xz} et d_{yz}) du platine (Figure 13 à Figure 16) (dans le repère (a, b, c)). Le choix du repère diffère de celui habituellement considéré pour un octaèdre (Figure 18), c'est-à-dire les axes suivants les liaisons Pt-Q (le choix des axes est déterminé par le programme). Cela explique que le bloc e_g ne correspond pas aux orbitales d_{z²} et d_{x²-y²}.

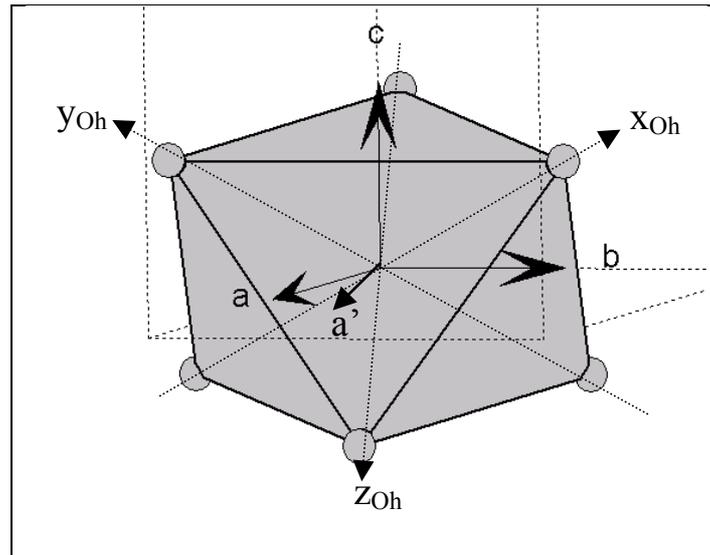


Figure 18 : Représentation des repères : (a, b, c) est le repère hexagonal, (a', b, c) est le repère cartésien utilisé pour le calcul et (x_{Oh}, y_{Oh}, z_{Oh}) celui généralement utilisé pour une symétrie octaédrique (axes selon les liaisons Pt-Q). Le platine est situé à l'origine des deux repères. Les atomes représentés en gris sont des chalcogènes. Les traits en pointillés représentent la maille hexagonale.

2.1.2 Caractéristiques électroniques et structurales de la famille PtQ₂

2.1.2.1 Mise en évidence du transfert de charges et implication sur le rapport c/a

Les contributions orbitales aux bandes Ψ_b (avec un caractère d de Pt majoritaire) et σ_z^* (bande résultant de l'interaction antiliante entre orbitales p_z du chalcogène) ayant été décrites, observons l'évolution de la position relative de ces deux bandes avec la nature de Q. Les niveaux σ_z^* , situés au point Γ en dessous du niveau de Fermi dans PtO₂ (Figure 13), (i) remontent au niveau du haut de la bande de valence tout en restant en dessous des niveaux Ψ_b dans PtS₂ (Figure 14), (ii) passent juste au dessus de Ψ_b pour PtSe₂ (Figure 15) et (iii) sont

significativement au-dessus de Ψ_b pour PtTe_2 (Figure 16). Les calculs EHTBⁱ sur ces deux niveaux Ψ_b et σ_z^* ont permis de quantifier leur énergie en fonction de Q (Figure 19). Ils ont mis en évidence une déstabilisation importante du niveau σ_z^* en allant de O à Te. La déstabilisation de Ψ_b est beaucoup moins importante en allant de O vers Te.

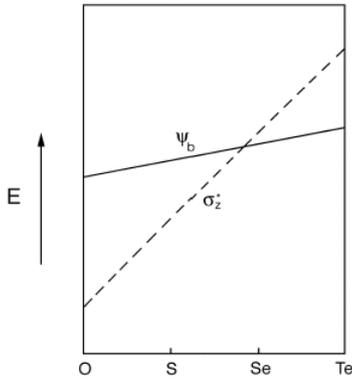


Figure 19 : Variation énergétique des niveaux Ψ_b et σ_z^* en fonction de Q (calculs EHTB).

Il est facile de comprendre pourquoi les niveaux Ψ_b et σ_z^* dépendent de la nature de Q. En effet, d'une part, en descendant la colonne des chalcogènes de l'oxygène vers le tellure, les orbitales p de valence sont déstabilisées et deviennent plus diffuses. Le recouvrement entre orbitales p_z devient plus important de telle sorte que les niveaux σ_z^* sont de plus en plus déstabilisés et s'élèvent donc continûment en énergie au fur et à mesure du changement de O vers Te.

D'autre part, la position en énergie des niveaux Ψ_b est peu sensible au changement de la nature du chalcogène du fait de son fort caractère 5d(Pt). On peut voir sur la représentation de la densité d'états de PtTe_2 (Figure 11) que, contrairement à ce qui est observé pour les trois autres composés, les niveaux d- e_g sont partiellement remplis, ce qui indique un recouvrement des bandes p(Te) et d(Pt), d'où un transfert électronique vers les niveaux d vacants du platine. Essayons d'expliquer l'origine de ce transfert, c'est-à-dire la présence des niveaux Pt 5d légèrement au-dessus du niveau de Fermi dans PtTe_2 . Pour cela, considérons la différence d'électronégativité entre Pt et Te, c'est-à-dire la position relative des orbitales p du chalcogène par rapport aux orbitales d de Pt. Pour PtO_2 , la différence d'électronégativité ($\chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Pt}} = 1,16$) entre les deux atomes est telle que les orbitales moléculaires les plus antiliantes (Ψ_-) de la liaison Pt-O ont un caractère d(Pt) majoritaire (Figure 20a). Pour PtTe_2 , les niveaux Pt 5d sont proches des niveaux Te 5p (Figure 20b) en raison de l'électronégativité très proche des deux atomes ($\chi_{\text{Te}} - \chi_{\text{Pt}} = -0,18$). En conséquence ils contribuent de manière quasi égale aux niveaux antiliants Ψ_- , constitués par les niveaux les plus antiliants σ_z^* et e_g (Figure 20), d'où le caractère fortement covalent pour la liaison Pt-Te. Le signe de $\Delta\chi = \chi_{\text{Q}} - \chi_{\text{M}}$ donne

ⁱ Les calculs EHTB donnent des résultats semblables aux calculs FP-LAPW. Dans les calculs FP-LAPW il faut définir une origine commune pour comparer les énergies relatives des niveaux de Fermi. Nous avons ici choisi de mentionner les résultats des calculs EHTB pour lesquels cette origine commune est déjà effectuée.

également un renseignement sur la position relative des orbitales : Te étant moins électronégatif que Pt, l'orbitale $5p_z$ de Te est légèrement au-dessus des orbitales d de Pt. Les calculs viennent confirmer cette prévision. Les niveaux σ_z^* sont bien au-dessus des niveaux Ψ_b et du niveau de Fermi (Figure 19), autrement dit la bande à caractère majoritaire $5p_z$ de Te est située dans le haut de la bande de conduction de PtTe_2 .

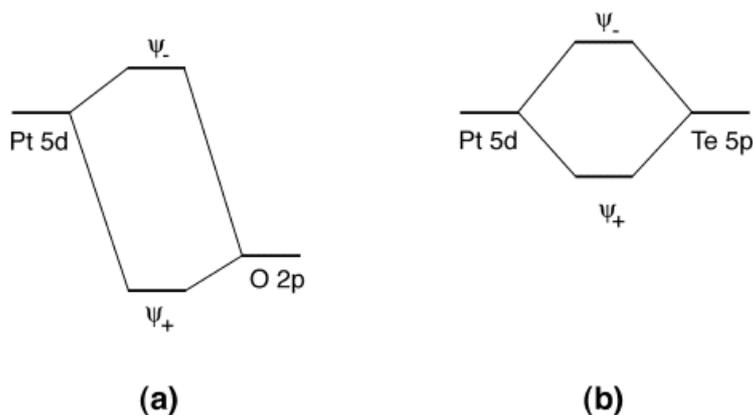


Figure 20 : Interactions entre les orbitales 5d du platine et p du chalcogène : (a) PtO_2 et (b) PtTe_2 .

Examinons maintenant les effets du recouvrement des bandes p(Te) et d(Pt) dans PtTe_2 . Les niveaux σ_z^* ont un caractère antiliant entre atomes de tellure de deux feuillets adjacents. Ce caractère σ antiliant est rencontré dans les niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire dans les niveaux vides. L'absence d'électrons réduit l'importance du caractère antiliant des contacts Te...Te et renforce la liaison entre deux feuillets PtTe_2 adjacents, ce qui induit une diminution de la distance d_v dans la lacune de van der Waals. Ceci explique pourquoi les contacts courts Te...Te dans les composés MTe_2 ont des populations de recouvrements légèrement positifs. Il y a une contraction de l'espace interfeuille suivant l'axe c : le paramètre de maille c , et donc le rapport c/a , diminue.

Dans le cas de PtO_2 , PtS_2 et PtSe_2 , la Figure 19 montre que les bandes cationique et anionique ne se recouvrent pas pour PtO_2 et PtS_2 , se recouvrent légèrement pour PtSe_2 et très fortement pour PtTe_2 . Les calculs ab initio montrent donc qu'un transfert électronique a lieu uniquement dans le cas de PtTe_2 . Ce transfert électronique des niveaux σ_z^* vers les niveaux Ψ_b existe toutefois à une échelle beaucoup moins importante pour PtSe_2 et est totalement absent dans PtS_2 et PtO_2 . Il ne peut donc pas justifier la valeur anormalement faible du rapport c/a . Or la faible valeur du rapport c/a ne peut provenir que d'une faible valeur de c et/ou d'une grande valeur de a . Si on exclut l'existence d'un transfert de charges,

la valeur des paramètres a et c doit alors trouver son origine dans des considérations géométriques.

2.1.2.2 Redescription structurale

Avant de discuter le rapport c/a en termes de phénomènes stériques, introduisons les notations que nous utiliserons par la suite. Pour cela, il nous semble utile de décrire à nouveau le type structural CdI_2 . Les couches PtQ_2 y sont composées d'octaèdres PtQ_6 liés par des arêtes et empilées selon la direction c pour former une structure 3D où les couches de chalcogène Q sont en regard (Figure 21).

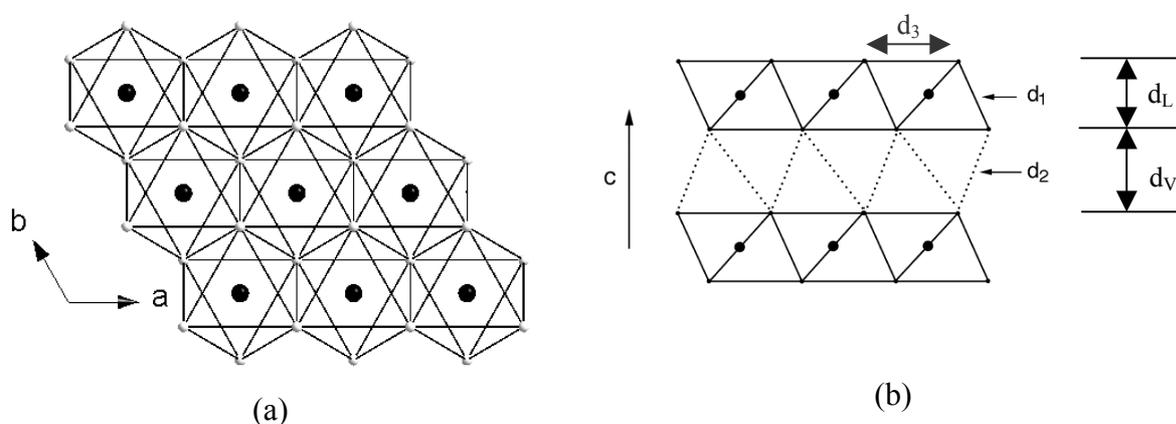


Figure 21 : (a) Représentation schématique d'un feuillet PtQ_2 en projection selon c . (b) Représentation de deux feuillets PtQ_2 parallèlement à c . Les sommets des hexagones représentent les atomes Q . Le métal est symbolisé par un point noir.

Les interactions entre deux feuillets PtQ_2 adjacents sont décrites comme des interactions de type van der Waals. La structure cristallographique, décrite dans le groupe d'espace $P-3m1$, est complètement déterminée en donnant trois paramètres : les deux paramètres de maille a et c , et la cote z du chalcogène (voir Tableau 2, page 60). Il est intéressant de noter que les coordonnées z de Q ne changent pas continûment avec Q pour la série au platine. Le paramètre c est donné par $c = d_L + d_V$, avec d_L l'épaisseur du feuillet PtQ_2 et d_V celle de la lacune de van der Waals (Figure 21b). Il est à noter que $d_L = d_V$ quand $z = 0,25$, $d_L < d_V$ quand $z < 0,25$ et $d_L > d_V$ quand $z > 0,25$. La littérature rapporte peu de descriptions structurales sur les phases PtQ_2 . Pour PtO_2 , il est présumé que $z = 0,25$. Pour PtS_2 , z est très inférieur à $0,25$ alors que pour $PtSe_2$ et $PtTe_2$, z est proche de $0,25$ (Tableau 2).

Nos calculs (Tableau 3) montrent que la valeur $z(O)$ optimisée est beaucoup plus petite que $0,25$. Cette coordonnée augmente de façon continue quand on passe de O à Te et devient

supérieure à 0,25 pour Te (Tableau 2). Dans le Tableau 3, les valeurs d_V et d_L sont données pour chaque composé après optimisation de z à volume constant (les paramètres de maille étant fixes). On trouve alors que $d_L < d_V$ dans PtO_2 et PtS_2 , $d_L \approx d_V$ dans $PtSe_2$ et $d_L > d_V$ dans $PtTe_2$. Le Tableau 3 donne également les valeurs des distances (d_1) Q...Q les plus courtes au travers d'un feuillet, celles entre deux atomes Q au travers de la lacune de van der Waals (d_2) et celles entre deux atomes Q à la même cote z dans un même feuillet (d_3). Sont aussi indiqués les angles Q-Pt-Q dans les octaèdres PtQ_6 . Les écarts relatifs des distances Q...Q calculées par rapport aux distances expérimentales sont inférieurs à 5% et permettent de dire que les calculs modélisent bien la réalité. Les différences les plus importantes sont observées pour PtO_2 : l'écart relatif de 4,7% entre les structures calculée et optimisée de PtO_2 vient de la valeur $z(O)$ optimisée très différente de la valeur référencée dans la littérature. La distance correspondant à la lacune de van der Waals est moins bien modélisée (écarts relatifs de $\sim 7\%$), ceci résulte de la mauvaise modélisation des interactions faibles inhérente à la DFT.

Tableau 3 : Valeurs de d_L , d_V et des distances Q...Q les plus courtes dans les structures de PtQ_2 (Q = O, S, Se, Te) où les paramètres de maille a et c sont les paramètres expérimentaux et $z(Q)$ a été optimisé. Les valeurs expérimentales des distances et des angles sont données entre parenthèses et en italique.

	d_L (Å)	d_V (Å)	Q...Q (Å)			Q-Pt-Q (°)
			d_1^a	d_2^b	d_3^c	
PtO_2	1,907(2,081)	2,254(2,081)	2,615(2,744)	2,878(2,744)	3,100(3,100)	99,7(97,0)
PtS_2	2,432(2,288)	2,607(2,751)	3,178(3,069)	3,314(3,428)	3,543(3,543)	96,2(98,2)
$PtSe_2$	2,506(2,591)	2,575(2,490)	3,304(3,369)	3,356(3,291)	3,728(3,728)	96,9(95,8)
$PtTe_2$	2,718(2,652)	2,503(2,569)	3,576(3,527)	3,416(3,464)	4,026(4,026)	96,8(97,6)

^a distance prise au sein d'un feuillet, de part et d'autre de M.

^b distance entre deux feuillets d'atomes Q au travers de la lacune de van der Waals.

^c distance entre deux feuillets d'atomes Q de même coordonnée z d'une même couche, $d_3 = a$.

2.1.2.3 Origine structurale de la valeur de c/a

Pour chacun des composés, $d_1 < d_3$ et $d_1 < d_2$. $d_1 < d_3$ est la signature d'une compression des octaèdres PtQ_6 selon la direction c . Ainsi, si l'axe d'ordre 3 de chaque PtQ_6 perpendiculaire au feuillet est pris comme axe z , les angles Q-Pt-Q des pyramides trigonales PtQ_3 sont significativement supérieurs à 90° (Tableau 3). Les angles sont presque identiques pour chaque atome Q, de sorte que les rapports d_3 / d_1 sont identiques pour tous les composés ($\sim 1,12$). Or, pour un empilement hexagonal compact d'anions Q, $d_1 = d_2 = d_3$ et $c/a = 1,67$. Pour comprendre pourquoi le rapport c/a est si faible dans les composés PtQ_2 , il est donc nécessaire de montrer pourquoi $d_1 < d_3$ et $d_1 < d_2$. Il faut alors considérer la gêne stérique entre les atomes Q au travers de la lacune de van der Waals, autrement dit la répulsion due

aux recouvrements des orbitales np_x , np_y et np_z de Q. La conséquence première de l'interaction entre deux orbitales pleines (on parlera d'interactions déstabilisantes 2 centres – 4 électrons) est la déstabilisation due à l'interaction électrostatique entre des charges de même signe. L'importance de cette déstabilisation augmente quand la distance entre les charges diminue, c'est-à-dire quand le recouvrement orbitalaire augmente. La répulsion entre les orbitales np_x et np_y de l'atome Q à l'intérieur d'un feuillet devrait être beaucoup plus forte que celle entre les orbitales np_z occupées entre deux feuillets. En effet les orbitales np_z entre deux feuillets ne sont pas coplanaires, à la différence des orbitales np_x et np_y à l'intérieur du même feuillet. La combinaison la plus antiliante entre les orbitales np_x et np_y à l'intérieur d'un feuillet est représentée sur la Figure 22, celle entre les orbitales np_z entre deux feuillets adjacents a déjà été représentée sur la Figure 17. Afin de réduire la répulsion résultant des recouvrements des orbitales np_x et np_y , la structure va se réorganiser pour augmenter la distance selon les directions **a** et **b** séparant ces orbitales. Le résultat est, outre une compression des octaèdres PtQ_6 dans la direction **c**, une augmentation du paramètre **a** et une diminution du rapport c/a .

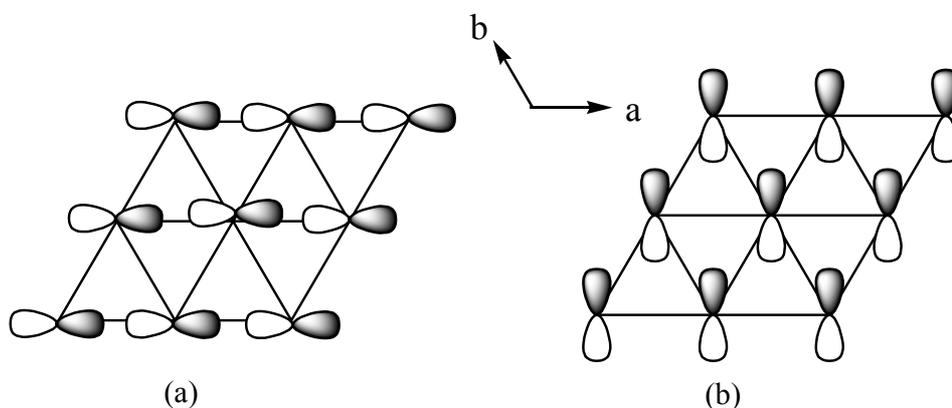


Figure 22 : Représentation schématique des orbitales p_x et p_y de Q en projection selon **c et dans la combinaison la plus antiliante à l'intérieur d'un même feuillet PtQ_2 : (a) p_x and (b) p_y . Ces combinaisons ont lieu pour $k_x = k_y = 0$. Les lobes blancs et grisés sont de signes opposés. Un recouvrement de deux lobes de signe différent donne lieu à une interaction antiliante.**

Au critère de répulsion entre orbitales des atomes Q vient s'ajouter un autre critère stérique : la longueur de la distance Pt-Q ($Q = O, S, Se$). De façon générale, pour un même chalcogène Q, quel que soit le composé MQ_2 de structure CdI_2 , un rapport c/a plus faible est attendu pour les métaux de transition situés à droite (M_D) du tableau périodique, par rapport à ceux situés à gauche (M_G). Les distances M_D-Q plus courtes que les distances M_G-Q sont associées à la diminution des rayons cationiques de M le long d'une période. Or les distances

Q-Q doivent se maintenir pour cause de répulsion stérique : le paramètre a (correspondant à la distance d_3) ne va pas beaucoup varier, de même que la largeur d_V de la lacune. La distance Pt-Q plus faible se traduira par une diminution de la distance d_L . On observe alors une diminution du paramètre c , donc un rapport c/a diminué. Le rapport c/a est donc particulièrement petit pour PtQ_2 car les distances Pt-Q sont petites.

2.1.2.4 Conclusion

La valeur atypique du rapport c/a s'explique par trois critères différents. Deux facteurs structuraux ont été identifiés : la liaison Pt-Q faible et la répulsion entre orbitales p de Q. En plus des arguments structuraux, le rapport c/a peut aussi être réduit parce que les contacts Q...Q interfeuillet deviennent plus courts en raison du transfert électronique à partir des niveaux np_z . Les deux facteurs interviennent dans $PtTe_2$ et, à un moindre niveau dans $PtSe_2$. La répulsion électronique joue un rôle prépondérant pour PtS_2 et PtO_2 .

2.2 Interactions orbitales et préférences structurales : cas de PtO_2

La problématique suivante dans ce deuxième chapitre était de déterminer les raisons pour lesquelles les composés PtQ_2 adoptent une structure 2D et non, comme on l'attendrait, une structure 3D. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au cas de PtO_2 . Sous haute pression et haute température, ce composé subit une transition de phase vers le type structural β - PtO_2 rutile.³⁵ⁱⁱ On peut se demander pourquoi ce type structural 3D n'est pas stabilisé dans les conditions ambiantes. Pour comprendre les préférences structurales atypiques de PtO_2 , nous avons comparé PtO_2 et TiO_2 du point de vue des interactions entre les orbitales d du métal et les orbitales p de l'oxygène.

2.2.1 Description structurale du type rutile

ⁱⁱ Une synthèse haute pression et haute température (4 GPa et 1500°C) conduit à la formation d'une phase de type rutile β - PtO_2 . Le volume par unité formulaire décroît de 34,6 Å³/UF (Unité Formulaire) à 31,9 Å³/UF lors du passage de α - à β - PtO_2 , tandis que les distances Pt-O ne sont que très faiblement modifiées.

La structure rutile est l'un des types structuraux 3D les plus fréquemment adoptés par les composés MO_2 . Il s'agit de l'une des structures adoptées par TiO_2 ³⁶ et, comme nous venons de l'évoquer, par la variété haute pression de PtO_2 .³⁷ Dans cette structure, les octaèdres MO_6 sont liés par les arêtes et forment des chaînes MO_4 (Figure 23a). Ces chaînes se condensent de telle sorte que les deux atomes d'oxygène apicaux d'une chaîne MO_4 soient également les atomes équatoriaux des deux chaînes MO_4 adjacentes (Figure 23b). Quatre chaînes MO_4 ainsi associées forment un canal 1D (Figure 23c).

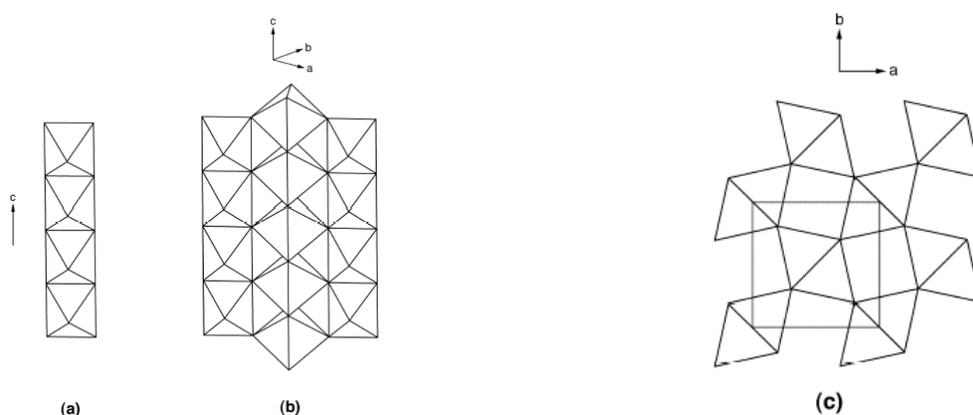


Figure 23 : Structure MO_2 de type rutile : (a) Représentation schématique d'une chaîne d'octaèdres MO_4 avec partage des arêtes entre MO_6 . (b) Représentation de la condensation des chaînes MO_4 . (c) Projection de MO_4 selon l'axe des chaînes.

2.2.2 Paramètres des calculs

TiO_2 de type CdI_2 étant une structure hypothétique, il nous a fallu déterminer ses paramètres de maille et ses coordonnées atomiques par optimisation de géométrie. Pour des raisons de cohérence, nous avons alors également optimisé les paramètres et les coordonnées de PtO_2 (ce qui explique que les structures soient légèrement différentes de celles utilisées dans les paragraphes précédents pour expliquer l'origine de la valeur de c/a). Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été optimisés pour les structures TiO_2 et PtO_2 de type rutile et CdI_2 en utilisant le code VASP.³⁸ Les interactions entre ions et électrons sont décrites au moyen de pseudo-potentiels non locaux à norme non conservée (bâti sur le modèle de ceux de Vanderbilt³⁹) et définis dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés (GGA) de Perdew et Wang.⁴⁰ Les résultats structuraux obtenus par optimisation de géométrie sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Paramètres structuraux déterminés par optimisation de géométrie pour TiO_2 et PtO_2 dans les types structuraux CdI_2 et rutile (les valeurs expérimentales sont données en italique entre parenthèses).

(a) PtO₂ type rutile

Groupe d'espace : *Pn*nm; a = 4,5986 (4,488) Å, b = 4,5717 (4,533) Å, c = 3,1910 (3,138) Å, V = 33,6 (31,9) Å³/UF

Coordonnées atomiques : Pt (0, 0, 0); O (0,2571 (0,2670), 0,3633(0,3500), 0)

(b) PtO₂ type CdI₂

Groupe d'espace : *P*-3m1 ; a = 3,1644 (3,100) Å, c = 4,3241 (4,161)Å, V = 37,5 (34,6) Å³/UF

Coordonnées atomiques : Pt (0, 0, 0); O (1/3, 2/3, 0,2190 (0,25))

(c) TiO₂ type rutile

Groupe d'espace : *P*4₂/mm; a = 4,6536 (4,5937) Å, c = 2,9713 (2,9587) Å, V = 32,2 (31,2) Å³/UF

Coordonnées atomiques : Ti (0, 0, 0), (½, ½, ½); O (x, x, 0), (½ + x, ½ -x, ½) avec x = 0,3044 (0,30499)

(d) TiO₂ type CdI₂ (variété hypothétique)

Groupe d'espace : *P*-3m1 ; a = 2,9962 Å, c = 5,0806 Å, V = 39,5 Å³/UF

Coordonnées atomiques : Ti (0, 0, 0); O (1/3, 2/3, 0,1923)

Les structures optimisées par VASP sont en bon accord avec les valeurs expérimentales données entre parenthèses. Il est à noter que la coordonnée z(O) de PtO₂ donnée dans la littérature n'avait pas été déterminée expérimentalement et avait été fixée arbitrairement à 0,25 lors de l'affinement structural, d'où la différence plus importante existant entre les valeurs calculée et expérimentale. A la fois pour PtO₂ et TiO₂, le volume par unité formulaire du type CdI₂ est supérieur au volume du type rutile. L'évolution des volumes va dans le bon sens pour PtO₂. Elle est par contre inattendue pour TiO₂ et indique que la variété CdI₂ sera difficile à stabiliser sous pression.

Les calculs FLAPW ont été menés sur les structures TiO₂ et PtO₂ de type rutile et CdI₂ (à partir des paramètres de maille et des coordonnées atomiques optimisés avec VASP et donnés dans le Tableau 4) en utilisant le logiciel Wien2k²⁵ avec l'approximation du gradient généralisé pour estimer l'énergie d'échange-corrélation. Nous avons employé des rayons « muffin-tin » de 2,32 u.a. pour Pt, 2,19 u.a. pour Ti et 1,56 u.a. pour O. Les paramètres de « cut-off » sont $G_{\max} = 14 \text{ Bohr}^{-1}$ et $R_{\text{mt}}K_{\max} = 7$. L'intégration de la zone irréductible de Brillouin est réalisée en utilisant 2500 points k. Les énergies relatives par unité formulaire des structures PtO₂ et TiO₂ dans les deux types structuraux CdI₂ et rutile, ainsi que les énergies totales obtenues par les calculs FP-LAPW sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Energies relatives (eV) par unité formulaire obtenues par les calculs VASP et FP-LAPW (pour chaque composé la référence d'énergie est la structure de type rutile).

Composé	Type structural	VASP	WIEN2k
PtO ₂	rutile	0.000	0.000
	CdI ₂	0.067	0.013
TiO ₂	rutile	0.000	0.000
	CdI ₂	0.339	0.350

De façon surprenante, les structures rutile et CdI₂ ont pratiquement la même stabilité pour PtO₂. La différence d'énergie n'est pas significative, la précision étant estimée à environ 10 meV/ atome. La structure rutile, quant à elle, est considérablement plus stable que la structure CdI₂ pour TiO₂. Ces résultats sont en bon accord avec les observations expérimentales : les deux structures sont observées pour PtO₂ et seul le type rutile existe pour TiO₂.⁴¹

Les densités d'états totale et partielle des orbitales d du métal sont représentées sur la Figure 24 pour les structures rutile et CdI₂ des deux composés PtO₂ et TiO₂. Afin de mieux comprendre ces densités d'état, il est utile de discuter les nombres d'oxydation. En considérant un degré d'oxydation de -2 pour O, les états d'oxydation du platine et du titane sont alors respectivement Pt⁴⁺ (d⁶) et Ti⁴⁺ (d⁰). Les blocs t_{2g} et e_g sont vides dans TiO₂ et seul le bloc t_{2g} est plein dans PtO₂. Ces prédictions sont en accord avec les densités d'états et nous permettent d'attribuer les deux bandes vides au-dessus du niveau de Fermi aux blocs t_{2g} et e_g pour TiO₂. Pour PtO₂, la bande vide au-dessus du niveau de Fermi est attribuée au bloc e_g.

La Figure 24 montre que les blocs t_{2g} et e_g de TiO₂ sont nettement séparés mais se recouvrent presque dans la structure rutile parce qu'ils sont plus dispersés dans la structure rutile que dans la structure CdI₂. La densité d'états pour les états occupés de TiO₂ est plus dispersée et possède une répartition plus uniforme dans la structure rutile que CdI₂. Le bloc e_g de PtO₂ est également plus large et possède une distribution plus uniforme dans la structure rutile que dans la structure CdI₂. Pour PtO₂ dans la structure CdI₂, le bloc t_{2g} peut être assimilé à la région comprise entre -3 et 0 eV. Une telle attribution est impossible pour le type rutile de PtO₂ car la contribution des orbitales d est répartie de manière très régulière dans la région des états occupés, les bandes du bloc sp de l'oxygène se confondant avec celles du bloc t_{2g} de Pt. D'après les densités d'états, il apparaît clairement que le mélange entre les orbitales d du

métal et sp de l'oxygène est beaucoup plus important dans le cas de PtO_2 que TiO_2 , c'est-à-dire que le caractère covalent de la liaison Pt-O est plus fort que celui de Ti-O.

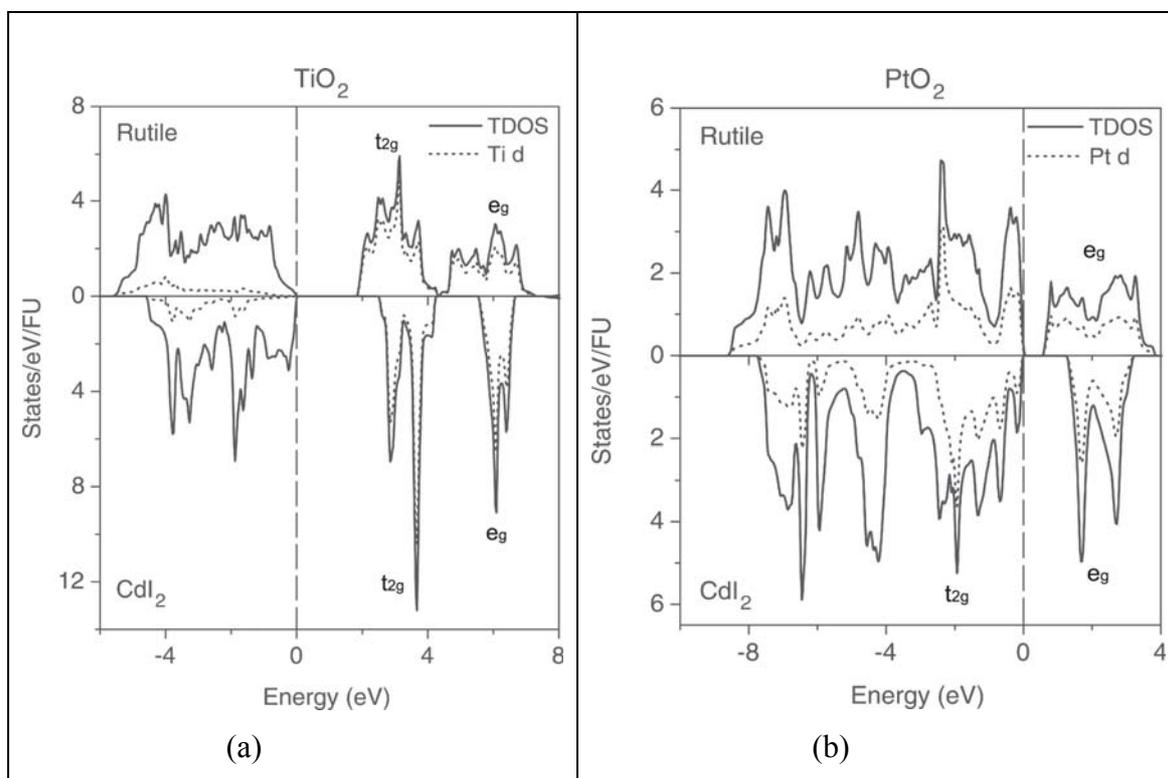


Figure 24 : Densité d'états totale (traits pleins) et partielle (traits pointillés) pour (a) TiO_2 et (b) PtO_2 .

2.2.3 Description des interactions orbitales d(M) et p(O) dans PtO_2 et TiO_2

Dans la structure de type rutile, chaque atome d'oxygène est en environnement triangulaire avec les trois métaux adjacents, formant un triangle OM_3 avec l'oxygène au centre (Figure 25a). Les angles M-O-M du triangle sont de $98,2$ ($105,1$)° et $130,9$ ($125,6$)° d'après les valeurs obtenues après optimisation avec VASP pour la structure $\beta\text{-PtO}_2$ (les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses). Dans la structure de type CdI_2 , l'atome d'oxygène et les atomes M adjacents forment une pyramide trigonale (Figure 25b) dans laquelle l'angle M-O-M est de $99,7$ ($97,0$)° pour la structure $\alpha\text{-PtO}_2$ optimisée avec le code VASP (la valeur expérimentale est donnée entre parenthèses). Cette différence structurale dans les structures locales a une conséquence importante sur la liaison métal-ligand et sur les préférences structurales de PtO_2 et TiO_2 .

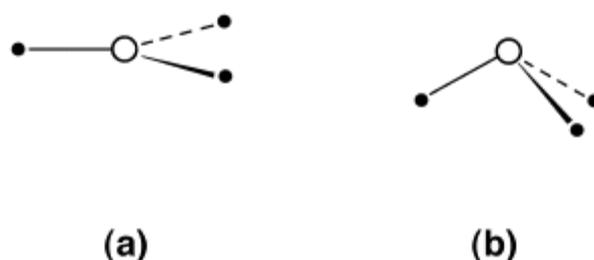


Figure 25 : Représentation des entités OM_3 dans la structure rutile (a) et CdI_2 (b) dans un oxyde MO_2 .

Considérons tout d'abord le cas de TiO_2 dans le type rutile. Pour rendre les explications plus claires, supposons qu'un triangle OM_3 plan de la structure de type rutile est contenu dans le plan xy avec une liaison O-M parallèle à l'axe x (Figure 26). Les orbitales d_{xz} de M donnent lieu à une forte interaction π avec les orbitales p_z de O (Figure 26a), les orbitales d_{xy} de M une forte interaction π avec les orbitales p_y de O (Figure 26b) et les orbitales $d_{x^2-y^2}$ de M une forte interaction σ avec les orbitales p_x de O (Figure 26c). Pour des raisons de symétrie, les orbitales d_{z^2} et d_{yz} de M ne peuvent pas interagir (au moins au premier ordre) avec les orbitales $p(O)$ (Figure 26d et e). La configuration électronique de Ti^{4+} étant d^0 et celle de O^{2-} étant p^6 , les interactions entre orbitales $d(Ti)$ et $p(O)$ seront des interactions 2 centres - 2 électrons stabilisantes. Le fait que les interactions σ et π soient fortes est donc énergétiquement favorable quand les orbitales d d'ions d^0 interagissent avec les orbitales p des anions O^{2-} . C'est le cas pour la structure rutile de TiO_2 .

Considérons maintenant TiO_2 dans le type structural CdI_2 . Dans la pyramide trigonale OM_3 de la structure CdI_2 , la symétrie (C_{3v}) est moins élevée que dans le triangle plan OM_3 du type rutile (D_{3h}). En conséquence, chaque orbitale d du métal peut cette fois interagir avec l'une des orbitales p de l'oxygène mais le recouvrement sera moindre que dans le type rutile. Les interactions π faisant intervenir les orbitales d_{xz} et d_{xy} de M sont fortement réduites en intensité. Il en va de même pour l'interaction σ construite sur l'orbitale $d_{x^2-y^2}$. Par contre, les orbitales d_{z^2} de M, non liantes dans le cas du type rutile, participent maintenant faiblement aux liaisons σ avec les orbitales p_z et p_x de l'oxygène. Les orbitales d_{yz} de M, quant à elles, forment une interaction π faible avec les orbitales p_y de O.

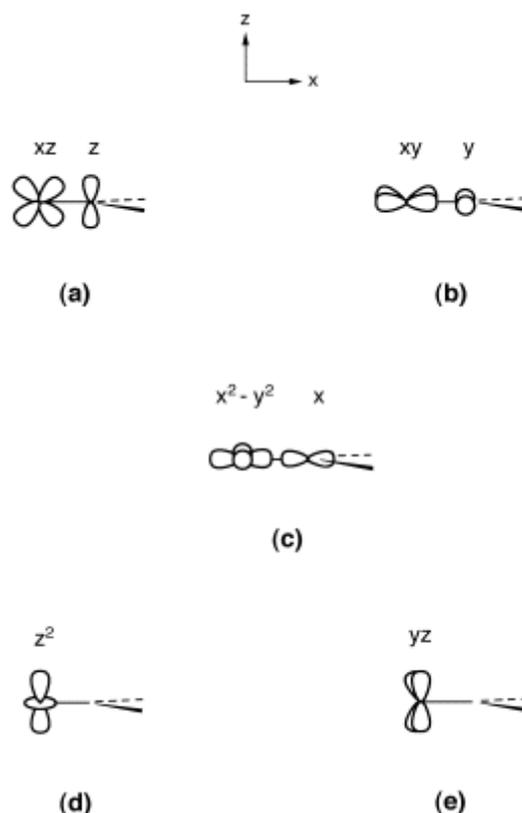


Figure 26 : Recouvrements entre orbitales d (M) et p(O) pour la structure rutile de MO_2 .

Dans le cas de TiO_2 , toutes les interactions, à la fois dans le type CdI_2 et rutile, stabilisent la structure. Le recouvrement entre orbitales est plus important dans la structure rutile que dans la structure CdI_2 pour les raisons de symétrie données ci-dessus. Ainsi, la force totale des interactions impliquant 2 orbitales et 2 électrons est plus importante dans le type rutile. Les calculs d'énergie totale montre bien cette tendance : TiO_2 est plus stable dans la structure rutile que dans la structure CdI_2 .

Considérons maintenant le cas de PtO_2 . Dans un schéma ionique, chaque ion Pt^{4+} de PtO_2 a une configuration électronique d^6 . Dans le repère choisi pour décrire la géométrie triangulaire plane de la structure rutile, les orbitales d_{xy} et d_{xz} impliquées dans les interactions π (Figure 26a et b) contribuent au bloc t_{2g} et l'orbitale d_{z^2} impliquée dans les interactions σ (Figure 26c) contribue aux niveaux e_g antiliants. Tout peuplement d'orbitales du bloc e_g sera à caractère déstabilisant. Dans le cas de PtO_2 , le bloc t_{2g} est plein, le bloc e_g est vide. Ainsi, toutes les interactions entre les orbitales d de Pt^{4+} avec les orbitales p de O^{2-} peuvent donner lieu à des interactions 2 centres - 4 électrons déstabilisantes ou 2 centres - 2 électrons stabilisantes. Les deux interactions π illustrées par les Figure 26a et b deviennent des interactions π déstabilisantes impliquant deux orbitales et quatre électrons.⁴² Au contraire, les

interactions σ représentées sur la Figure 26c impliquent deux orbitales et deux électrons et sont donc stabilisantes.

Quand la géométrie locale autour de l'oxygène est par contre une pyramide trigonale (structure CdI_2), les interactions π 2 centres- 4 électrons déstabilisantes (Figure 26a) sont, d'une part, significativement diminuées. Il en va de même de l'interaction liante σ 2 centres- 2 électrons (Figure 26c). D'autre part, les orbitales $d_{z^2}(\text{Pt})$ conduisent à de faibles interactions σ (stabilisantes) en interagissant avec les orbitales p_x et p_z de O. L'orbitale $d_{yz}(\text{Pt})$ conduit à une faible interaction π (déstabilisante) avec les orbitales p_y de O. Dans la structure PtO_2 de type rutile, il y a donc de fortes interactions π déstabilisantes et de fortes interactions σ stabilisantes. Ces interactions sont réduites dans la structure de type CdI_2 . Par l'ajout d'électrons supplémentaires sur les niveaux t_{2g} du métal (c'est-à-dire lors du passage du titane vers le platine), des interactions déstabilisantes supplémentaires sont générées, qui rendent les structures CdI_2 et rutile de PtO_2 aussi peu stables l'une que l'autre. Ainsi, il n'y aura pas de préférence structurale marquée entre les deux types structuraux pour PtO_2 . Ceci est en accord avec l'expérience (puisque les deux formes sont en effet observées) et les calculs que nous avons effectués. Sur la base des seules interactions orbitales décrites ci-dessus, on peut alors se demander pourquoi PtO_2 adopte le type CdI_2 dans les conditions ambiantes.

Pour répondre à cette question, il est important de remarquer au niveau de la densité d'états que les bandes de TiO_2 sont plus dispersées dans la structure rutile que dans la structure CdI_2 (Figure 25a). Ceci est dû aux interactions π et σ qui sont plus fortes dans le type rutile. La même tendance a été notée pour PtO_2 (Figure 25b). La différence d'énergie entre les orbitales $5d(\text{Pt})$ et $2p(\text{O})$ est plus petite que celle entre les orbitales $3d(\text{Ti})$ et $2p(\text{O})$, de telle sorte que les interactions orbitales sont plus importantes dans PtO_2 . Ceci explique pourquoi la densité d'états partielle pour les orbitales $5d(\text{Pt})$ est distribuée presque uniformément dans la région occupée. Ainsi, l'exemple de PtO_2 nous montre que la stabilisation d'oxydes lamellaires est possible si la liaison M-O est suffisamment covalente, ce qui est le cas pour les métaux de transition à droite du tableau périodique. Il montre également qu'il ne faut pas discuter uniquement des interactions orbitales mais également tenir compte du décompte électronique, c'est-à-dire le remplissage des orbitales $d(\text{M})$: l'un ne va pas sans l'autre. Il s'agit d'un critère important à considérer pour déterminer la nature stabilisante, ou pas, de l'interaction.

2.2.3 Différence de covalence des liaisons Pt-O et Ti-O dans PtO₂ et TiO₂ : implications sur la stabilisation en énergie des types structuraux

Pour illustrer l'importance du caractère covalent dans la stabilisation d'un type structural, considérons l'ionicté de la liaison M-O : la liaison Ti-O ($\Delta\chi = 1,9$)⁴³ est beaucoup plus ionique que celle de Pt-O ($\Delta\chi = 1,1$). En termes de distribution de densité électronique, le caractère anionique de O est plus marqué dans TiO₂ que dans PtO₂. La Figure 27 compare la densité électronique de valence des deux composés et met en effet en évidence une population électronique beaucoup plus importante entre les feuillets pour PtO₂ que pour TiO₂. En d'autres termes, la densité électronique est fortement concentrée autour des atomes d'oxygène pour TiO₂, elle est répartie de manière homogène le long de la liaison Pt-O pour PtO₂.

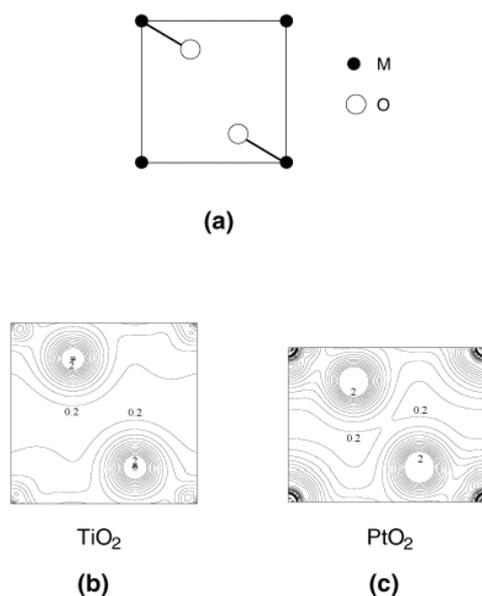


Figure 27 : (a) Diagramme schématique montrant un plan de coupe d'une structure de type CdI₂ parallèle au plan (110) et contenant les liaisons M-O. Les contours de la densité électronique de valence sur ce plan sont calculés pour TiO₂ (b) et PtO₂ (c). Les valeurs des contours varient entre 0,2 e⁻/Å³ et 2,0 e⁻/Å³ avec un intervalle de 0,15 e⁻/Å³.

La Figure 27 montre donc que la liaison Pt-O a un caractère covalent plus marqué que la liaison Ti-O, et que l'oxygène a une charge réelle plus forte dans TiO₂ que dans PtO₂. En conséquence, la répulsion électrostatique anion-anion entre deux feuillets adjacents est plus forte pour TiO₂ que PtO₂. Afin de réduire cette répulsion, la distance entre feuillets augmente. De cette manière, TiO₂ possède un espace interfeuillelet plus large et donc un rapport c/a plus

grand. Nos calculs ont bien reproduit la tendance des valeurs du rapport c/a : faible pour PtO_2 (1,34) et forte pour TiO_2 (1,67) correspondant à un empilement compact d'anions.

En résumé, TiO_2 dans le type CdI_2 n'est pas favorisé en raison de la plus grande répulsion anion-anion par rapport au type rutile. Il préfère donc adopter une structure 3D pour diminuer cette répulsion. Au contraire, pour PtO_2 dans le type CdI_2 , l'oxygène partage beaucoup plus sa densité électronique avec Pt : la répulsion électrostatique entre feuillets diminue, engendrant la stabilisation d'une structure de type CdI_2 .

2.3 Conclusion

Les raisons induisant la faible valeur c/a dans la famille PtQ_2 ont été identifiées : en plus du transfert électronique responsable de la diminution du paramètre c (effectif pour le cas du tellure), d'autres facteurs (orbitales et géométriques pour PtQ_2) interviennent et provoquent l'augmentation du paramètre de maille a . L'étude sur PtO_2 nous a permis de conclure qu'il faut également tenir compte du caractère plus ou moins covalent de la liaison pour comprendre les variations du rapport c/a . Une charge anionique concentrée sera en effet responsable d'une plus grande répulsion entre deux feuillets d'atomes Q, d'où une déstabilisation compensée par une augmentation du paramètre c . La covalence est également un élément clé dans la compréhension de la préférence structurale de PtO_2 . L'examen des interactions orbitales et des densités d'états nous a été très utile pour comprendre les différences existant entre les types CdI_2 (variété stable dans les conditions ambiantes) et rutile (variété haute pression). Nous avons considéré le décompte électronique qui gouverne la nature stabilisante ou déstabilisante des interactions. Les interactions σ stabilisantes et π déstabilisantes entre orbitales pour les deux types structuraux sont fortes dans PtO_2 (par rapport à TiO_2 par exemple) en raison du positionnement en énergie des bandes (donc de la covalence de la liaison). En adoptant le type CdI_2 , la force des interactions est réduite dans PtO_2 .

De façon plus générale, l'évolution de la structure électronique des matériaux PtQ_2 que nous avons discutée ici est un exemple significatif montrant que le changement de la nature du chalcogène induit un recouvrement des bandes $p(Q)$ et $d(M)$ de plus en plus important en allant de l'oxygène vers le tellure. Il est à noter que dans le cas de PtTe_2 , l'équilibre des charges $\text{Pt}^{4+}(\text{Te}^{2-})_2$ est alors remis en cause par l'occupation des orbitales 5d du platine situées en dessous du niveau de Fermi. Le changement du chalcogène, en modifiant la nature des niveaux en énergie, amène le même type de comportement que l'application de hautes

pressions. En effet, l'application de hautes pressions sur la famille PtQ_2 , et plus généralement sur les matériaux MQ_2 de basse dimensionnalité, aura pour conséquence le rapprochement mécanique des feuillets et la diminution des distances Q...Q. La déstabilisation de la bande anionique devrait alors induire une augmentation (ou une apparition) du recouvrement des bandes anioniques et cationique, d'où un transfert électronique qui pourra être couplé avec des transitions de phase.

Références

-
- [1] A. Leblanc-Soreau, M. Danot, L. Trichet, J. Rouxel, *Materials Research Bulletin* **9**, 191 (1974) ; M. Danot, J. Rouxel, O. Gorochoy, *Materials Research Bulletin* **9**, 1383 (1974) ; L. Trichet, J. Rouxel, M. Pouchard, *Journal of Solid State Chemistry* **14**, 283 (1975) ; J. Rouxel, *Journal of Solid State Chemistry* **17**, 223 (1976); L. Trichet, J. Rouxel, *Materials Research Bulletin* **12**, 345(1977) ; E. Sandré, R. Brec, J. Rouxel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **50**, 801 (1989); J. Rouxel, *Journal of Solid State Chemistry* **64**, 305 (1986); J. Rouxel, L. Trichet, P. Chevalier, P. Colombet, O. Abou Ghaloun, *Journal of Solid State Chemistry* **29**, 311 (1979); J. Rouxel, *Physica B+C* **99**, 3 (1980).
- [2] I.L. Singer, dans « Fundamentals in friction : macroscopic and microscopic processes », I.L. Singer and H.M. Pollock editors, Kluwer Academic, Dordrecht (1993) ; H. Waghray, T.S. Lee, B.J. Taterchuk, *Surface and coating Technology*, **76**, 415 (1995).
- [3] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [4] J. Rouxel et dans G.V. Subba Rao, M.W. Shafer « Intercalated Layered Materials », F. Levy Editor, Reidel Publishing company, Dordrecht, Holland (1979) ; M.S. Winttingham, *Prog. Solid State Chem.* **12**, 41 (1978).
- [5] R. Brec, P. Deniard, J. Rouxel, dans « Progress in intercalation research », S. Müller-Warmuth Editor, Kluwer Academic Publishers (1994).
- [6] S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Alloys Comp.* **178**, 253 (1992).
- [7] V.L. Kalikhman, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy* **19**, 1060 (1983) ; Haegg, G.; N. Schoenberg, *Arkiv foer Kemi* **7**, 371 (1954).
- [8] R. Brec, Ph. Deniard, J. Rouxel, « Progress in intercalation research », W. Müller-Warmuth et R. Schölhorm (eds), 177-221.
- [9] R.M.A. Lieth, J.C.J Terhell dans « Preparation and crystal growth of materials with layered structures », R.M.A. Lieth Editor, Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1976).

-
- [10] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18**, 193 (1969).
- [11] F. Hulliger, dans « Structural chemistry of layer type phases », Levy F. Editor, Dordrecht, Holland.
- [12] R. Huisman, R. De Jonge, C. Haas, F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* **99**, 189 (1992).
- [13] O. El Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemond, H. Chermette, R. B. Chabane, M. Gamoudi, G. Guillaud, *Synthetic Metals* **90**, 165 (1997).
- [14] S. Jobic, Thèse, Université de Nantes, 1991.
- [15] F. Gronvold, E. Rost, *Acta Cryst.* **10**, 329 (1957).
- [16] E. Cannadell, S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.* **99**, 189 (1992).
- [17] A. Wooley, G. Wexler, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **10**, 2601 (1977) ; B.E. Brown, *Acta Cryst.* **20**, 264 (1966) ; K.D. Bronsema, J.W. Bus, G.A. Wiegers, *J. Solid State Chem* **53**, 415 (1984).
- [18] J. Rouxel, *Comments Inorganic Chem.* **14**, 207 (1992).
- [19] P. Molinié, L. Trichet, J. Rouxel, C. Bertier, Y. Chabre, P. Segresan, *J. Phys. Chem. Sol.*, **45**, 105 (1984).
- [20] P.C. Klipstein, D.R.P. Guy, E.A. Marseglia, J.I. Meakin, R.H. Friend, A.D. Yoffe, *J. Phys. C* **19**, 4953 (1986).
- [21] N.V. Smith, S.D. Kevan, F.J. Disalvo, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **18**, 371 (1985).
- [22] J. Rouxel, T. Bein, Supramolecular architecture : synthetic control, dans « Thin films and solids ACS symposium series », vol. 499, American Chemical Society, Washington DC, 88 (1992).
- [23] J.-M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel, G. Amatucci, *J. Solid State Chem.* **147**, 410 (1999).
- [24] L. Croguennec, C. Pouillier, A.N. Mansour, C. Delmas, *J. Mater. Chem.* **11**, 131 (2001).
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An augmented Plane Wave + local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2. Voir aussi : <http://wien2k.at>.
- [26] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] M.-H. Whangbo and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6093 (1978).
- [28] Nos calculs ont été effectués en utilisant le programme CAESAR (J. Ren, W. Liang and M.-H. Whangbo, *Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR*, 1998).

-
- [29] H.R. Hoekstra, S. Siegel, F.X. Gallagher, *Advances in Chemistry Series*, **98**, 39 (1971).
- [30] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [31] S. Furuseth, K. Selte and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **19**, 257 (1965).
- [32] G.Y. Guo, W.Y. Liang, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **19**, 995 (1986).
- [33] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **15**, 1894 (1975).
- [34] H.L. Skriver, *Phys. Rev. B* **15**, 1984 (1977).
- [35] S. Siegel, H.R. Hoekstra, B.S. Tani, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **31**, 3803 (1969).
- [36] K. Sugiyama, Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.* **194**, 305 (1991).
- [37] K.-J. Range, F. Rau, U. Klement, A.M. Heyns *Mater. Res. Bull.* **22** 1541 (1987).
- [38] G. Kresse and J. Furthmüller, Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP), Institut für Materialphysik, Universität Wien, Austria. See also: [Hhttp://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/](http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/) H. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Sci.* **6**, 15 (1996). G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [39] Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1991).
- [40] Perdew J. P.; Wang, Y., *Phys. Rev B* **33**, 8800 (1996).
- [41] W.H. Baur, A.A. Khan, *Acta Crystallographica B* **24**, 1968 (1982).
- [42] D. Dai, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, C. Souldard, X. Rocquefelte, S. Jobic, *J. Solid State Chem.* **173**, 114 (2003).
- [43] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3370 (1932).

Chapitre 3

Etude haute pression de PdTe₂, PtTe₂ et PdSe₂ : modification mécanique des liaisons et de la structure électronique

1. Etude de IrTe₂ sous pression	93
1.1. Synthèse et caractérisation de nouvelles variétés allotropiques de IrTe ₂	93
1.2. Structures électroniques des variétés allotropiques de IrTe ₂	96
1.3. Conclusions	100
2. Tentative de renforcement des contacts Te-Te dans d'autres ditellures par effet de pression : cas de PtTe₂ et PdTe₂.	100
2.1. Mise en évidence de l'absence de transition structurale sous haute pression.....	101
2.2 Origine de l'absence de transition : discussion de l'équilibre des charges dans les MTe ₂ (M = Pd, Pt) dans les conditions ambiantes.....	104
2.3 Redistribution du nuage électronique sous pression et proposition de nouveaux équilibres des charges à l'ambiante et sous pression.....	111
2.3.1 Comportement de PdTe ₂ sous pression : analyse structurale et électronique.....	112
2.3.2 Comportement de PtTe ₂ sous pression : analyse structurale	120
2.3.3 Origine électronique de la différence de comportement des phases MTe ₂ (M = Ir, Pt, Pd) sous pression.....	123
2.4 Caractérisation thermodynamique.....	125
2.5 Conclusion.....	127
3. Comportement de PdSe₂ sous pression	128
3.1. Synthèse de PdSe ₂ et redétermination structurale dans les conditions ambiantes	128
3.2 Mise en évidence expérimentale et théorique de la transition de PdSe ₂ vers le type pyrite à température ambiante	131
3.3. Origine électronique de la préférence structurale de MSe ₂ (M = Ni, Se).....	139
3.4 Influence de la température sur la transition du type PdS ₂ vers le type pyrite	140
3.4.1 Détermination des variations structurales	140
3.4.2 Influence de la température sur l'ordre de la transition.....	142
3.4.3 Influence de la température sur la stabilité de PdSe ₂ dans les type PdS ₂ et pyrite	145
3.4.3.1 Stabilité relative du type PdS ₂ à 20°C et 300°C	145
3.4.3.2 Stabilité relative du type pyrite à 20°C et 300°C	148
4. Conclusion	151
Références	152

Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné que les tellures de métaux de transition MTe_2 se caractérisent souvent par l'existence de trous au sommet de la bande sp anionique d'où une réactivité potentielle de ces matériaux sous pression. Une étude réalisée sur $IrTe_2$, premier composé à avoir été identifié comme étant de type CdI_2 polymère, a entre autres illustré la grande réactivité des contacts Te-Te courts liants sous pression. Les principaux résultats concernant les travaux sur $IrTe_2$ sous pression seront donc présentés dans un premier temps. La volonté de comparer le comportement haute pression de $IrTe_2$ à d'autres ditellures nous a ensuite amenés à étudier $PdTe_2$ et $PtTe_2$. En supposant que le comportement d'autres matériaux à sous-réseaux anioniques d'orbitales p étendues serait similaire à celui des tellures, nous avons étendu nos recherches aux séléniures MSe_2 . Dans ce chapitre, nous décrirons plus particulièrement le cas de $PdSe_2$, matériau lamellaire avec des atomes Pd^{2+} en coordinence plan-carré.

1. Etude de $IrTe_2$ sous pression

1.1. Synthèse et caractérisation de nouvelles variétés allotropiques de $IrTe_2$

L'étude du comportement de $IrTe_2$ sous pression a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le groupe de J.-M. Léger (CNRS Meudon) avant ma venue au laboratoire. Les diagrammes de diffraction RX étaient enregistrés *in situ* à température ambiante à des pressions s'échelonnant de 0,1 GPa à 32 GPa via un dispositif à enclumes de diamant.¹ Il est alors apparu que la phase CdI_2 polymère (h - $IrTe_2$) se transformait partiellement en une phase monoclinique m - $IrTe_2$ à 5 GPa. A ce stade, la formation de la phase monoclinique a pu être détectée mais sa structure restait inconnue. Au-delà de 20 GPa, après chauffage du matériau par faisceau laser, l'apparition d'une phase cubique de type pyrite (c - $IrTe_2$) était notée. L'ensemble des phases détectées en fonction de la pression est résumé sur la Figure 1.

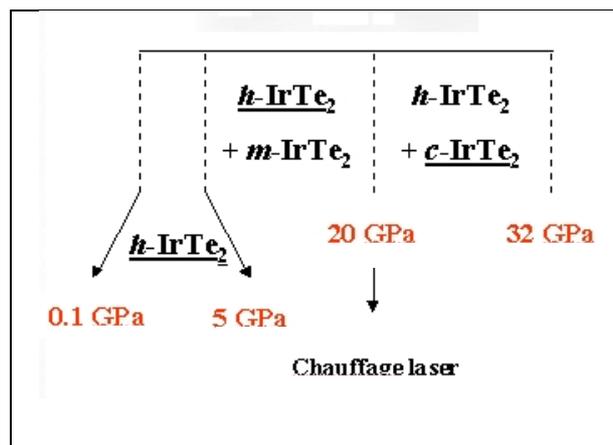


Figure 1 : Représentation schématique des domaines d'existence des variétés h-, m- et c-IrTe₂ sous pression.

Notons que dans ces conditions, la phase h-IrTe₂ est présente quelle que soit la pression, c'est-à-dire que les transitions h-IrTe₂ → m-IrTe₂ et h-IrTe₂ → c-IrTe₂ sont incomplètes (cinétique de la transition faible à température ambiante), tandis que la transition m-IrTe₂ → c-IrTe₂ semble elle, complète (plus de trace de la phase monoclinique à haute pression). Lorsque la pression est relâchée, les phases hexagonale et cubique sont maintenues dans les conditions ambiantes. En dépit de diagrammes de diffraction de qualité moyenne, les structures des phases h-IrTe₂ et c-IrTe₂ ont pu être affinées et les positions atomiques déterminées par la méthode de Rietveld.

La résolution cristallographique de la structure de la variété m-IrTe₂ a nécessité quant à elle la synthèse du matériau pur.² Ceci a pu être réalisé par le biais d'une préparation sous pression via l'utilisation d'un équipement de type « belt », à 4,5GPa et 750°C pendant 4h30. Une étude par diffraction X de la poudre (sur un diffractomètre classique au laboratoire) ainsi obtenue a conduit à la détermination de l'arrangement structural (via l'utilisation de méthode de détermination structurale ab initio et un affinement de la structure par la méthode de Rietveld). Une étude par microscopie et diffraction électronique a confirmé les paramètres de maille et le groupe d'espace (groupe d'espace : C2/m, a = 19,975(1) Å, b = 4,0016(2) Å, c = 5,3119(3) Å, β = 90,818(3)°, Z = 6). Notons qu'expérimentalement, et comme escompté, nous observons une diminution du volume de maille par unité formulaire lors du passage de h-IrTe₂ (72,22 Å³) à m-IrTe₂ (70,76 Å³), puis à c-IrTe₂ (66,52 Å³) (volumes déterminés à pression ambiante), c'est-à-dire lorsque la pression utilisée pour la synthèse augmente.

Attardons-nous sur la description structurale de la phase m-IrTe₂. Comme dans les structures h-IrTe₂ et c-IrTe₂, les atomes d'iridium dans m-IrTe₂ sont en environnement O_h. Cependant, alors que dans les structures CdI₂ et pyrite les octaèdres ne partagent

respectivement entre eux que des arêtes ou que des sommets, nous observons ici des polyèdres $[\text{IrTe}_6]$ partageant entre eux à la fois des arêtes et des sommets.

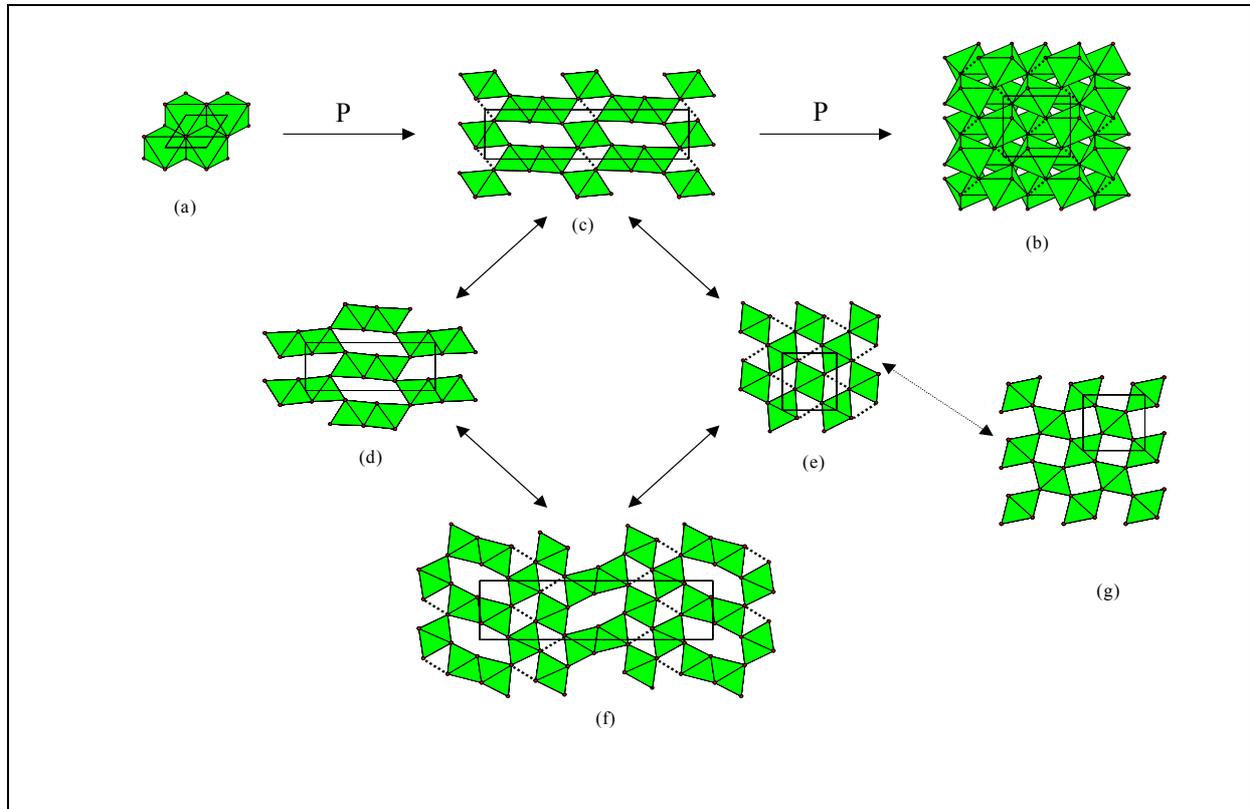


Figure 2 : Représentation schématique de h-IrTe₂ (a), c-IrTe₂ (b), m-IrTe₂ (c), et des variétés hypothétiques de type ramsdellite (d), marcassite (e), IrSe₂ (f) et pyrolusite (g).

Une représentation des arrangements géométriques dans h-IrTe₂, m-IrTe₂, et c-IrTe₂ est donnée Figure 2 (projection dans le plan (a,c)). m-IrTe₂ peut être considéré comme construit à partir de l'intercroissance ordonnée de blocs de type ramsdellite (Figure 2d) et marcassite (Figure 2e) (rapport 1:1). De ce fait, en ne prenant pas en compte la distorsion associée à la présence de paires Te-Te, la structure de m-IrTe₂ correspond au type structural idéal non désordonné de $\gamma\text{-MnO}_2$, à savoir l'intercroissance ordonnée de blocs ramsdellite et pyrolusite (Figure 2g). m-IrTe₂ peut également être considéré comme une variante de la structure de type IrSe₂ (Figure 2f), où feuillets ramsdellite et marcassite se répètent régulièrement dans le rapport stoechiométrique 1:2. Le type structural de m-IrTe₂ est donc affilié à plusieurs types structuraux bien connus. A partir des déterminations structurales de h-IrTe₂, m-IrTe₂ et c-IrTe₂, il apparaît, après relâchement de la pression, que les distances Ir-Te et les angles Te-Ir-Te au sein des octaèdres $[\text{IrTe}_6]$ sont très similaires, quelle que soit la variété allotropique considérée. Les différences structurales entre h-IrTe₂, m-IrTe₂ et c-IrTe₂

n'induisent pas de modifications significatives du polyèdre de coordination de l'iridium. Seul l'arrangement des octaèdres les uns par rapport aux autres se trouve remanié. Ceci signifie que les distances Ir-Te n'apportent en soi aucune information sur la charge respective de l'iridium et du tellure. A l'opposé, les distances Te-Te entre deux octaèdres proches voisins, évoluent fortement. Calculées à 3,498 Å et 3,075 Å pour respectivement h-IrTe₂ et c-IrTe₂, les distances inter-octaèdres les plus courtes sont calculées à 2,953(7) Å (Te(1)-Te(1)) et 3,231(6) Å (Te(2)-Te(3)) pour m-IrTe₂.

1.2. Structures électroniques des variétés allotropiques de IrTe₂

Les structures électroniques des trois variétés allotropiques h-, m- et c-IrTe₂ ont été calculées dans les conditions ambiantes à 0,1 MPa par la méthode de Hückel étendue³ (Figure 3). Les calculs indiquent que la variété monoclinique est légèrement moins stable que la variété hexagonale ($\Delta E = 2,2$ kcal/mol), tandis que la phase cubique s'avère nettement moins stable que la phase hexagonale ($\Delta E = 25$ kcal/mol). Ceci est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. Par ailleurs, le niveau de Fermi croît en énergie selon la séquence h-IrTe₂ (-10,7eV) < m-IrTe₂ (-9,1eV) < c-IrTe₂ (-8,5eV). Cette tendance reflète la plus grande déstabilisation des niveaux antiliants Te··Te de h-IrTe₂ à m-IrTe₂ et c-IrTe₂. Notons que des calculs ont pu également être menés sur les variétés hexagonale et cubique pour les structures déterminées à 32 GPa.

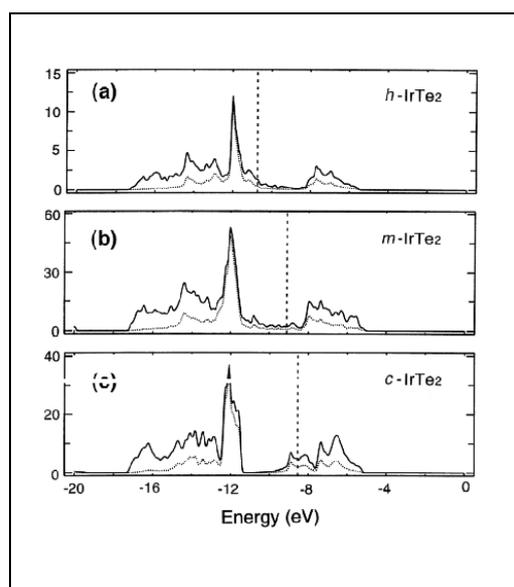


Figure 3 : Représentation des densités d'états (calculs EHTB) pour h-IrTe₂ (a), m-IrTe₂ (b) et c-IrTe₂. Les traits en pointillé correspondent à la contribution cationique à la densité d'états totale.

Comme attendu, les calculs mettent en exergue une diminution du nombre d'oxydation ajusté des atomes d'iridium sous contrainte. Sous l'effet de la pression, les atomes de tellure transfèrent, par rapport à leur état référence à 0,1 MPa, 0,42 et 0,15 électrons supplémentaires à chaque atome d'iridium pour respectivement h-IrTe₂ et c-IrTe₂. Il apparaît que le transfert électronique induit sous pression est moins important pour la structure de type pyrite que pour la structure de type CdI₂. Ceci n'est pas surprenant puisque l'iridium a un nombre d'oxydation ajusté plus faible dans la phase c-IrTe₂ que dans la phase h-IrTe₂, dans les conditions ambiantes (voir ci-dessous). Quoi qu'il en soit, il apparaît évident que l'augmentation de la pression déstabilise davantage les niveaux 5p de Te que les niveaux d de Ir, ce qui conduit sous pression à une oxydation du tellure et à une réduction de l'iridium.

Intéressons-nous plus en détail à l'équilibre des charges, c'est-à-dire aux équilibres oxydo-réducteurs cation/anion, dans les polymorphes de IrTe₂. En première approximation, l'équilibre des charges de h-IrTe₂ peut s'écrire (Ir³⁺)(Te^{1,5-})₂. Ceci résulte de la très forte stabilité de la configuration d⁶_{LS} de l'iridium (III) (LS: "low spin"). Cette formulation suppose implicitement une séparation significative des blocs t_{2g} et e_g pour Ir, un bloc e_g vide et une bande sp anionique partiellement occupée. Ceci est en accord avec la courbe de densité d'états représentée Figure 3. En raison de la présence d'iridium III et de la présence d'une paire (Te₂)²⁻ pour trois entités formulaires IrTe₂, les équilibres des charges dans m-IrTe₂ pouvaient a priori s'écrire (Ir³⁺)₃(Te₂)²⁻(Te^{1,75-})₄ ou Ir(1)³⁺₂Ir(2)²⁺(Te²⁻)₂Te^{1,5-}₄, voire Ir(1)²⁺₂Ir(2)³⁺(Te₂)²⁻Te^{1,25-}₄ (Ir(1) et Ir(2) sont les deux sites cristallographiquement distincts de la structure m-IrTe₂ avec des multiplicités de Wickoff de respectivement 2 et 4). Les deux dernières formulations auraient, a priori, l'avantage d'expliquer les distances Te(2)-Te(3) de 3.231(6) Å, significativement inférieures à celles observées dans h-IrTe₂. On pourrait, à première vue, attribuer de telles distances à des atomes de Te en vis-à-vis avec des nombres d'oxydation ajustés supérieurs à -1,5. Néanmoins, suite aux calculs de structures électroniques, la possibilité d'une valence mixte Ir³⁺/Ir²⁺ dans m-IrTe₂ doit être écartée, les populations de Mulliken calculées sur les Ir(1) et Ir(2) étant quasi identiques et le niveau de Fermi se localisant entre la bande d-t_{2g} et d-e_g. Reste donc la formulation (Ir³⁺)₃(Te₂)²⁻(Te^{1,75-})₄. La réduction de l'Ir³⁺ en Ir²⁺ dans c-IrTe₂ conduit lui à l'équilibre des charges Ir²⁺(Te₂)²⁻ avec une occupation partielle du bloc e_g (Figure 3c). Par conséquent (Figure 4), une pression extérieure appliquée à h-IrTe₂ conduit d'abord à une dismutation 3Te^{1,5-} → Te¹⁻ + 2Te^{1,75-} (structure m-IrTe₂), puis, à plus haute pression, à une réduction de Ir³⁺ en Ir²⁺ et une dimérisation complète du tellure (structure c-IrTe₂).

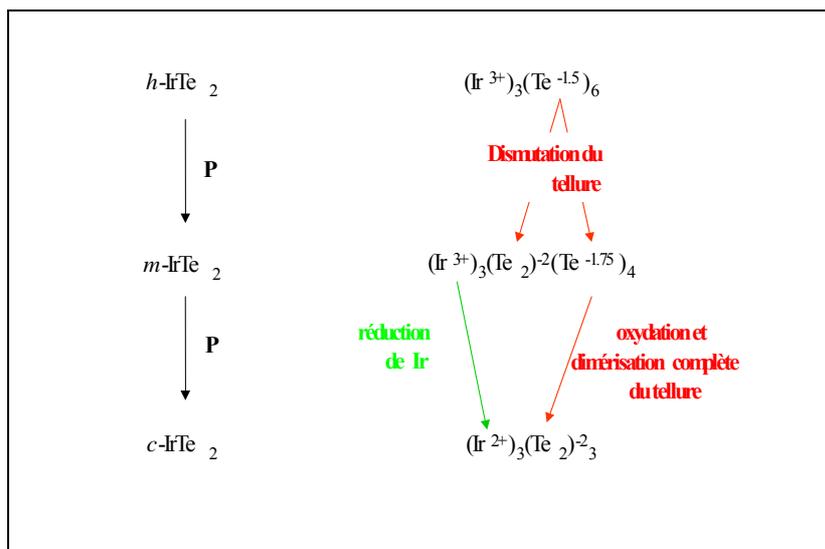


Figure 4 : Evolution de l'équilibre des charges dans les différentes variétés allotropiques de IrTe₂ en fonction de la pression.

A ce stade du raisonnement, il apparaissait nécessaire de discuter de la possibilité de préparer de nouvelles variétés allotropiques de IrTe₂.⁴ Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de structures (optimisation du volume, des paramètres de maille et des positions atomiques) de géométrie connue en utilisant le code VASP.⁵ Afin de tester la fiabilité de telles simulations nous nous sommes d'abord attachés à simuler les structures des variétés h-IrTe₂, m-IrTe₂ et c-IrTe₂. Nous aboutissons à des données cristallographiques (paramètres de maille, positions atomiques et distances interatomiques) similaires aux données expérimentales à deux pour cent près. Confiants dans la méthode de calcul et dans les pseudo-potentiels utilisés, nous nous sommes intéressés à la détermination des paramètres cristallographiques (paramètres de maille et positions atomiques) qu'aurait le composé IrTe₂ pour des structures de type ramsdellite, marcassite et pyrolusite (les deux dernières ne se différencient que par l'existence ou pas de paires chalcogène-chalcogène), et IrS₂ (voir Figure 2, chapitre 2). Il s'avère que l'énergie interne calculée pour chacune de ces structures croît selon la séquence pyrolusite ($\Delta E/\text{Ir}=0,884\text{eV}$) < marcassite ($\Delta E/\text{Ir} = 0,219\text{eV}$), pyrite ($\Delta E/\text{Ir} = 0,217\text{eV}$) < CdI₂ polymère ($\Delta E/\text{Ir} = 0,094\text{eV}$) < ramsdellite ($\Delta E/\text{Ir} = 0,049\text{eV}$) < IrS₂ ($\Delta E/\text{Ir} = 0,015\text{eV}$) < monoclinique ($\Delta E/\text{Ir} = 0\text{ eV}$) tandis que le volume par unité formulaire croît selon l'ordre pyrite ($V/\text{Ir} = 70,41\text{\AA}^3$) < monoclinique ($V/\text{Ir} = 74,18\text{\AA}^3$) < marcassite ($V/\text{Ir} = 74,67\text{\AA}^3$) < CdI₂ polymère ($V/\text{Ir} = 75,47\text{\AA}^3$) < IrS₂ ($V/\text{Ir} = 75,79\text{\AA}^3$), ramsdellite ($V/\text{Ir} = 75,94\text{\AA}^3$) < pyrolusite ($V/\text{Ir} = 79,39\text{\AA}^3$). Sur ces bases, discutons de la faisabilité de préparer de nouvelles variétés allotropiques de IrTe₂ sous pression. Au préalable, notons néanmoins qu'à la vue des énergies internes calculée avec VASP, h-IrTe₂ serait moins stable que m-IrTe₂ et que les

variétés ramsdelite et IrS₂ non observées expérimentalement à ce jour. Cette prédiction théorique s'avère évidemment incorrecte et l'erreur provient selon toute vraisemblance de l'absence de prise en compte dans le calcul des interactions dipôle-dipôle entre deux feuillet IrTe₂ successifs (il s'agit là d'une déficience commune à l'ensemble des calculs DFT).

Le volume par entité formulaire de c-IrTe₂ est plus faible que celui de m-IrTe₂, qui est lui même plus faible que celui de h-IrTe₂. Ceci est en parfait accord avec les observations expérimentales. La structure hypothétique pyrolusite aurait, elle, le volume le plus grand et l'énergie interne la plus élevée. Par conséquent, la stabilisation d'une telle variété allotropique apparaît irréaliste. Notons qu'à un tel arrangement structural correspondrait l'équilibre des charges Ir⁴⁺Te²⁻₂, ce qui n'est pas acceptable puisque le tellure ne possède pas un pouvoir suffisamment oxydant pour permettre à l'iridium d'atteindre un nombre d'oxydation ajusté aussi élevé et puisque l'atome d'iridium ne peut être que réduit lors de l'application d'une pression extérieure.

Les structures de type ramsdelite et de type IrS₂ sont calculées plus stables que la structure h-IrTe₂ pour les raisons précitées. Néanmoins ces deux arrangements structuraux, très similaires à la variété m-IrTe₂, pourraient a priori être stabilisés puisqu'ils ne présentent qu'une énergie interne légèrement supérieure à celle de m-IrTe₂. Cependant les deux formes présentent des volumes par entité formulaire nettement supérieures à celui de m-IrTe₂ (75,94 Å³ et 75,79 Å³ contre 75,47 Å³). Par conséquent, leurs stabilités devraient décroître sous l'application d'une pression extérieure.

Seules trois variétés de IrTe₂ ont un volume inférieur à h-IrTe₂, à savoir m-IrTe₂, c-IrTe₂ et la variété marcassite. Les variétés m- et c-IrTe₂ ont déjà été stabilisées expérimentalement. Peut-on espérer une variété marcassite qui, à pression ambiante, présenterait une énergie interne similaire à la phase pyrite et un volume légèrement supérieur à celui de m-IrTe₂ (+0,49 Å³/entité formulaire)? Sur le seul critère volumique, la phase marcassite devrait apparaître à une pression inférieure à 5 GPa, pression à laquelle nous avons obtenu la variété monoclinique de IrTe₂. Néanmoins, la stabilisation d'une telle variété apparaît peu probable pour les raisons suivantes : (i) si les phases marcassite et monoclinique ont toutes les deux des volumes par entité formulaire très similaires, leurs énergies internes sont différentes, la phase m-IrTe₂ apparaissant bien plus stable ($\Delta u = 0,219$ eV); (ii) les phases pyrite et marcassite auraient la même énergie interne mais des volumes très différents, ce qui jouerait en faveur de la stabilisation de la phase pyrite à haute pression. Toute tentative de synthèse de la phase marcassite au-delà de 5 GPa risque d'aboutir à la stabilisation de la phase pyrite; (iii) typiquement, les matériaux cristallisant dans une structure marcassite

présentent des degrés d'oxydation +II. Il paraît difficile de réduire Ir^{3+} en Ir^{2+} à des pressions inférieures à 5 GPa.

1.3. Conclusions

A ce jour, le concept de contacts anioniques courts liants transférant dans les tellures est accepté par l'ensemble de notre communauté scientifique, nationale et internationale. Notre dessein aujourd'hui n'est donc plus de prouver l'existence très fréquente de transfert d'électrons $\text{Te}^{2-} \rightarrow$ cation dans les tellures de métaux de transition, mais plutôt de tirer profit de l'existence de ce transfert et des trous au sommet de la bande sp anionique qui l'accompagnent. L'utilisation de hautes pressions pour explorer plus profondément les systèmes élément de transition/tellure, et pour moduler à volonté la force des liaisons Te-Te, nous paraît potentiellement d'une grande richesse pour comprendre les mécanismes redox accompagnant les transferts et les réarrangements structuraux induits. La détermination de la corrélation entre structure cristalline et structure électronique restera notre objectif majeur. Il va de soi que nos investigations ne devaient pas nécessairement se limiter aux tellures, elles pouvaient s'ouvrir à des sous réseaux anioniques autres (sélénures dans la suite de cette étude mais aussi iodures ou bromures par exemple).

2. Tentative de renforcement des contacts Te-Te dans d'autres ditellures par effet de pression : cas de PtTe_2 et PdTe_2 .

Dans un premier temps, sur la base de l'exemple de IrTe_2 , nous avons entrepris d'étudier des ditellures ayant des propriétés structurales et électroniques très (ou supposées) proches de celles de IrTe_2 . Le comportement attendu de ces phases sous pression serait alors similaire à celui de IrTe_2 , il nous permettrait de déduire des lois de comportement de la famille MTe_2 sous pression. Notre choix s'est porté sur PdTe_2 et PtTe_2 . L'équilibre des charges dans ces matériaux est généralement donné sous la forme $\text{M}^{4+}(\text{Te}^{2-})_2$. De même que IrTe_2 , PdTe_2 ⁶ et PtTe_2 ⁷ adoptent la structure CdI_2 polymère avec des rapports c/a très faibles (1,38 pour IrTe_2 , 1,30 pour PtTe_2 et 1,27 seulement pour PdTe_2). Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 pour PtTe_2 et comme cela a déjà décrit pour IrTe_2 , la faiblesse de ce rapport indique notamment un transfert électronique $\text{sp}(\text{Te}) \rightarrow \text{d}(\text{M})$. Les volumes par unité formulaire sont par ailleurs très voisins : 72,23(1) Å³ pour IrTe_2 , 72,33(9) Å³ pour PdTe_2 et

73,28(1) Å³ pour PtTe₂. Les contacts Te-Te courts au travers de la lacune de van der Waals sont eux de 3,333 Å pour PdTe₂, 3,464 Å pour PtTe₂ et 3,558 Å pour IrTe₂. Mais PdTe₂ et PtTe₂ ne sont pas seulement similaires à IrTe₂ par leurs propriétés structurales, ils possèdent également des propriétés électroniques qui devraient être assez semblables. En effet, les électronégativités des métaux sont proches : 2,20 pour Ir et Pd, 2,28 pour Pt. Les niveaux d du métal de transition auront donc des positions voisines en énergie. Cependant l'étude préliminaire sur PtTe₂ (chapitre 2) montre que les orbitales d(Pt) sont partiellement pleines. Sur la base de l'ensemble de ces considérations structurales et électroniques, l'équilibre des charges de PdTe₂ et PtTe₂ ne peut plus être écrit M⁴⁺(Te²⁻)₂. Des nombres d'oxydation ajustés proches, voire supérieurs, à ceux trouvés dans IrTe₂ pour l'anion seraient sans doute plus vraisemblables. Pour discuter de l'équilibre des charges, nous avons réalisé des expériences haute pression sur PdTe₂ et PtTe₂, à la fois en dispersion d'énergie et en dispersion angulaire et nous avons cherché à comparer les comportements haute pression de ces trois matériaux.

2.1. Mise en évidence de l'absence de transition structurale sous haute pression

L'ensemble des expériences a été réalisé sur des échantillons pulvérulents. Les procédures de synthèse de PdTe₂ et PtTe₂ sont identiques : un mélange stœchiométrique de métal (Pd sponge, 229 mg, 99,9% Aldrich ; Pt powder, -325 mesh, 99,9+%, Alfa Aesar) et de tellure (Te granules, 99,99%, Aldrich) élémentaires est broyé et chargé dans un tube de silice. Après avoir effectué un vide primaire de 10⁻² torr, le tube est scellé et soumis à une température de 850°C (vitesse de 5°C/h) pendant 600 h.⁸ La poudre obtenue est ensuite refroidie à 5°C/h jusqu'à température ambiante. Nous avons vérifié la pureté des échantillons par diffraction des rayons X sur un diffractomètre CPS 120 Inel (géométrie Debye-Scherrer) disponible au laboratoire et utilisant la radiation monochromatique K_{α1} = 1,540598 Å du cuivre. Les paramètres de maille obtenus par affinements (réalisés avec le programme Jana2000⁹) correspondent aux valeurs reportées dans la littérature (Tableau 1) et nous permettent de conclure à l'absence de toute impureté cristallisée et à la bonne stœchiométrie de nos composés (une impureté se traduirait par des pics supplémentaires non indexables dans le groupe d'espace *P*-3m1 et une non stœchiométrie par une variation des paramètres de maille).

Tableau 1 : Comparaison des paramètres de maille et du volume obtenus par affinement et donnés dans la littérature.^{6,7}

	PtTe ₂		PdTe ₂	
	Expérience	Littérature	Expérience	Littérature
a (Å)	4,027(1)	4,026	4,037(2)	4,037
c (Å)	5,223(2)	5,221	5,132(2)	5,126
V (Å ³)	73,35(4)	73,28	72,43(6)	72,33

Une première série d'expériences haute pression a été réalisée au LURE (Orsay) sur la ligne DW11 à température ambiante (voir Chapitre 1 pour le descriptif du dispositif expérimental). Les poudres, préalablement broyées dans de l'acétone, sont chargées dans des cellules à enclume diamant. Le mélange eau/éthanol/méthanol est utilisé comme milieu transmetteur de pression. Les spectres de diffraction sont collectés pour des énergies allant de 3 à 60 keV. Le spectre d'une feuille de cuivre a permis de déterminer l'angle de diffraction $2\theta = 11.184(1)^\circ$ par affinement Le Bail¹⁰ (réalisé avec le logiciel GSAS¹¹). Les Figure 5a et 5b représentent les spectres de diffraction (obtenus lors de la compression) pour différentes valeurs de pression et pour les deux composés PdTe₂ et PtTe₂.

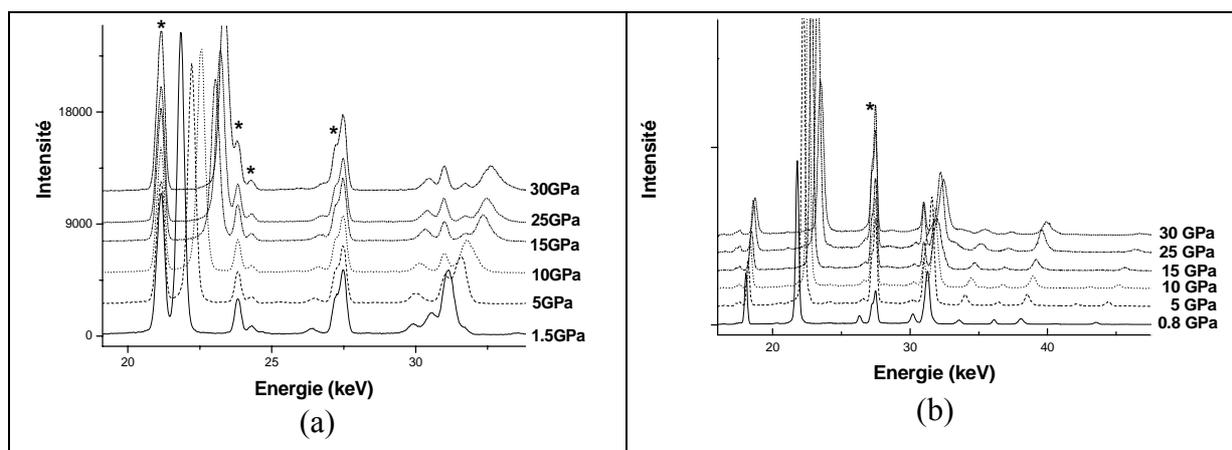


Figure 5 : Spectres de diffraction de (a) PdTe₂ et (b) PtTe₂. Les pics de fluorescence sont indiqués par un astérisque (*).

Afin d'éliminer la plupart des pics de fluorescence (Tableau 2), nous avons considéré nos spectres uniquement dans l'intervalle 17 – 45 keV. Cependant, certaines raies de fluorescence sont encore présentes dans cet intervalle et ont nécessité l'introduction de zones exclues supplémentaires pour l'affinement structural. Sont exclues les régions : 20,5 à 22,0 keV, 24,0 à 24,9 keV, 26,3 à 28,2 keV et 30,1 à 31,8 keV contenant des pics de fluorescence dus à Pd et Te.¹² Le platine ne donne lieu à aucun pic parasite dans ce domaine d'énergie.

Tableau 2 : Valeurs (en keV) des raies de fluorescence de Pd, Pt et Te dans l'intervalle de 10 à 60 keV.^a

	Palladium	Platine	Tellure
Pics de fluorescence	2.63 (L _η)	pas de raie intense dans cet intervalle	27.3 (K _α)
	21.2 (K _α)		30.9 (K _{β1,3})
	23.8 (K _β)		31.7 (K _{β2})

^a L'origine des pics est indiquée entre parenthèses.

L'ensemble des affinements Le Bail a été réalisé grâce au logiciel GSAS (seule la méthode Le Bail a pu être appliquée car les intensités obtenues lors de nos expériences EDX ne sont pas fiables, voir chapitre 1). Les profils de raies y sont modélisés par une fonction gaussienne modifiée autorisant l'élargissement des pics, associé à l'application de pression. Le fond continu est ajusté par un pointé manuel couplé à l'utilisation d'une fonction de Chebyshev. Les résultats des affinements sont présentés sur la Figure 3 et dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Affinements Le Bail pour (a) PdTe₂ et (b) PtTe₂ à pression ambiante et 30 GPa. L'élargissement des pics est donné par une série en énergie très simple : $\sigma = A E^2 + B E + C$.

Pression	(a) PdTe ₂		(b) PtTe ₂	
	ambiante	30 GPa	ambiante	30 GPa
Nombre de points	686	648	727	705
Rp ^(a)	0,196	0,109	0,127	0,110
Rwp ^(b)	0,267	0,162	0,174	0,168
χ^2 réduit ^(c)	90	22	40	13
Paramètres affinés	3	6	5	7
Groupe d'espace	<i>P</i> -3m1	<i>P</i> -3m1	<i>P</i> -3m1	<i>P</i> -3m1
a (Å)	4,081 (1)	3,857(1)	3,996 (1)	3,869 (1)
c (Å)	5,456 (1)	4,513(3)	5,099 (2)	4,399 (3)
V (Å ³)	78,69 (3)	58,14 (4)	70,51 (4)	57,03 (4)
ΔV ^(d) (%)	26,1		19,1	
A	–	–	2,0(1),10 ⁻⁴	6,5(4),10 ⁻⁴
B	–	–	-8,0(7),10 ⁻³	-2,7(2), 10 ⁻²
C	2,51(6),10 ⁻²	–	-8,8(7),10 ⁻²	3,1(3), 10 ⁻¹

(a) Rp= 100*(Σ (Iobs – Icalc)/ Σ Iobs); (b) Rp= 100*(Σ (w (Iobs – Icalc)/ Σ w Iobs²)^{1/2}); (c) $\chi^2 = \Sigma$ w (Iobs – Icalc)² où w = 1/ σ^2 ; (d) $\Delta V = (V_{0,1MPa} - V_{30GPa})/V_{0,1MPa} * 100$.

Pour chaque valeur de la pression, tous les pics de diffraction sont indexés en utilisant le groupe d'espace *P*-3m1, ce qui montre que le type structural CdI₂ est conservé : PdTe₂ et PtTe₂ ne subissent donc a priori aucune transition de phase à température ambiante.

Afin de faciliter l'apparition d'une éventuelle transition, nous avons alors décidé de chauffer l'échantillon. En effet, augmenter la température revient à apporter une énergie kT supplémentaire au système qui peut alors plus facilement franchir la barrière de potentiel E_a conduisant à une nouvelle variété allotropique. Les échantillons ont donc été chauffés au moyen d'un manchon résistif porté à 300°C . Le milieu transmetteur utilisé est cette fois LiF, la mesure in situ de la pression est réalisée grâce à des grains de borate $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ mélangés à l'échantillon. Les spectres de diffraction sont représentés sur la Figure 6 et montrent qu'aucun pic n'apparaît ni ne disparaît. Les affinements Le Bail confirment que le type structural CdI_2 est bien conservé, même à plus haute température. Les résultats de ces expériences sont très surprenants si on le compare à ceux obtenus pour IrTe_2 .

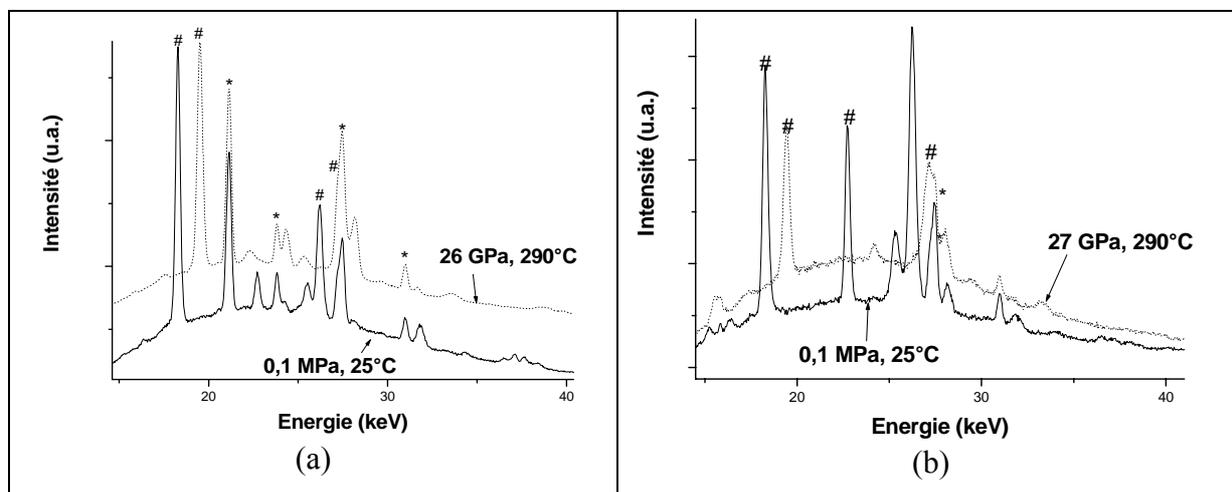


Figure 6 : Spectres de diffraction de (a) PdTe_2 et (b) PtTe_2 à 300°C . Les spectres en traits pleins noirs correspondent aux données dans les conditions ambiantes et les courbes en pointillés aux données à la fin de la compression à 300°C . Les pics larges et fins correspondent au milieu transmetteur de pression LiF. Les deux pics de LiF les plus intenses sont repérés par le symbole # en début et fin de compression. Ils correspondent aux raies (111) et (200). Les pics de fluorescence du palladium et du tellure sont indiqués par des astérisques.

2.2 Origine de l'absence de transition : discussion de l'équilibre des charges dans les MTe_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) dans les conditions ambiantes

Afin de comprendre pourquoi PdTe_2 et PtTe_2 ne subissent pas de transition dans cette gamme de pression ($P < 30 \text{ GPa}$), il nous est apparu nécessaire de considérer la nature des liaisons chimiques anion-cation et anion-anion, et de rediscuter l'équilibre des charges dans PdTe_2 et PtTe_2 dans les conditions ambiantes. Les calculs de densité d'états et de dispersion de bandes ont été réalisés avec le programme Wien2k, les paramètres de calcul étant les paramètres de maille expérimentaux.^{6,7} Nous avons employé des rayons muffin-tin de 2,5 a.u.

pour les métaux et 2,4 pour Te. Les paramètres de « cut-off » (coupure) sont $G_{\max} = 14 \text{ Bohr}^{-1}$ et $R_{\text{mt}} \cdot K_{\max} = 8$.ⁱ Les intégrations des zones irréductibles de Brillouin ont été faites sur un ensemble homogène de 200 points k (24 points k dans la zone irréductible). Les représentations des densités d'états totale et partielle dans les conditions ambiantes pour les trois composés sont données sur la Figure 7.

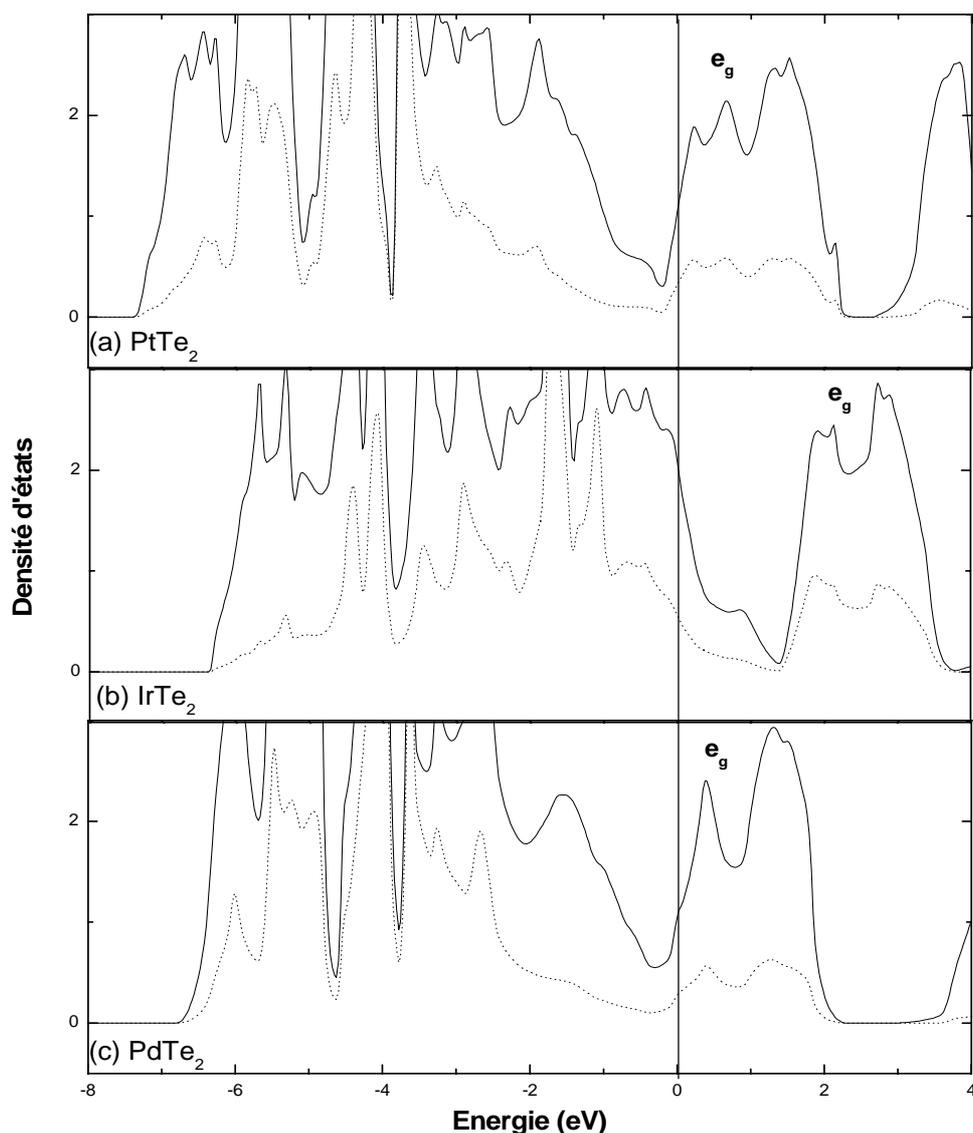


Figure 7 : Densités d'états totale (trait plein) et partielle montrant la contribution des orbitales d de M (trait pointillé) pour (a) PtTe₂, (b) IrTe₂ et (c) PdTe₂ dans les conditions ambiantes. Le niveau de Fermi est représenté par le trait plein vertical.

ⁱ Rappelons que G_{\max} correspond au « cut-off » des ondes planes utilisée dans la carte de Fourier et $R_{\text{mt}} \cdot K_{\max}$ définit l'intégralité de la base d'ondes planes utilisée pour décrire la fonction d'onde en dehors de la sphère de muffin-tin.

Pour mieux comprendre ces courbes, il est utile de considérer les nombres d'oxydation ajustés des métaux. A pression ambiante, l'équilibre des charges pour IrTe_2 s'écrit $(\text{Ir}^{3+})(\text{Te}^{1.5})_2$, correspondant à un décompte électronique d^6 pour Ir. L'atome d'iridium étant en coordinence octaédrique, la bande e_g est alors vide tandis que la bande t_{2g} est pleine. Quant à PdTe_2 et PtTe_2 , le nombre d'oxydation ajusté habituellement admis est +4, correspondant, comme dans IrTe_2 , à un décompte électronique d^6 . Dans ce cas, la bande e_g devrait être vide. Ce n'est évidemment pas le cas puisque le niveau de Fermi est positionné dans cette bande : les bandes e_g sont partiellement pleines. Le même constat peut être fait en examinant les structures de bandes à caractère d (Figure 8a à 8c).

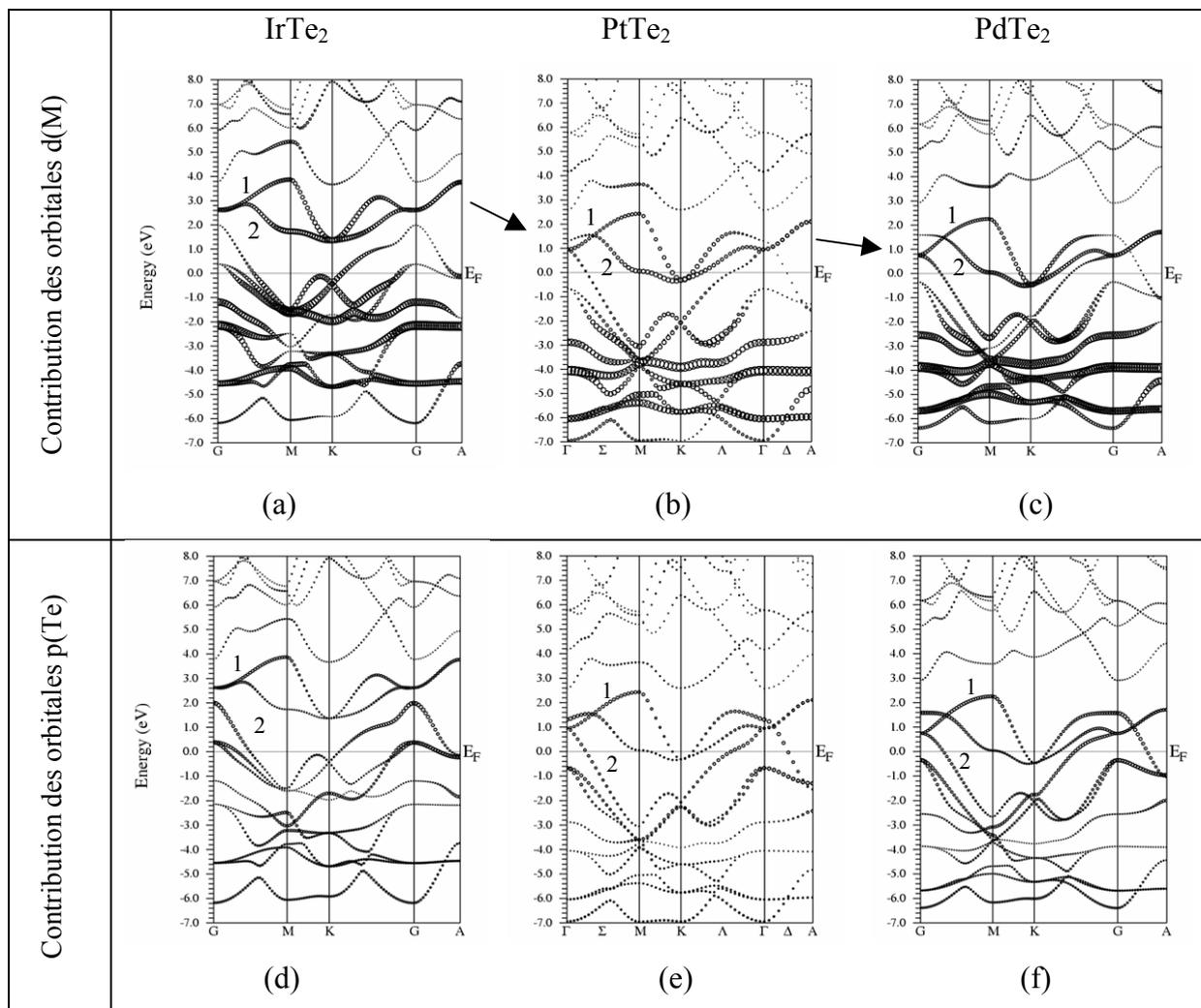


Figure 8 : Courbes de dispersion montrant le caractère orbitalaire d(M) de (a) IrTe_2 , (b) PdTe_2 et (c) PtTe_2 et le caractère orbitalaire p(Te) (par atome) de (d) IrTe_2 , (e) PdTe_2 et (f) PtTe_2 pour chaque bande à pression ambiante. Les bandes 1 et 2 constituent le bloc e_g . Γ correspond au centre de la zone de Brillouin. M, K et A ont respectivement les coordonnées $(\frac{1}{2} 0 0)$, $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0)$ et $0 0 \frac{1}{2}$.

Les courbes de dispersion des trois composés sont très semblables, mis à part la position du niveau de Fermi. Sur chaque courbe, entre -7 eV et +3 eV, on peut compter onze bandes avec à la fois un caractère d (très marqué pour IrTe₂ et moins pour PdTe₂ et PtTe₂) et un caractère p. Elles correspondent aux 5 orbitales d du métal et aux 6 orbitales p pour les deux atomes de Te. Revenons un instant au cas de PtO₂ (chapitre 2, Figure 15). Le schéma ionique y est applicable et l'équilibre des charges s'écrit sans ambiguïté Pt⁴⁺(O²⁻)₂. Les deux premières bandes au-dessus du niveau de Fermi correspondent donc aux niveaux e_g. La comparaison de PtO₂ avec IrTe₂ (Figure 8a) permet d'attribuer les deux bandes (notées 1 et 2), vides et à fort caractère d, aux niveaux e_g. La comparaison entre IrTe₂, PdTe₂ et PtTe₂ permet également de vérifier que le nombre d'oxydation ajusté de Ir est bien inférieur à +4 puisque le niveau de Fermi coupe une bande située au-dessous des niveaux e_g. Dans les cas de PdTe₂ (Figure 7b) et PtTe₂ (Figure 7c), vu la très grande analogie entre l'allure des courbes de dispersion des trois composés, la même attribution du bloc e_g peut être faite pour les bandes situées approximativement entre -0,4 et +2 eV. Les combinaisons entre les orbitales atomiques sont fortes. On désignera tout de même ce bloc par « e_g » en référence à PtO₂. Le niveau de Fermi coupe alors les bandes e_g, qui sont donc partiellement remplies. Notons que la contribution des orbitales d(Pd) de PdTe₂ à ce bloc e_g diminue, comparé à celle de d(Ir) pour IrTe₂. Le cas de PtTe₂ est différent puisque, proportionnellement, la contribution des orbitales d(Pt) est équivalente à celle de d(Ir). Le nombre d'oxydation ajusté +4 n'est donc évidemment pas adapté pour décrire l'équilibre des charges et, comme nous l'évoquons dans l'introduction, l'équilibre (M⁴⁺)(Te²⁻)₂ doit être remis en cause. A ce stade de l'interprétation et d'après les contributions relatives des orbitales d(M), le nombre d'oxydation ajusté de Pt serait proche de celui de Ir, soit +3, et celui de Pd serait inférieur à +3, voire égal à +2. Ces hypothèses nous paraissent tout à fait cohérentes avec des travaux antérieurs. En effet, sur la base de critères stériques dans les phases MTe₂, une étude précédente¹³ posait déjà la question de la réalité de cet équilibre des charges et proposait plutôt une charge inférieure ou égale à +3 pour Pt et Pd. Par ailleurs, suite à une étude de RMN du solide sur ¹²⁵Te, un nombre d'oxydation ajusté du palladium de +2 avait été proposé.¹⁴ Quoi qu'il en soit, l'électronégativité augmentant de Ir à Pd, un nombre d'oxydation ajusté de +4 dans le cas de PdTe₂ et PtTe₂ est un non-sens chimique puisqu'il doit être au maximum égal au nombre d'oxydation ajusté de Ir dans IrTe₂. Notons que le nombre d'oxydation ajusté du métal diminue de la gauche vers la droite et du bas vers le haut du tableau périodique, ce qui ne serait pas en contradiction avec l'existence de Pd²⁺ et Pt³⁺ en première approximation. Cet argument est étayé par le calcul des populations électroniques sur les orbitales d des métaux.

Le Tableau 4 résume le nombre d'électrons total sur le métal et sur les orbitales d du métal. La discrimination entre niveaux de valence et de cœur étant la même pour l'iridium et le platine, on peut facilement comparer la population électronique sur les orbitales d du métal : le platine compte un électron de plus que l'iridium. Par conséquent, le nombre d'oxydation ajusté sur Ir étant +3, tout laisse supposer que celui de Pt est lui aussi de +3. Comparé à Pt, l'atome de Pd compte ~ 0,5 électron de plus sur les orbitales d : le nombre d'oxydation ajusté de Pd serait inférieur à +3. Ceci serait en accord avec la diminution du pouvoir réducteur en descendant le long d'une colonne et en accord avec l'éventuel équilibre $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$ ou $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}_2)^{2-}$ (dans le cas de paires Te_2^{2-}). Toutefois on ne peut pas exclure que la légère variation du nombre d'électrons sur Pd puisse venir des paramètres de calcul différents (coupure différente entre états de cœur et de valence). On aboutirait alors à la conclusion d'un nombre d'oxydation ajusté de +3 pour Pd. En résumé, le nombre d'oxydation ajusté porté par le métal de transition serait +3 pour Pt et inférieur ou égale à +3 pour Pd. Au vu du calcul de charges partielles et en accord avec les arguments énoncés ci-dessus, un équilibre des charges $\text{M}^{3+}(\text{Te}^{-1,5})_2$ (M = Pt, Pd) voire $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$ serait donc plus réaliste que $(\text{M}^{4+})(\text{Te}^{-2})_2$.

Tableau 4 : Charges partielles sur le métal de transition. Discrimination entre niveaux de cœur et de valence pour les métaux.

	total calculé	total réel	d	
IrTe_2	75,6	77	6,7	
PtTe_2	76,6	78	7,6	
PdTe_2	45,0	46	8,2	

D'autres moyens, qualitatifs, sont également à notre disposition pour évaluer la charge portée par un atome. Si le nombre d'oxydation ajusté de Pt et Pd doit être inférieur à +4 sur un simple critère ionique, il est en fait très inférieur à +4 sur un critère covalent, ce qui est le cas pour les MTe_2 vu l'électronégativité quasi égale entre le métal et le tellure. L'analyse des distances qui suit indique que le nombre d'oxydation ajusté attendu est, en effet, bien inférieur à +IV pour le métal et donc le nombre d'oxydation ajusté supérieur à -2 pour le tellure.

Nous avons ensuite analysé les distances au sein de nos composés. Cette analyse doit nous permettre de déterminer avec quels composés PdTe_2 et PtTe_2 possèdent les analogies structurales les plus fortes et de suggérer un nombre d'oxydation ajusté pour Te. Le sous-réseau anionique de PdTe_2 et PtTe_2 rappelle à maints égards la variété arsenic du tellure élémentaire : en plus de présenter une géométrie hexagonale, les distances interfeuillet sont

similaires (3,477 Å pour Te, 3,441 pour PdTe₂, 3,526 Å pour PtTe₂). Toutefois les distances Te-Te au sein d'un feuillet dans PdTe₂ (3,3 Å) et PtTe₂ (3,5 Å) sont supérieures à celles du feuillet arsenic (2,8 Å) et mettent en évidence le peuplement de niveaux antiliants $\sigma^*_{\text{Te-Te}}$ supplémentaires. Par conséquent, le nombre d'oxydation ajusté du tellure dans nos composés doit être inférieur à zéro.

Tableau 5 : Distances Te-Te les plus courtes (Å) dans différents tellures d'alcalins et ditellures de métaux de transition où la charge de Te est connue.

Nombre d'oxydation ajusté	Composé		Distances	
			liantes	non liantes ou faibles
0	Te	type Se (0,1 MPa) ¹⁵	2,835	3,472
		type As (3 GPa) ¹⁶	2,868	3,477
		type monoclinique (5 GPa) ¹⁷	2,788 ; 3,104	3,469
		type orthorhombique	2,680 ; 2,991	3,470
		type β Po (11 GPa) ¹⁸	2,947	/
		type cubique (32 GPa) ¹⁹	2,744	/
0		Cs ₃ Te ₂₂ (couronnes Te ₈) ²⁰	2,787 ; 2,818	3,424
0		Cs ₄ Te ₂₈ (couronnes Te ₈) ²¹	2,774 ; 2,829	3,378
-1,2		NiTe ₂	3,429	3,461
-1,2		CoTe _{1,7}	3,446	3,521
-1,5		IrTe ₂	3,498	3,558
-2		HfTe ₂	3,949	4,032
-2		ZrTe ₂	3,949	4,025
?		PdTe ₂	3,333	3,441
?		PtTe ₂	3,464	3,526

La comparaison avec d'autres ditellures de métaux de transition (Tableau 5) permet de confirmer cette hypothèse pour Te. Pour PtTe₂, les distances liantes sont comprises entre celles de NiTe₂ et IrTe₂. On peut donc supposer que le nombre d'oxydation ajusté du tellure serait compris entre -1,2 et -1,5. La très grande ressemblance entre PtTe₂ et CoTe_{1,7} laisse plutôt supposer une charge très proche de -1,2. En ce qui concerne PdTe₂, les distances sont inférieures à celles trouvées dans NiTe₂ et CoTe_{1,7}, la charge est inférieure à -1,2. Ces observations sont étayées par l'analyse des distances rencontrées dans la famille des tellures d'alcalins A_xTe_y. Dans ces phases, plusieurs chaînes polymères [Te_n]²⁻ ont été mis en évidence où les distances Te-Te sont comprises entre 2,8 Å et 3,0 Å (Tableau 6).

Tableau 6 : Distances rencontrées au sein des chaînes polymères $[\text{Te}_n]^{2-}$ dans certains tellurures d'alcalins.

Composé	Polymères $[\text{Te}_n]^{2-}$	Distances (Å)
K_2Te_2 ²²	$[\text{Te}_2]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^{-1}$ 2,860
K_5Te_3 ²³	$[\text{Te}_2]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^{-1}$ 2,840
Rb_2Te_2 ²⁴	$[\text{Te}_2]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^{-1}$ 2,783
RbTe_6 ²⁵	$[\text{Te}_3]^{-}$	$\text{Te}^{-0,25}-\text{Te}^0$ 2,776 et 2,789
K_2Te_3 ²⁶	$[\text{Te}_3]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^0$ 2,802 et 2,803
Na_2Te_2 ²⁷	$[\text{Te}_5]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^0$ 2,822 ; Te^0-Te^0 3,076
LiTe_3 ²⁸	$[\text{Te}_5]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^0$ 2,912 ; Te^0-Te^0 2,853
NaTe_3 ²⁹	$[\text{Te}_6]^{2-}$	$\text{Te}^{-1}-\text{Te}^0$ 2,979 ; Te^0-Te^0 2,767 et 2,922

Dans le cas des tellurures d'alcalins, le concept de Zintl-Klemm^{30,31} peut être appliqué et les phases peuvent être considérées comme des phases de Zintl où l'alcalin cède la totalité de ses électrons de valence au sous-réseau anionique. Si $n = 2$, nous retrouvons les dimères classiques $[\text{Te}_2]^{2-}$ ($\sim 2,8$ Å). Le nombre d'oxydation ajusté de Te est alors -1. Si $n \rightarrow \infty$, nous retrouvons la structure stable du tellure élémentaire avec une charge nulle et des distances Te-Te comprises entre 2,68 Å et 3,10 Å. Pour des valeurs n intermédiaires, les polymères non cycliques présentent une structure $\text{Te}^{-1}-(\text{Te}^0)_{n-2}-\text{Te}^{-1}$. Les distances $\text{Te}^{-1}-\text{Te}^0$ ($\sim 2,9$ Å) sont très semblables aux distances Te^0-Te^0 les plus courtes ($\sim 3,0$ Å). Les distances $\text{Te}^{\cdot\cdot}\text{Te}$ rencontrées dans PdTe_2 ($\sim 3,3$ Å) et PtTe_2 ($\sim 3,5$ Å) sont du même ordre de grandeur mais légèrement supérieures à celles trouvées dans ces phases A_xTe_y : le nombre d'oxydation ajusté du tellure dans PdTe_2 et PtTe_2 est inférieur ou égal à -1. Un nombre d'oxydation ajusté entre -1 et -1,5 pour Te paraît acceptable sur la base de l'analyse des distances dans les phases A_xTe_y .

L'approximation de l'équilibre des charges obtenue grâce à l'analyse des distances dans tous les matériaux est $\text{Pt}^{3+}(\text{Te}^{-1,5})_2$ pour PtTe_2 , elle est comprise entre $\text{Pd}^{3+}(\text{Te}^{-1,5})_2$ et $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$ pour PdTe_2 . Ces formulations sont cohérentes avec les résultats obtenus par le calcul. Elles seront rediscutées par la suite mais il faut déjà souligner la grande difficulté à définir, ici, un nombre d'oxydation ajusté. En effet, comme le montrent les courbes de dispersion (Figure 8), la contribution, à la fois des orbitales d et des orbitales p, est très fortement marquée sur les onze bandes précédemment citées. Il y a une très forte combinaison entre les orbitales d du métal et les orbitales p de Te. Par conséquent, les niveaux 1 et 2, attribués aux niveaux e_g du métal dans l'hypothèse d'un schéma ioniqueⁱⁱ, ne peuvent plus être

ⁱⁱ c'est-à-dire dans le cadre de la théorie du champ cristallin où les orbitales d sont séparées en bloc e_g et t_{2g} et où les contributions de l'anion à ces blocs est négligeable ou négligée.

identifiés de façon aussi claire. On ne peut plus parler de bandes à caractère majoritairement cationiques ou anioniques, mais de bandes à caractère d(M)-p(Te). Dès lors, compte tenu de la forte participation des niveaux anioniques, on pourrait envisager un nombre d'oxydation ajusté inférieur à +3 pour Pt et Pd. Un nombre d'oxydation ajusté jusqu'à +2 (comme dans le cas de IrTe₂) est même envisageable sans que cela influe sur la distance M-Te. Toutefois, le fort caractère combiné p/d de ces bandes 1 et 2 nous empêche de conclure de façon catégorique sur l'occupation réelle des niveaux d, et donc sur le nombre d'oxydation ajusté réel du métal, mais nous donne seulement un intervalle dans lequel situé le nombre d'oxydation ajusté des atomes : entre -1 et -1,5 pour Te et +2 et +3 pour le métal. La configuration électronique du métal, d⁷-d⁸, nous donne une première explication de l'absence de transition pour PdTe₂ et PtTe₂ : les niveaux antiliants σ^*_{M-Te} sont partiellement occupés. Le transfert électronique induit par la pression reviendrait à peupler des niveaux antiliants σ^*_{M-Te} supplémentaires. Or il est très difficile de peupler des niveaux antiliants (situation énergétiquement défavorable) : l'intégrité de la liaison M-Te est conservée, d'où l'absence de réarrangement des polyèdres.

2.3 Redistribution du nuage électronique sous pression et proposition de nouveaux équilibres des charges à l'ambiante et sous pression

Pour mieux comprendre le comportement de PdTe₂ et PtTe₂ sous pression, des expériences supplémentaires en dispersion angulaire ont été réalisées sur PtTe₂ à température ambiante et sur PdTe₂ à la fois à température ambiante et à 300°Cⁱⁱⁱ (ligne ID30, ESRF). Le milieu transmetteur de pression utilisé lors des expériences à température ambiante est N₂, celui à haute température est LiF. Ces expériences nous permettent d'avoir accès aux positions atomiques par la réalisation d'affinements Rietveld et donc de comprendre comment les atomes se réarrangent sous l'effet de la pression, de réaliser des calculs de structure de bandes et de relier les comportements haute pression aux propriétés électroniques. Les spectres de diffraction sont représentés sur les Figures 9a et b. Les valeurs des distances et les positions atomiques sont données dans les Tableaux 7 à 9 pour une structure de type CdI₂.

ⁱⁱⁱ Par manque de temps, seul PdTe₂ a subi un traitement sous pression à 300°C.

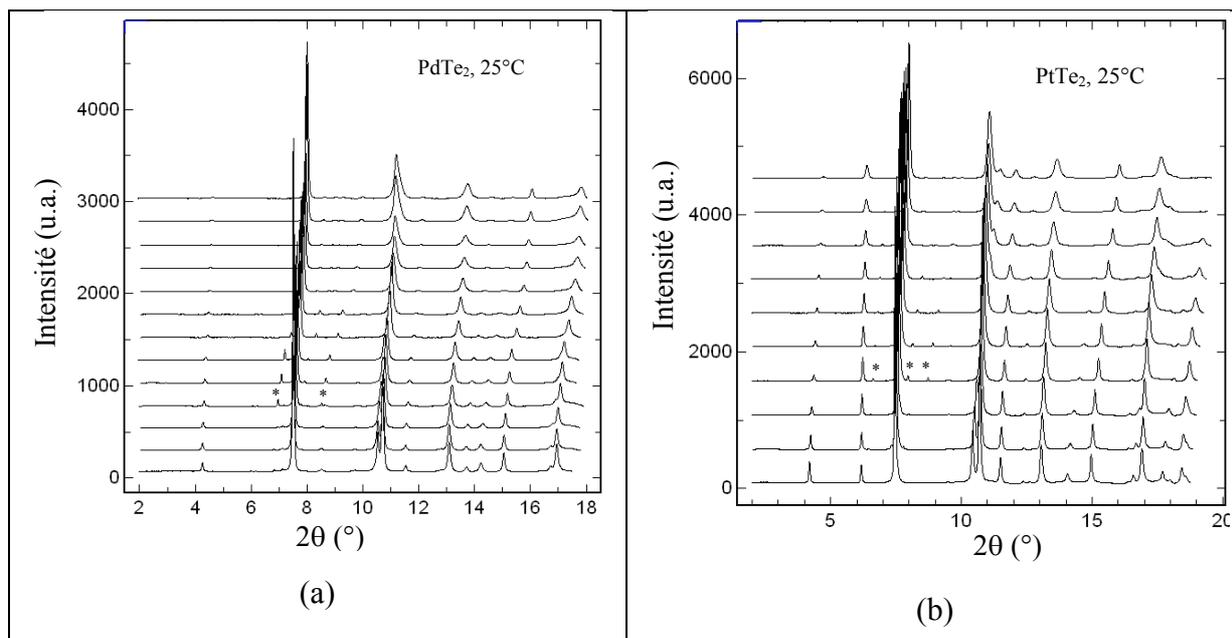


Figure 9 : Diagrammes de diffraction de (a) PdTe₂ et (b) PtTe₂ à température ambiante lors de la phase de compression de la pression ambiante jusqu'à 32 GPa. Le pas de pression est environ 4 GPa. Les astérisques (*) désignent les pics de diffraction dus à β-N₂.³²

2.3.1 Comportement de PdTe₂ sous pression : analyse structurale et électronique

Nous avons tout d'abord exploité les données expérimentales pour PdTe₂. Les résultats sont résumés dans le Tableau 7 et sur les Figures 10 et 11. Pour chaque affinement Rietveld, le fond continu est pointé manuellement. La limite de calcul pour les raies est 12*FWHM. Lors de nos affinements, des problèmes de modélisation d'intensité sont apparus pour les raies (102) et (2-10) (Figure 10). Comme notre matériau est lamellaire, une orientation préférentielle des cristallites suivant la direction d'empilement des plans, c'est-à-dire l'axe *c*, est attendue. La prise en compte d'une orientation préférentielle selon (001), ainsi que d'une asymétrie des pics modélisée par une fonction de type Berar-Baldinozzi,^{iv,33} a en effet nettement amélioré les profils des deux raies mentionnées ci-dessus. Pour chaque valeur de pression et jusqu'à 30 GPa, chaque pic de diffraction est indexé en considérant le groupe d'espace *P*-3m1. Pour des pressions supérieures à 5 GPa, deux pics de faible intensité ($2\theta = 6,97^\circ$ et $2\theta = 8,53^\circ$) apparaissent. Ils correspondent à la phase β-N₂³⁴ du milieu transmetteur de pression. L'évolution des distances Te-Te et Pd-Te avec la pression (Figure 11) met en évidence deux domaines distincts.

^{iv} Il s'agit d'un développement polynômial fini sur la base d'harmoniques sphériques pour modéliser l'élargissement anisotrope des pics dû à la taille des cristallites et/ou à des contraintes dans le matériau.

Tableau 7 : Positions atomiques, paramètres de maille et distances pour PdTe₂ dans le type CdI₂ à température ambiante et en fonction de la pression.

Pression (GPa)	Paramètres de maille			z(Te)	Distances		
	a	c	V		Pd-Te	Te-Te ¹	Te-Te ²
2,6	4,006(1)	5,032(1)	69,93(3)	0,275(2)	2,696(4)	3,610(9)	3,233(8)
3,7	3,995(2)	5,004(2)	69,16(3)	0,277(2)	2,691(6)	3,607(12)	3,209(11)
5,2	3,976(1)	4,963(1)	67,97(2)	0,275(2)	2,671(3)	3,567(7)	3,203(6)
6,6	3,962(1)	4,932(1)	67,05(2)	0,277(2)	2,664(4)	3,563(8)	3,174(8)
8,2	3,947(1)	4,899(1)	66,09(3)	0,280(2)	2,661(5)	3,569(11)	3,134(10)
12,5	3,910(1)	4,822(2)	63,85(3)	0,289(3)	2,653(6)	3,586(12)	3,040(10)
15,7	3,898(4)	4,752(3)	62,52(4)	0,296(3)	2,655(8)	3,605(17)	2,969(14)
20,4	3,851(1)	4,764(1)	61,19(3)	0,343(3)	2,759(8)	3,953(15)	2,680(10)
24,0	3,830(2)	4,748(3)	60,32(5)	0,341(3)	2,740(7)	3,919(14)	2,679(10)
26,8	3,812(3)	4,736(3)	59,61(6)	0,339(3)	2,725(9)	3,894(18)	2,677(12)
29,5	3,794(4)	4,722(4)	58,88(9)	0,337(5)	2,707(13)	3,86(3)	2,678(18)

¹ distance intrafeuillet

² distance interfeuillet (van der Waals)

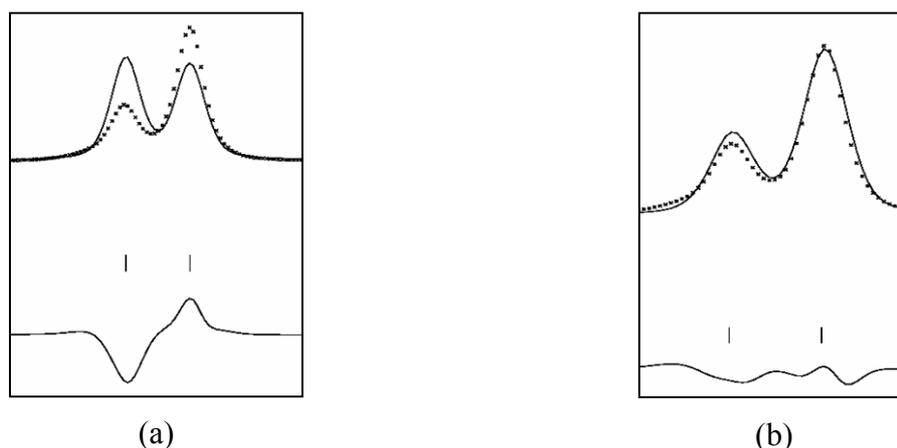


Figure 10 : Diagramme de diffraction, fonction calculée et fonction différence montrant (a) la mauvaise modélisation de l'intensité sur les raies (102) et (2-10) avant de prendre en compte (b) l'orientation préférentielle suivant (001) à 2,6 GPa.

Dans le premier domaine (jusqu'à 15 GPa, noté 1 sur la Figure 11), seules les distances Te-Te interfeuillet diminuent. Les distances Pd-Te et Te···Te intrafeuillet, quant à elles, sont quasi constantes (elles ne sont pas appropriées pour discuter les nombres d'oxydation ajustés). Cette évolution des distances est facilement compréhensible en considérant que l'effet de la pression se fait a priori majoritairement ressentir sur les liaisons les plus faibles. Si on considère les trois types de distances dans PdTe₂, les interactions les plus faibles sont les distances Te···Te intrafeuillet. Cependant, elles sont peut-être plus faibles en intensité mais elles sont contraintes par la présence du métal pour lequel les distances M-

Te sont a priori plus difficiles à faire évoluer, d'où leur stabilité dans la gamme de pression explorée. Ce sont donc les distances Te...Te interfeuillelet qui diminuent les premières. En supposant alors une charge constante sur Te, la répulsion électrostatique augmenterait avec la pression et déstabiliserait le système. Pour trouver un équilibre et minimiser la déstabilisation, le système va chercher à diminuer la répulsion en diminuant la charge portée par les anions, ce qui revient à dépeupler les niveaux les plus antiliants de la bande anionique (ou considérée comme telle en raison de la combinaison des orbitales). La structure correspondante à 15 GPa est représentée sur la Figure 12. Elle est de type CdI₂ polymère classique avec des contacts Te-Te interfeuillelets de 2,97 Å séparant des feuillets [PdTe₂].

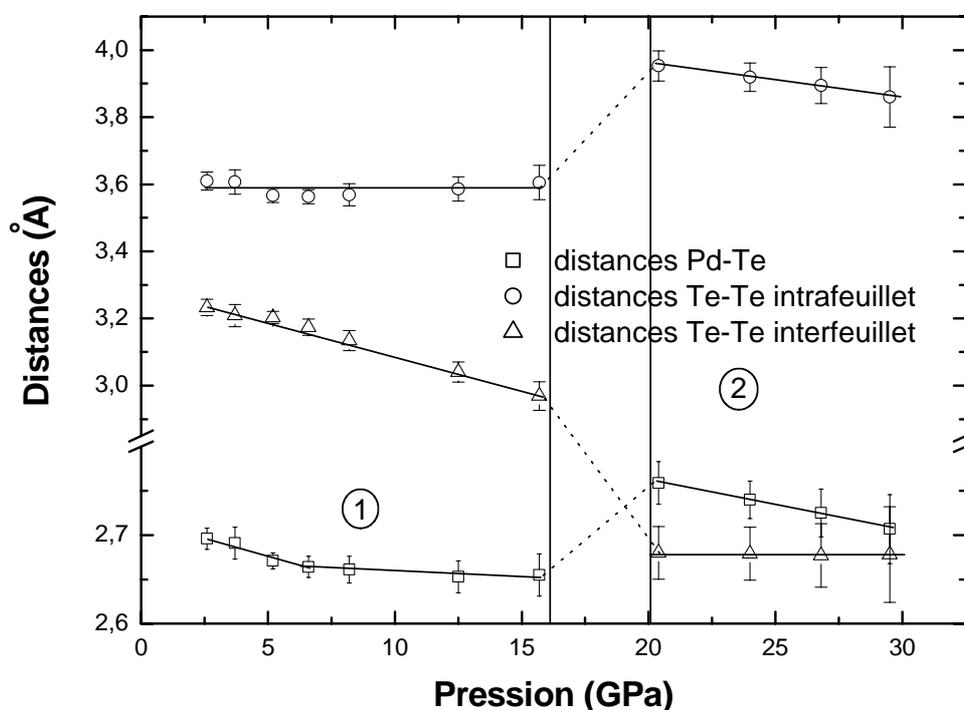


Figure 11 : Variation des plus courtes distances (Å) Pd-Te et Te-Te avec la pression pour PdTe₂. Dans le domaine 1, le type CdI₂ polymère est conservé. Dans le domaine 2, la structure peut être décrite étant des feuillets doubles ${}_{\infty}^{2/}[Te_2]^0$ de type arsenic séparés par une lacune de van der Waals où sont insérés des atomes de palladium. Les deux traits noirs verticaux mettent en évidence la zone de pression séparant les deux domaines 1 et 2.

Au-delà de 20 GPa (domaine 2), les distances Te-Te interfeuillelet sont quasi constantes : une distance d'équilibre de 2,7 Å, typique des distances Te⁰-Te⁰ dans le tellure élémentaire ou Te⁻¹-Te⁰ dans les oligomères [Te_n]²⁻ (Tableau 5 et Tableau 6), est atteinte. La redistribution électronique induite par la pression est maximum et ne peut apparemment plus être modifiée. Ce sont donc les autres distances Te-Te intrafeuillelet et Pd-Te qui prennent le relais et diminuent : les feuillets subissent un écrasement suivant l'axe *c*. La structure

correspondante, représentée sur la Figure 12, ne dérive plus du type CdI_2 polymère. Les anciens contacts $\text{Te}\cdots\text{Te}$ interfeuillet courts faiblement liants sont devenus des liaisons fortes et définissent maintenant un réseau hexagonal pratiquement identique à celui de la variété arsenic du tellure élémentaire stabilisée à 3 GPa.

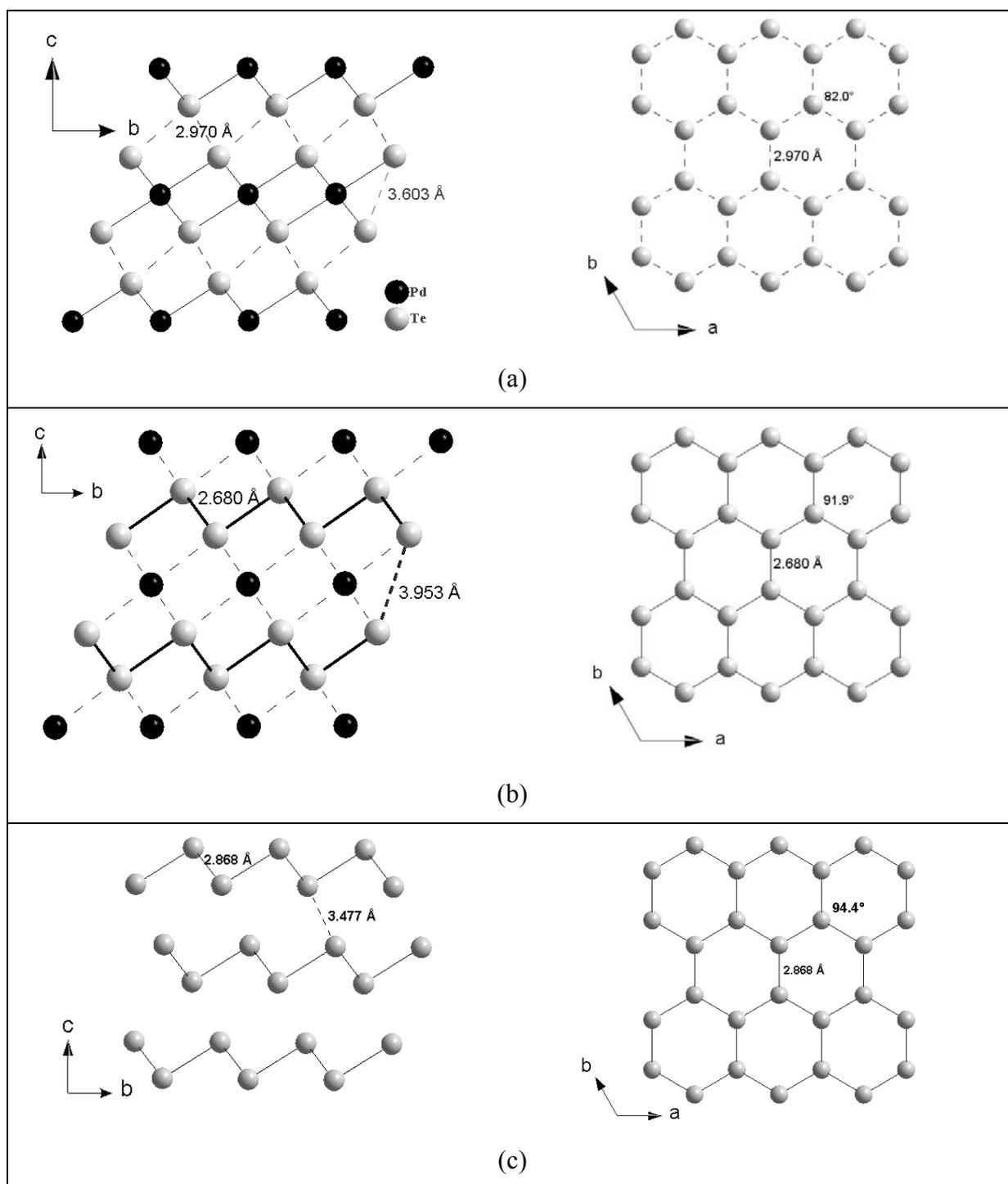
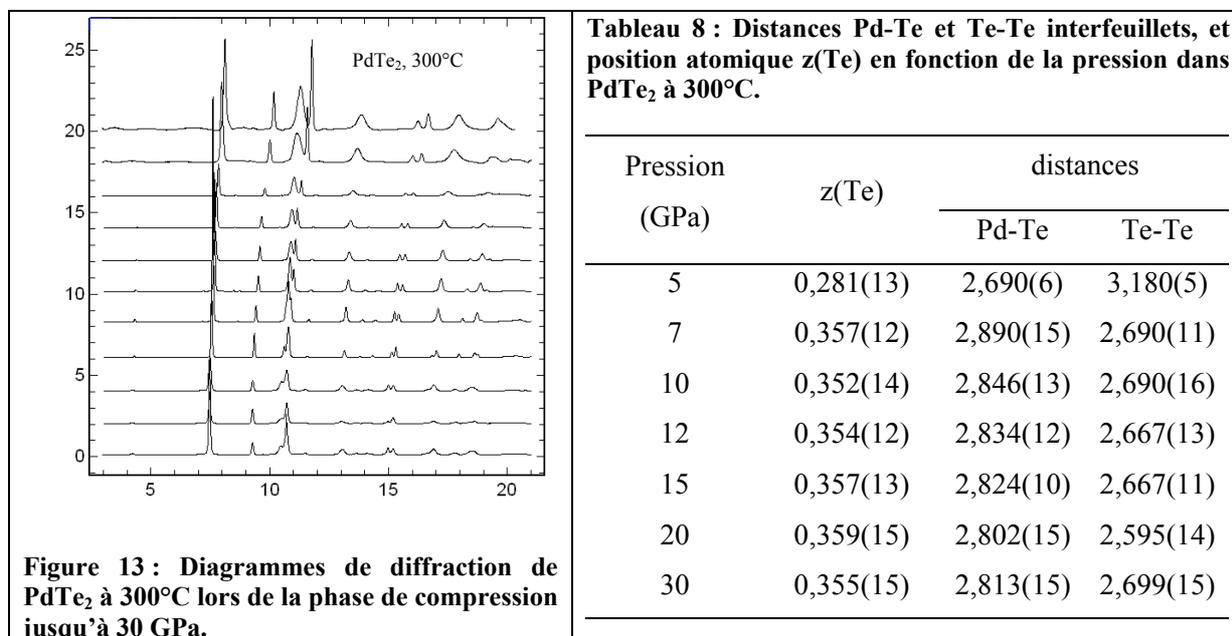


Figure 12 : Projections de PdTe_2 à (a) 15 GPa (domaine 1) et (b) 20 GPa (domaine 2) selon les directions a et c (où seul le sous réseau anionique est schématisé). (c) Projections du type arsenic du tellure élémentaire selon a et c à 3 GPa. Les distances correspondant à des contacts faibles sont représentées en pointillés. Les disques noirs représentent le métal et les disques gris, les atomes de tellure.

L'examen des distances montre que le nombre d'oxydation ajusté du tellure est compris entre 0 et -1. De façon très provocatrice, nous pouvons décrire la structure comme étant des feuillets doubles $^{2/\infty}[\text{Te}_2]^0$ de type arsenic séparés par une lacune de van der Waals ($\text{Te}\dots\text{Te} = 3,953 \text{ \AA}$ au travers du gap à 20 GPa) où se trouvent des atomes de palladium. Néanmoins n'oublions pas que la liaison Pd-Te reste très fort puisque la distance Pd-Te n'évolue que faiblement sous pression (diminution relative de 2,3% seulement entre 20 et 30 GPa). Au sein des feuillets $^{2/\infty}[\text{Te}_2]$, la charge du tellure peut être (i) nulle et l'équilibre des charges se rapprocherait de $\text{Pd}^0(\text{Te}^0)_2$ ou (ii) négative, la charge étant alors totalement délocalisée sur les feuillets avec un équilibre des charges proche de $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$.

Nous avons ensuite voulu étudier l'influence de la température sur PdTe_2 sous pression : la température peut-elle modifier le réarrangement électronique jusqu'à obtenir une transition structurale ? On peut notamment s'attendre à une transition structurale du réseau de tellure suivant le même chemin réactionnel que celui du tellure élémentaire.³⁵ L'échantillon a pour cela été porté à 300°C et son étude sous pression s'est effectuée jusqu'à 30 GPa. Comme précédemment, aucune transition de phase n'a pu être observée (Figure 13) : pour chaque valeur de la pression, les diagrammes sont affinés dans le groupe d'espace $P-3m1$. Le type CdI_2 est donc conservé.



Les distances Te-Te obtenues par affinement Rietveld sont représentées sur la Figure 14. Leur évolution avec la pression est similaire à celle observée à température ambiante (Figure 11) : les distances Te-Te interfeuillets diminuent dans un premier temps et sont ensuite

stables. Seule la pression de « transition » entre les configurations haute et basse pression varie. Au lieu de 15 GPa, elle est de 5 GPa seulement. La température permet non seulement d'obtenir une pression de « transition » plus faible qu'à température ambiante mais aussi une « transition » plus marquée entre la configuration haute et basse pression. Toutefois, elle ne permet pas d'induire une nouvelle transition vers un type structural autre que CdI_2 .

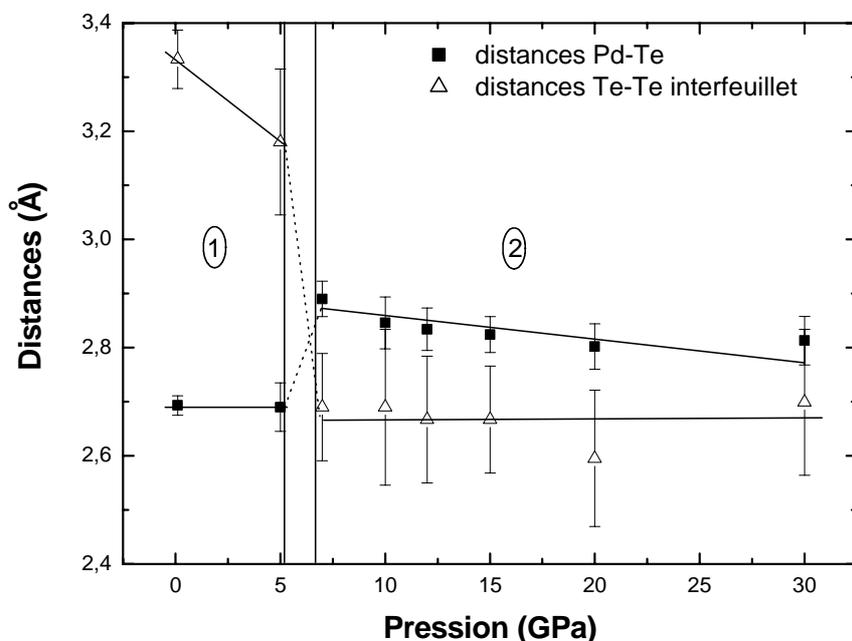


Figure 14 : Variation des distances Pd-Te et Te-Te interfeuillet pour PdTe_2 à 300°C lors de la compression de la pression ambiante à 30 GPa. Dans le domaine 1, la structure est de type CdI_2 polymère. Dans le domaine 2, la structure présente des feuillets $^{2/3}[\text{Te}_2]^0$. Les deux traits noirs verticaux mettent en évidence la zone de pression séparant les deux domaines 1 et 2.

Cette absence de transition dans PdTe_2 nous amène à nous poser des questions sur les équilibres des charges aux différentes pressions : y a-t-il eu transfert électronique tendant vers la formulation $\text{Pd}^0(\text{Te}^0)_2$ ou simple redistribution spatiale du nuage électronique avec un équilibre des charges identique (c'est-à-dire proche de $\text{Pd}^{+2}(\text{Te}^{-1})_2$) quelle que soit la pression? Si on retient l'hypothèse d'un nombre d'oxydation ajusté initial de +2 pour Pd à basse pression, peut-on envisager une charge nulle à haute pression, c'est-à-dire un transfert de deux électrons par atome de palladium? Ceci conduirait au passage de la configuration d^8 à d^{10} , donc à une très forte déstabilisation de la liaison Pd-Te par le peuplement de niveaux $\sigma^*_{\text{Pd-Te}}$ supplémentaires. Comparé à IrTe_2 , cette modification de la charge de Pd paraît excessive : les atomes de tellure transfèrent seulement 0,42 et 0,15 électrons supplémentaires à chaque atome d'iridium pour respectivement m- IrTe_2 et c- IrTe_2 . Doit-on alors plutôt remettre en cause l'équilibre des charges dans la phase initiale du fait de la très forte covalence de la liaison anion-cation? Une dernière hypothèse revient à considérer que la charge sur les feuillets

$^{2/\infty}[\text{Te}_2]$ n'est pas nulle mais totalement délocalisée, ce qui est équivalent à un nombre d'oxydation ajusté moyen du tellure de 0. L'équilibre des charges à haute pression pourrait alors plutôt s'écrire $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$ ou toute formulation équivalente avec une charge de Pd inférieure à +2. Pour discriminer les différentes hypothèses, il semble intéressant de comparer les structures de bandes de PdTe_2 dans sa forme haute pression et dans sa forme pression ambiante. Ceci peut nous apporter les indications nécessaires pour comprendre la redistribution du nuage électronique sous pression et donc mieux définir l'équilibre des charges de PdTe_2 à pression ambiante. Pour effectuer cette comparaison nous avons utilisé les résultats de calcul sur PdTe_2 à l'ambiante (vide supra). Nous avons réalisé un calcul supplémentaire sur PdTe_2 à 27 GPa. Les paramètres de calcul sont les positions atomiques et les paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld de PdTe_2 à 27 GPa. Les rayons RMT sont de 2,4 u.a. pour chaque atome. Le rayon de coupure est de -7 Ry, séparant les états de cœur et de valence entre les orbitales 3d et 4s pour Pd et entre les orbitales 4p et 4d pour Te. La courbe de densité d'états est représentée sur la Figure 15.

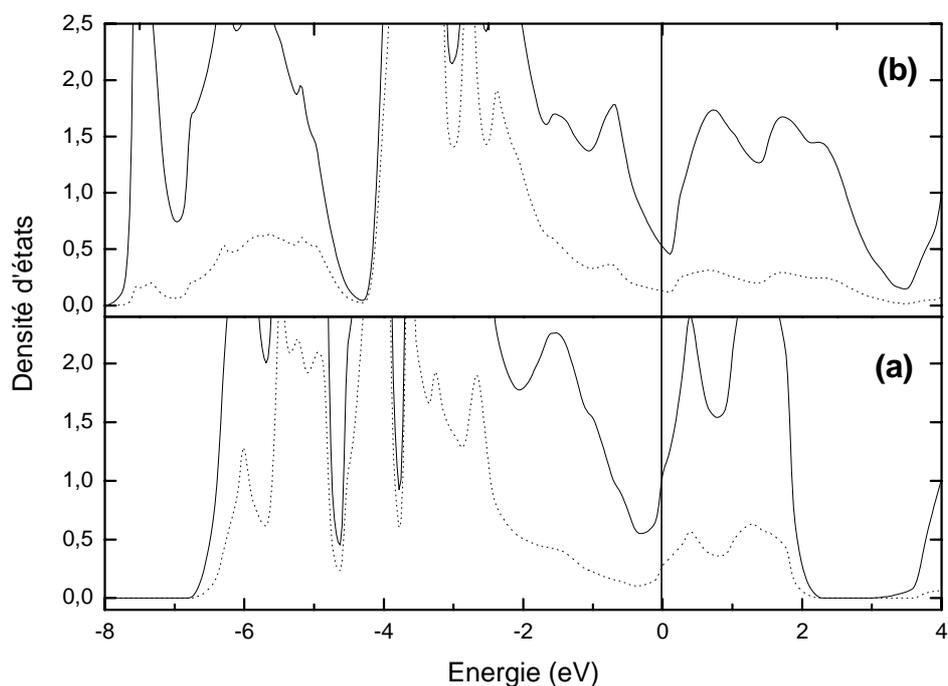


Figure 15 : Représentation de la densité d'états totale (trait plein) et partielle (trait pointillé) des orbitales d(Pd) de PdTe_2 à pression ambiante (a) et à 27 GPa (b). Le trait vertical représente le niveau de Fermi.

La représentation de la densité d'états (Figure 15) indique clairement que la contribution des orbitales d(Pd) au bloc pseudo « e_g » devient très dispersée et, à première vue, très faible quand la pression augmente sans que l'allure générale de la densité d'états ne soit modifiée. La représentation des bandes à caractère d (Figure 16a et b) met toutefois en

évidence des niveaux énergétiques localisés juste au-dessus du niveau de Fermi (+0,4 eV entre les points K et Γ). Le remplissage des orbitales d n'étant, a priori, pas total, la configuration de Pd n'est pas d^{10} et la formulation $Pd^0(Te^0)_2$ ne paraît pas adéquate pour décrire l'équilibre des charges sous haute pression.

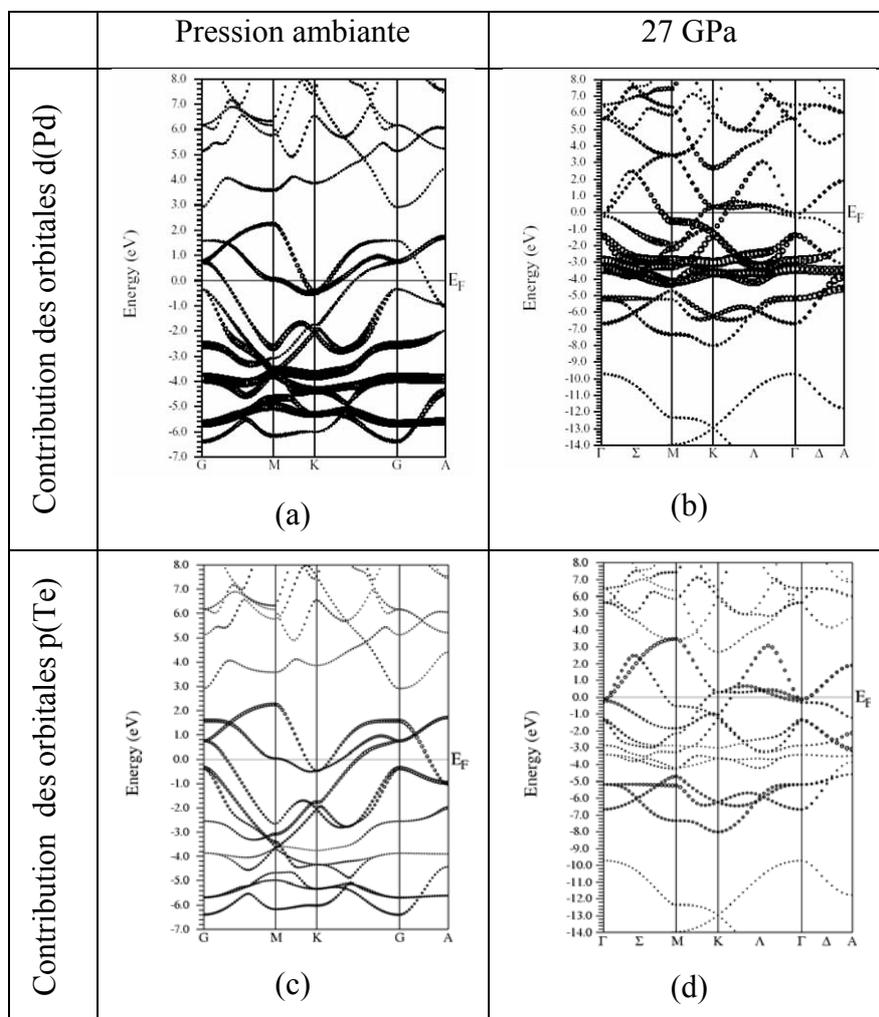


Figure 16 : Structures de bandes avec caractère des orbitales d(Pd) pour $PdTe_2$ à pression ambiante (a) et à 27 GPa (b). Structures de bandes avec caractère des orbitales p(Te) pour $PdTe_2$ à pression ambiante (c) et à 27 GPa (d).

L'équilibre des charges sous haute pression se rapprocherait donc de $Pd^{+2}(Te^{-1})_2$. Nous pouvons maintenant rediscuter l'équilibre des charges à pression ambiante. Le calcul des charges partielles^v indique que 0,1 e^- supplémentaire est transféré à chaque atome de palladium quand la pression augmente. Ceci va dans le sens attendu d'une réduction de Pd, et donc d'une oxydation de Te sous pression. Toutefois, vu les erreurs inhérentes au calcul, cette

^v Les RMT sont identiques pour Te et légèrement différents pour Pd aux deux valeurs de pression. Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la variation des RMT sur ces systèmes conduit à des résultats semblables, c'est pourquoi la comparaison des charges partielles a ici un sens.

différence n'est peut-être pas significative. On peut supposer que l'équilibre des charges à pression ambiante et à haute pression est similaire, soit une formulation proche de $\text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$. La pression ne conduirait donc pas à une variation de l'équilibre des charges, comme dans IrTe_2 , mais à la redistribution spatiale des électrons. Pour comprendre comment les électrons peuvent se réarranger dans l'espace, on peut noter que l'interaction anion-cation est très forte à pression ambiante : les Figures 16a et c montrent que chacune des onze bandes possède à la fois un caractère d et p marqué. On peut alors envisager que les électrons sont totalement délocalisés, la structure serait une grande « soupe » d'électrons. Au contraire, sur les Figures 16b et d à 27 GPa, les niveaux à caractère d et p se différencient plus facilement : les bandes à caractère d très majoritaire sont situées entre -4 et -2 eV, les bandes à caractère p(Te) très majoritaire sont situées de part et d'autre de ce bloc d. La combinaison entre orbitales p(Te) et d(Pd) est donc beaucoup plus faible qu'à pression ambiante. Cette constatation peut s'énoncer en d'autres termes par : l'interaction anion-cation est plus faible à 27 GPa qu'à pression ambiante. On pourrait à nouveau parler de bandes e_g , t_{2g} et sp(Te). Ceci irait dans le sens d'une plus grande localisation des électrons sur les atomes. La pression permettrait en fait de modifier la covalence de la liaison.

2.3.2 Comportement de PtTe_2 sous pression : analyse structurale

Nous nous sommes ensuite intéressés au cas de PtTe_2 , qui devait a priori être très voisin de celui de PdTe_2 . Nous avons interprété les résultats expérimentaux avec la même démarche que celle adoptée pour PdTe_2 . Comme pour PdTe_2 , à partir de 5 GPa, deux nouveaux pics de très faible intensité apparaissent à $6,97^\circ$ et $8,53^\circ$. Ils correspondent à la phase haute pression du milieu transmetteur de pression N_2 . Pour chaque affinement Rietveld, le fond continu est pointé manuellement. La limite des pics est établie à $10 \cdot \text{FWHM}$. Dans le cas de PtTe_2 , une orientation préférentielle suivant (001) est également prise en compte.

Tableau 9 : Positions atomiques, paramètres de maille et distances pour PtTe_2 dans le type CdI_2 à température ambiante lors de la compression.

Pression (GPa)	Paramètres de maille			z(Te)	Distances		
	a	c	V		Pt-Te	Te-Te ¹	Te-Te ²
2,2	4,009(1)	5,100(2)	70,98(2)	0,282(4)	2,725(11)	3,69(2)	3,21(2)
3,1	4,001(1)	5,054(1)	70,06(1)	0,276(3)	2,699(7)	3,624(15)	3,232(14)
4,7	3,990(1)	4,995(2)	68,87(2)	0,280(4)	2,696(11)	3,63(2)	3,18(2)
7,3	3,971(1)	4,907(2)	66,99(2)	0,290(4)	2,698(11)	3,65(2)	3,082(19)
9,7	3,961(1)	4,829(2)	65,62(2)	0,308(4)	2,729(10)	3,76(2)	2,942(17)
12,8	3,940(1)	4,767(2)	64,08(1)	0,286(4)	2,653(9)	3,554(19)	3,053(17)
16,7	3,918(1)	4,687(2)	62,32(2)	0,281(5)	2,618(12)	3,47(3)	3,05(2)

22	3,899(1)	4,597(3)	60,52(3)	0,278(7)	2,588(17)	3,41(4)	3,04(3)
27	3,893(1)	4,536(4)	59,55(7)	0,273(9)	2,57(2)	3,35(5)	3,05(4)

¹ distance intrafeuillet

² distance interfeuillet (van der Waals)

Sans surprise, l'application de hautes pressions n'induit pas de transition de phase : le groupe d'espace $P-3m1$ permet l'indexation de toutes les raies tout au long de la compression. Par contre, et cette fois de façon très surprenante, le comportement de $PtTe_2$ sous pression est différent de celui de $PdTe_2$. La Figure 17 montre en effet que les distances n'évoluent pas de la même manière pour les deux composés. Le type CdI_2 polymère est conservé tout au long de la compression et on ne retrouve pas le réseau anionique de type arsenic.

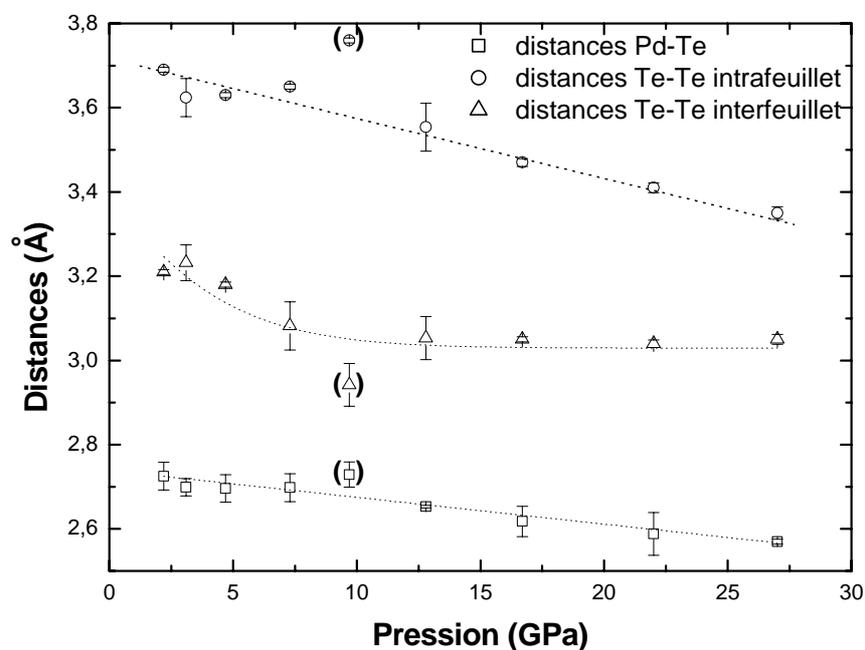


Figure 17 : Variation des distances Pt-Te et Te-Te avec la pression pour $PtTe_2$. Les barres d'erreur sont représentées à 3σ . Les valeurs à 10 GPa sont aberrantes et n'ont pas été considérées dans notre discussion.

Pour $PtTe_2$, les distances Pt-Te et Te-Te intrafeuillet diminuent de façon continue tout au long de la compression. Les distances Te-Te interfeuillet diminuent jusqu'à 10 GPa et atteignent ensuite une valeur minimale de 3,05 Å pour des pressions supérieures. Cette distance Te...Te interfeuillet est supérieure à celles rencontrées dans les groupements $[Te_n]^{2-}$, correspondant à des liaisons $Te^{-1}-Te^0$ ou $Te^{-1}-Te^{-1}$ ($\sim 2,8$ Å). Le nombre d'oxydation ajusté du tellure dans $PtTe_2$ sous pression est certainement inférieur ou égal à -1. Par ailleurs, la distance Te...Te interfeuillet est supérieure à celles trouvées dans les phases MTe_2 (3,461 Å pour $NiTe_2$ où le nombre d'oxydation ajusté du tellure est de -1,2). Le nombre d'oxydation ajusté porté par Te serait proche de -1 et, par conséquent, celle de Pt proche de +3 sous haute

pression. L'équilibre des charges de PtTe₂ à haute pression serait proche de la formulation Pt⁺³(Te^{-1.5})₂, identique à la formulation déterminée à l'ambiante.

Pour valider ou non l'approximation des nombres d'oxydation ajustés réalisée sur PtTe₂ sous haute pression et à pression ambiante, nous avons complété l'analyse des distances par des calculs de structures de bandes. Le calcul à pression ambiante a été décrit dans les paragraphes précédents. Pour le calcul de la variété haute pression de PtTe₂, les rayons RMT sont à nouveau de 2,4 u.a. pour chacun des atomes. Le rayon de coupure est de -6 Ry, séparant les états de cœur et de valence entre les orbitales 3d et 4s pour le métal. Les paramètres de maille et les positions atomiques sont obtenus par affinement Rietveld. Les résultats à pression ambiante et à 27 GPa sont représentés sur la Figure 18. Les courbes de dispersion aux deux pressions sont très semblables. Onze bandes (5 d(Pt) et 6 p(Te)) sont présentes et elles possèdent toutes un caractère d(Pt) et p(Te) marqué : la combinaison des orbitales reste quasi inchangée quand la pression augmente (comportement très différent de celui de PdTe₂). Cependant, les bandes sont plus dispersées sous pression. On les retrouve en effet dans un intervalle d'énergie plus large : de -8 eV à + 3 eV (contre -7 à +2 eV à l'ambiante). Le sommet du bloc « e_g » au point M apparaît fortement déstabilisé. La contribution des orbitales d(Pt) au bloc « e_g » diminue quand la pression augmente. Rappelons que dans le cas d'une très forte combinaison entre orbitales, cette diminution ne présage en rien d'un changement des charges au sein du matériau. D'ailleurs, les calculs de charges partielles montrent que 0,2 électron seulement est transféré sur chaque atome de Pt, différence non significative. Comme dans PdTe₂, il n'y aurait pas de redistribution des charges sous pression dans PtTe₂ et l'équilibre des charges, quelque soit la pression, serait proche de Pt⁺³(Te^{-1.5})₂. Il s'agit d'un équilibre des charges à l'ambiante très différent de celui de PdTe₂. La différence est compréhensible en examinant la différence d'électronégativité entre le métal et le tellure : elle est deux fois plus importante pour PtTe₂ que pour PdTe₂, d'où une plus forte covalence de la liaison Pd-Te que Pt-Te.

	Pression ambiante	27 GPa
--	-------------------	--------

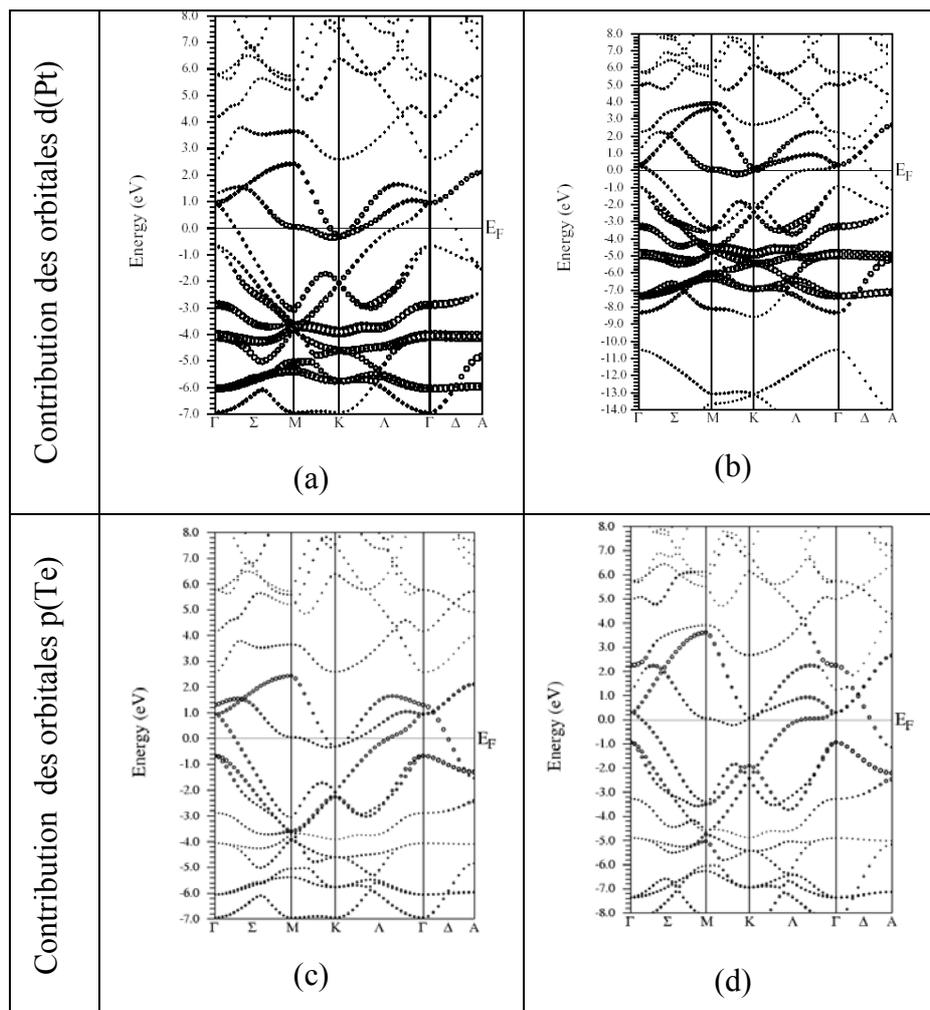


Figure 18 : Structures de bandes avec caractère des orbitales d(Pt) pour PtTe₂ à (a) pression ambiante et (b) 27 GPa . Structures de bandes avec caractère des orbitales p(Te) pour PtTe₂ à (c) pression ambiante et (d) 27 GPa . La courbe de dispersion à 27 GPa pour p(Te) est représentée jusqu'à -8 eV au lieu de -7 eV pour permettre de voir les onze bandes qui nous intéressent et en raison de la plus forte dispersion des bandes.

2.3.3 Origine électronique de la différence de comportement des phases MTe₂ (M = Ir, Pt, Pd) sous pression.

Contrairement à IrTe₂, ni PdTe₂ ni PtTe₂ ne subissent de transition structurale sous pression (un bémol cependant pour PdTe₂ qui évolue vers une structure où la nature des liaisons est très différente, voir paragraphe suivant). Comment expliquer cette différence de comportement entre trois composés a priori très proches ?

Dans la discussion précédente, les configurations électroniques d⁸ et d⁷ à pression ambiante ont été proposées respectivement pour Pd et Pt. Les niveaux antiliants σ^*_{M-Te} (M = Pt, Pd) sont partiellement occupés et il leur sera difficile d'accepter d'autres électrons sous

peine d'une trop grande déstabilisation de la structure. On peut donc à présent comprendre pourquoi la distance Te...Te interfeuillet n'évolue plus au-delà d'une valeur seuil : on ne peut pas diminuer la distance Te...Te au-delà d'une limite à partir de laquelle il y aurait peuplement de niveaux antiliants σ^*_{M-Te} supplémentaires et donc à terme disparition de la liaison M-Te. L'incapacité de PdTe₂ et PtTe₂ à recevoir d'autres électrons sur les niveaux antiliants σ^*_{M-Te} peut facilement être mis en évidence en regardant les courbes de dispersion et de densité d'états des deux phases et en les comparant à IrTe₂ (Figure 19). Les calculs présentés dans ce paragraphe sont les mêmes que ceux présentés précédemment. Seul un calcul supplémentaire a été réalisé sur IrTe₂ à 27 GPa à partir des coordonnées et des paramètres de maille expérimentaux. Soulignons d'emblée la différence existant à pression ambiante entre MTe₂ (M = Pt, Pd) et IrTe₂. En prenant IrTe₂ comme référence, les courbes de densité d'états à pression ambiante (Figure 7) montrent, en accord avec les équilibres de charges proposés, que la contribution des orbitales d au bloc e_g diminue pour PdTe₂ et est au moins équivalente à celle de IrTe₂ pour PtTe₂. Ainsi, les trois composés possèdent bien une capacité différente pour accepter sous pression des électrons sur leurs niveaux d. Comparons maintenant les structures de bandes entre la pression ambiante et 27 GPa. Dans IrTe₂, à pression ambiante, on peut encore identifier les bandes à caractère d et p majoritaires : il existe une bande e_g , vide à pression ambiante et difficile à peupler sous l'effet de la pression. En effet, à 27 GPa, IrTe₂ possède encore une bande à très fort caractère d bien au-dessus du niveau de Fermi, ce qui montre que Ir possède encore une très grande capacité à accepter des électrons dans la variété h-IrTe₂. Pour PdTe₂ et PtTe₂, La bande e_g est impossible à isoler car elle est trop fortement combinée avec les orbitales p de Te. A 27 GPa, la redistribution électronique dans MTe₂ ne peut pas être vue comme le peuplement de niveaux antiliants e_g supplémentaires (donc comme un transfert de charges) mais comme une simple modification de la combinaison entre les orbitales cationiques et anioniques, ce qui revient à dire que la pression modifie la covalence de la liaison. Ceci est à l'origine d'une plus ou moins grande souplesse de la structure à accepter des électrons par modification des contributions des orbitales atomiques aux orbitales cristallines.

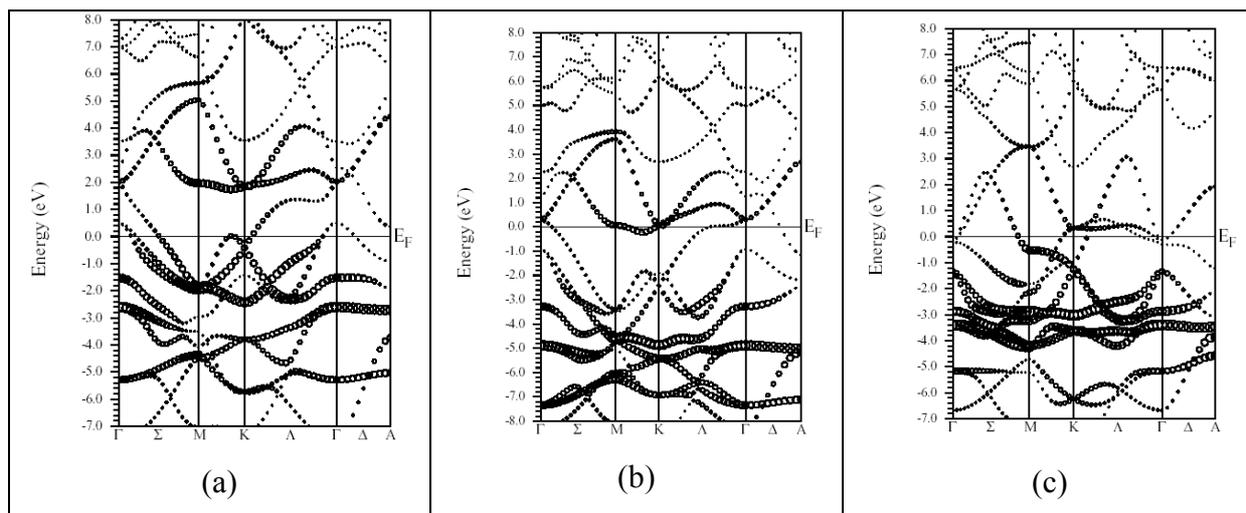


Figure 19 : Courbes de dispersion à 27 GPa de (a) h-IrTe₂, (b) PtTe₂ et (c) PdTe₂ montrant le caractère d des bandes.

2.4 Caractérisation thermodynamique

D'une part, comme nous venons de le montrer par nos expériences, PdTe₂ présente une redistribution électronique induite par la pression alors que PtTe₂ n'en présente pas. Au vu de l'évolution discontinue des distances sous pression, on peut se demander si cette redistribution est continue ou discontinue. Par analogie avec les transitions cristallines de premier et second ordre, peut-on parler de redistribution électronique de premier ou second ordre ? D'autre part, si PtTe₂ conserve sans aucune ambiguïté le type CdI₂ polymère pendant toute la compression, on peut s'interroger sur le terme de « transition de phase » pour PdTe₂ car la phase passe d'une structure CdI₂ polymère à une structure où de réels feuillets ^{2/∞} [Te₂] sont séparés par du palladium. Il nous est alors apparu intéressant de caractériser le comportement haute pression de PdTe₂ et PtTe₂ à l'aide d'outils thermodynamiques (comme nous pourrions le faire pour une transition structurale) et discuter l'ordre de la transition, si transition il y a. Le cas de PtTe₂ sera ici envisagé comme composé référence montrant une absence de transition. La comparaison du comportement thermodynamique des deux phases permettra plus efficacement de conclure. Nos calculs de potentiels thermodynamiques sont réalisés par intégration numérique des courbes p-v (Figure 20). Le module d'incompressibilité obtenu grâce aux équations d'état de Birch-Murnaghan montrent que PdTe₂ est légèrement moins compressible que PtTe₂, en accord avec les ΔV calculés lors de la compression (-15% pour PdTe₂ et -16% pour PtTe₂ entre 2 et 30 GPa).

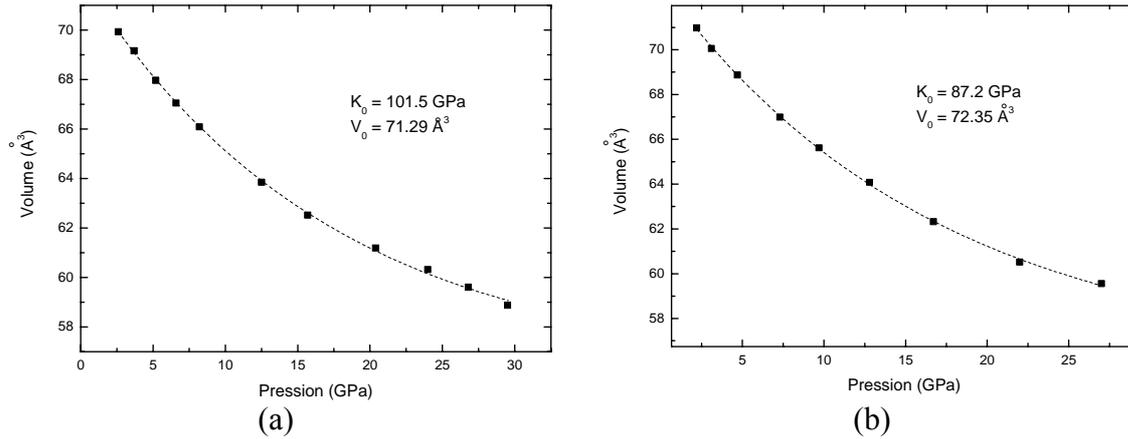


Figure 20 : Variation du volume en fonction de la pression pour (a) PdTe₂ et (b) PtTe₂. Pour chaque composé, l'équation d'état de Birch-Murnaghan est calculée au second ordre. Les modules d'incompressibilité K_0 et le volume initial V_0 sont donnés sur la courbe.

L'évolution des potentiels thermodynamiques g , f et s est représentée sur la Figure 21. Ces potentiels sont connus à une constante d'intégration près : on ne s'intéressera pas aux valeurs absolues mais à leur variation. L'énergie libre f augmente continûment quand le volume diminue, autrement dit quand la pression augmente. L'enthalpie libre g présente la même variation : elle augmente continûment quand p augmente. Or, le critère de Gibbs (voir chapitre 1) indique que pour un système à T et p constants, g est minimale à l'équilibre thermodynamique : on s'éloigne donc de l'équilibre thermodynamique (la pression déstabilise le système) au fur et à mesure que p augmente. L'entropie s , quant à elle, diminue de façon quasi linéaire lors de la compression : le désordre de la structure augmente au fur et à mesure qu'on s'éloigne de l'équilibre thermodynamique. Ces variations des potentiels thermodynamiques sont celles que l'on attendait lors d'un processus de compression et montre que nos calculs reflètent fidèlement la réalité. L'ensemble des paramètres (v , f , g et s) de PdTe₂ et PtTe₂ montre une continuité parfaite : comme PtTe₂ ne subit pas de transition, on en déduit par analogie que PdTe₂ n'en subit pas non plus. Aucun potentiel thermodynamique ne semble donc rendre compte de la discontinuité de la redistribution électronique pour PdTe₂. Ce résultat montre que les principes thermodynamiques classiques que nous avons utilisés ici ne peuvent pas rendre compte de phénomènes microscopiques, comme peut l'être le réarrangement électronique au sein d'un matériau, ou que les modifications au sein du matériau sont trop faibles pour être mises en évidence.

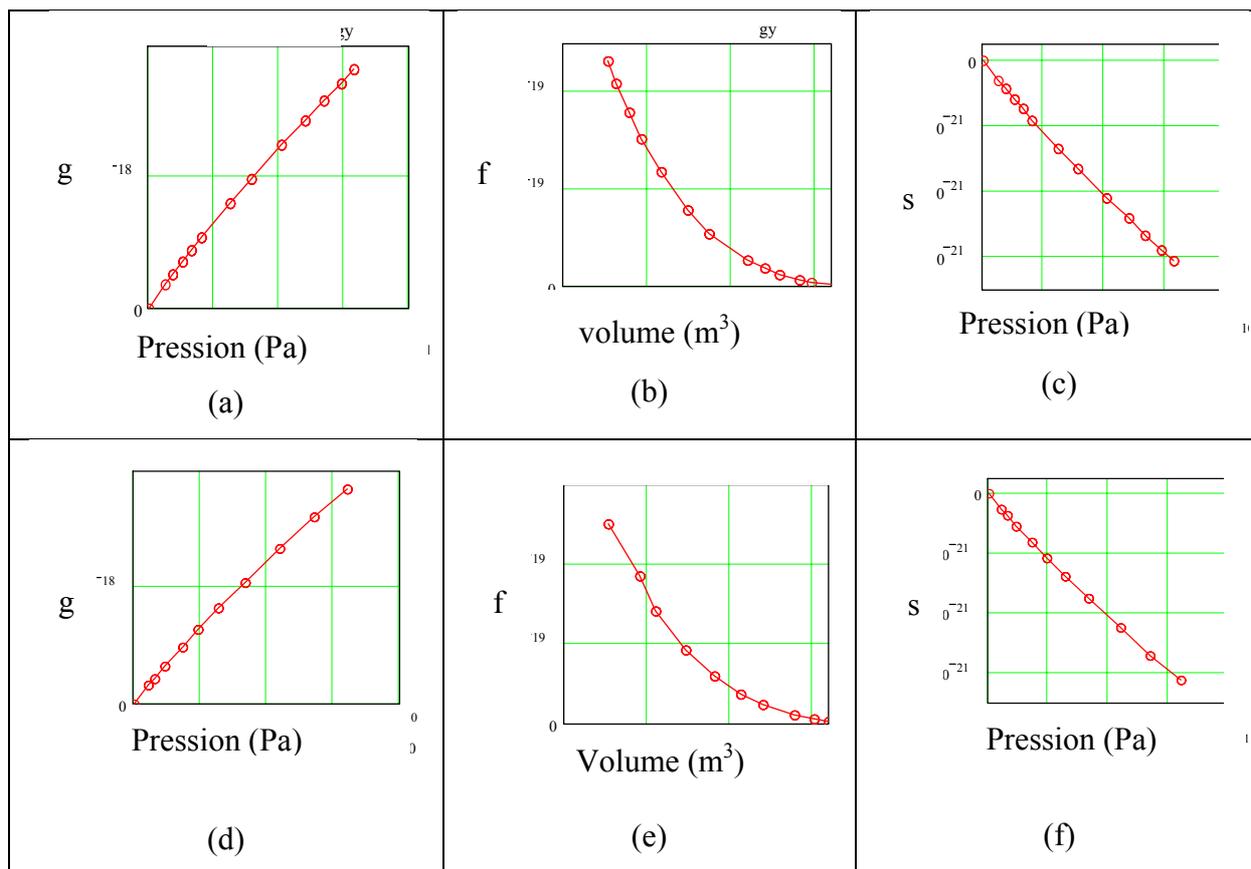


Figure 21 : Représentation de trois potentiels thermodynamiques g , h et s de (a) à (c) pour PdTe₂ et de (b) à (f) pour PtTe₂. Les axes représentant la pression sont gradués de 0 à 4.10^{10} Pa avec des intervalles de 10^{10} Pa. Les axes représentant le volume sont gradués $5,5$ à 7.10^{-19} m³ avec des intervalles de $0,5.10^{-19}$ m³.

2.5 Conclusion

L'étude haute pression menée sur PdTe₂ et PtTe₂ montre combien il est difficile de donner un équilibre des charges pour ce type de matériaux, essentiellement en raison de l'électronégativité très proche du métal et du tellure. On est donc très loin d'un schéma ionique. Néanmoins, une estimation a pu être réalisée grâce à l'analyse des distances et à des calculs de structures de bandes qui a conclu à un nombre d'oxydation ajusté de +3 pour Pt et +2 pour Pd. Dans tous les cas, les orbitales e_g ont un caractère métallique moindre dans PdTe₂ et PtTe₂ que dans IrTe₂. Cela est caractéristique d'une aptitude du métal beaucoup moins importante à être réduit. On peut alors comprendre l'absence de transition de phase car le métal ne peut pas accepter d'électrons en provenance du tellure.

Nous avons pu mettre en évidence un transfert ou une redistribution électronique dans les ditellures, menant ou pas à une transition de phase (IrTe₂) ou des réarrangements structuraux (PdTe₂). A la suite de ces exemples, nous avons voulu vérifier si la pression

pouvait induire le même type de phénomène dans d'autres sous-réseaux anioniques d'orbitales p étendues, comme par exemple pour le sélénium. Nous nous sommes focalisés sur deux systèmes : IrSe₂ et PdSe₂. IrSe₂, composé orthorhombique décrit dans le chapitre 2, subit une transition de phase réversible à 28 GPa. La nouvelle variété allotropique n'a pas encore été identifiée. Plusieurs mailles (orthorhombique et monoclinique) ont pu être testées mais un affinement Rietveld complet n'a pas été possible car les diagrammes obtenus sous pression présentant un trop grand recouvrement des raies (de nouvelles mesures dans des conditions différentes permettant de diminuer le recouvrement entre les pics sont encore à exploiter). IrSe₂ étant encore à étudier, seul le cas de PdSe₂ sera discuté dans cette thèse.

3. Comportement de PdSe₂ sous pression.

3.1. Synthèse de PdSe₂ et redétermination structurale dans les conditions ambiantes

Pour la synthèse de PdSe₂, un mélange stoechiométrique de palladium et de sélénium élémentaires (Pd sponge, 229 mg, 99,9% Aldrich ; Se pellets, 340mg, > 99,995% Fluka) est broyé et chargé dans un tube de silice (9 cm de long et 8mm de diamètre intérieur). Après avoir effectué un vide primaire de 10⁻² torr, le tube est scellé et soumis à une température de 850°C (vitesse de 5°C/h) pendant 600 h. La poudre obtenue est ensuite refroidie à 5°C/h jusqu'à température ambiante. Des monocristaux sont facilement obtenus par transport avec de l'iode (I₂, resublimed crystals, TMI 10ppm, Alfa) dans des tubes de 20 cm de long. La pureté des échantillons est vérifiée par diffraction X sur les diffractomètres CPS 120 INEL pour les poudres et Enraf-Nonius CAD4-*F* pour le monocristal. Les affinements structuraux sont réalisés grâce au logiciel Jana2000. Le détail des données cristallographiques est résumé dans le Tableau 10. Le modèle structural déjà existant³⁶ nous a servi de base pour notre affinement. Les paramètres structuraux obtenus sont en bon accord avec ceux donnés dans la littérature (les erreurs relatives sont inférieures à 0,2%).

Tableau 10 : Structure de PdSe₂ déterminée à 298 K et à pression ambiante par diffraction X sur poudre et sur monocristal.

(a) Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et paramètres d'affinements

Données cristallographiques	
Formule chimique	PdSe ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	264,30
Système	orthorhombique
Groupe d'espace	Pbca (n°61)
Paramètres de maille	a = 5,7457 (4)Å
(déterminé par affinement)	b = 5,8679 (4)Å
Rietveld sur la poudre)	c = 7,6946 (3)Å
V	259,43 (5)Å ³
Z	4
Densité calculée	6,770
Coefficient d'absorption	34,996 cm ⁻¹
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD4-F
Radiation	Mo K-L2,3 (0,71069 Å)
Intervalle angulaire	2θ = 5,31 -39,96°
Intervalle hkl	-10 ≤ h ≤ 10
	-10 ≤ k ≤ 10
	-13 ≤ l ≤ 7
Réflexions enregistrées	4876
Réflexions observées avec I > 2 σ (I)	3686
Réflexions indépendantes	801
Réflexions indépendantes avec I > 2 σ (I)	630
Rint (obs)	0,0176
Affinement	
Affinement	F ²
Paramètres affinés	17
R*/Rw* (observé)	0,0176/0,0472
R/Rw (all)	0,0304/0,0528
G.O.F	0,93
Densité électronique résiduelle (e ⁻ /Å ³)	[-1,61; 0,90]

$$*R = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|}, Rw = \left[\frac{\sum wF^2(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum wF^2 |F_0|^4} \right]^{1/2} \text{ avec } wF^2 = 1/(\sigma^2(I) + (2*0.016 I^2)).$$

(b) Positions atomiques et paramètres de déplacement atomique isotropes équivalents (\AA^2)

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Pd	4a	0	0	0	0,01336(6)
Se	8c	0,11125(4)	0,11799(3)	0,40573(3)	0,01198(6)

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

(c) Paramètres de déplacement atomique anisotropes (\AA^2)

U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
0,00785(9)	0,00762(9)	0,02461(13)	0,00020(6)	0,00049(8)	-0,00013(8)
0,00961(9)	0,00883(9)	0,01751(11)	0,00053(6)	-0,00026(7)	-0,00001(8)

$$U_{ij}^* = \exp[-2\pi^2(h^2a^2U_{11} + k^2b^2U_{22} + l^2c^2U_{33} + 2hka^*b^*U_{12} + 2hla^*c^*U_{13} + 2klb^*c^*U_{23})]$$

Comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre 2, dans les conditions ambiantes, la structure de PdSe_2 (notée type PdS_2 et représentée sur la Figure 22) consiste en des feuillets dans lesquels le palladium occupe le centre de carrés formés par des paires $(\text{Se}_2)^{2-}$, le nombre d'oxydation ajusté du palladium étant alors +2. L'épaisseur d'un feuillet est de 1,43 \AA . Chaque feuillet est séparé par une lacune de van der Waals avec des distances Se...Se interfeuillet de 3,7412(3) \AA . La filiation entre le type PdS_2 et le type pyrite est grande : le type PdS_2 est en effet obtenu à partir du type pyrite par simple élongation des distances Pd-Se équatoriales de l'octaèdre PdSe_6 , les distances Pd-Se axiales restant constantes.

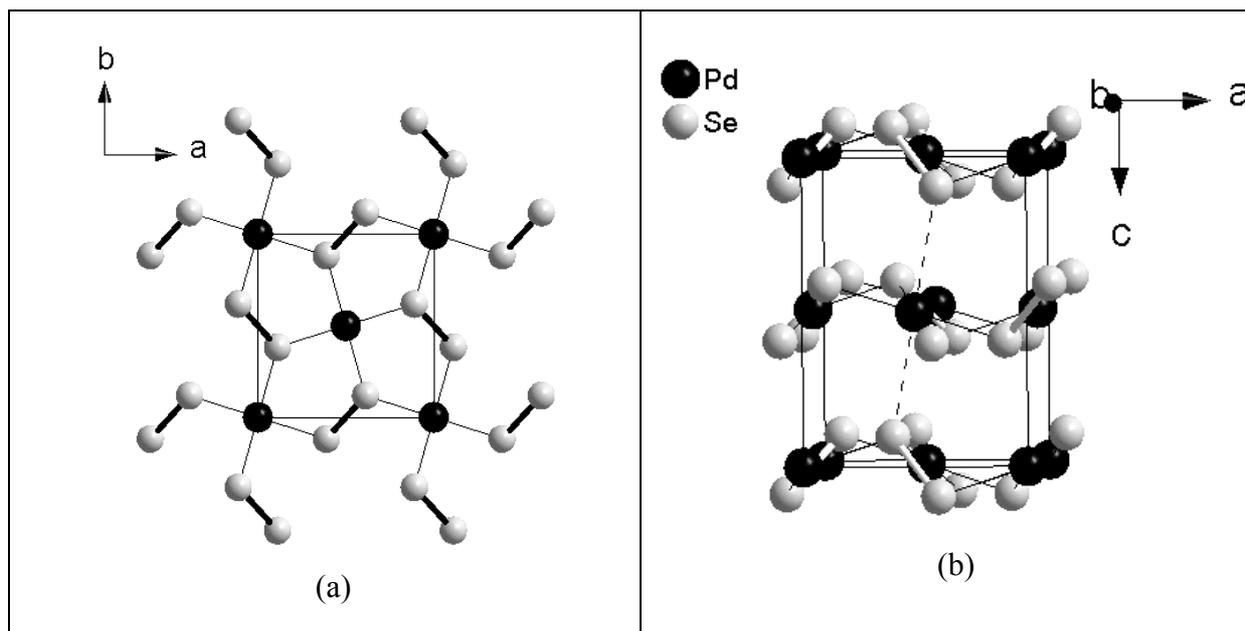


Figure 22 : (a) Projection selon c d'un feuillet isolé de PdSe₂. (b) Vue en perspective de PdSe₂, les traits en pointillés traversant le gap de van der Waals indiquent la filiation entre les types pyrite et PdS₂. Les disques noirs représentent les atomes de palladium et les disques blancs ceux de sélénium. Les distances interatomiques sont les suivantes : Pd-Se intrafeuillet = 2,4412 Å, Se-Se intrafeuillet = 2,3783(3) Å, Pd...Se interfeuillet = 3,2610(2) Å et Se...Se interfeuillet = 3,7412 Å.

3.2 Mise en évidence expérimentale et théorique de la transition de PdSe₂ vers le type pyrite à température ambiante

Pour les études sous pression, les poudres sont chargées dans une cellule à enclumes diamant. Les joints en rhénium sont mis en forme pour obtenir une épaisseur de 40 µm et percés pour former un trou de 200 µm de diamètre. La poudre est finement broyée dans un mortier en agate et chargée dans la chambre de compression. Un mélange eau/éthanol/méthanol 1:3:16 est utilisé comme milieu transmetteur de pression. La pression est mesurée par la fluorescence de grains de rubis mélangés à l'échantillon. Nos premières expériences haute pression sont réalisées sur la ligne DW11 du LURE. Les spectres de diffraction sont enregistrés entre 3 et 60 keV pour un angle de diffraction de $2\theta = 11,170(1)^\circ$. Pour éviter la plupart des pics d'échappement et de fluorescence (Tableau 11), nous avons considéré nos spectres entre 16 et 50 keV.

Tableau 11 : Valeurs (en keV) des pics de fluorescence et d'échappement de Pd et Se.^a

	Palladium	Sélénium
Pics de fluorescence	2,63 (L _η)	1,4 (L _α)
	21,2 (K _α)	11,2 (K _α)
	23,8 (K _β)	12,4 (K _β)
Pics d'échappement	11,3 (K _α)	aucun
	13,9 (K _β)	

^a La nature des pics est indiquée entre parenthèses.

La Figure 23 montre les spectres en dispersion d'énergie obtenus au LURE lors de la compression et pour lesquels les pics de fluorescence du palladium sont indiqués par des astérisques. Les paramètres de maille ont été affinés avec le logiciel GSAS. Les profils de pics sont modélisés par une fonction gaussienne autorisant un élargissement dû à la pression. Le « cutoff » des pics est défini à 0,01% du maximum des pics. Le fond continu est pointé manuellement. Les données des affinements sont résumées dans le Tableau 12 pour trois pressions différentes. Dans ces affinements, les intensités appartenant aux intervalles 20,9 – 21,8 keV et 23,8 – 25,1 keV sont exclues pour éliminer les pics de fluorescence du palladium.

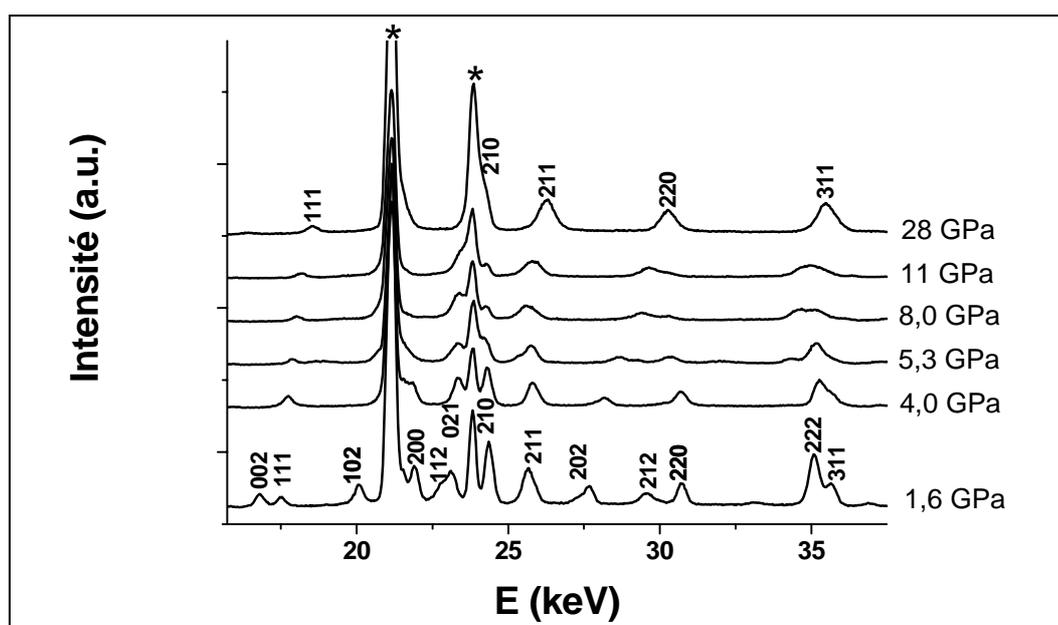


Figure 23 : Spectres de dispersion en énergie à différentes pressions. Les astérisques font référence aux pics de fluorescence du palladium. Les positions des pics correspondent au type PdS₂ à 2,6 GPa et au type pyrite à 28 GPa.

Tableau 12 : Résultats des affinements Le Bail pour PdSe₂ sous trois pressions différentes.

Pressure (GPa)	2,4	7,6	28	
Experimental points	951	892	912	
Rp	0,120	0,088	0,107	
Rwp	0,157	0,123	0,136	
Reduced χ^2	7,5	3,9	9,0	
Refined parameters	8	14	6	
Structural type	PdS ₂ type	PdS ₂ type + pyrite type		pyrite type
a (Å)	5,738 (2)	5,919 (5)		
b (Å)	5,853 (2)	5,867 (5)	6,077 (4)	5,902(1)
c (Å)	7,324 (9)	6,518 (18)		
A	1,2 (2) .10 ⁻⁴	1,5 (2).10 ⁻³	7,1(5) .10 ⁻⁴	–
B	-7,6 (10) .10 ⁻³	-9 (1) .10 ⁻²	-3,0(3).10 ⁻³	–
C	1,5 (2) .10 ⁻¹	1,4 (1) .10 ⁻¹	3,3(3) .10 ⁻¹	–
ε_a	-1,7 (3) .10 ⁻³	4 (1) .10 ⁻³	1,1(1) .10 ⁻²	-1,6(5) .10 ⁻³
ε_A	-1,6 (6) .10 ⁻³	-1,0 (3) .10 ⁻²	1,4(3) .10 ⁻²	2,1(1) .10 ⁻³

$$^a \Delta E = (E - E_{ph}) - \{\varepsilon_a d \cos \theta + \varepsilon_A [(hk)^2 + (hl)^2 + (kl)^2] / [h^2 + k^2 + l^2]\} E.$$

Tableau 13 : Paramètres de maille (Å) et volume (Å³) de PdSe₂ déterminés en fonction de la pression.

P(GPa)	a	b	c	V
1,6	5,739(1)	5,850(1)	7,468(3)	250,7(2)
2,4	5,738(1)	5,853(2)	7,324(3)	246,0(2)
3,0	5,746(2)	5,846(2)	7,217(10)	242,4(5)
4,0	5,760(1)	5,859(2)	6,982(10)	235,6(5)
4,7	5,783(1)	5,867(2)	6,890(10)	233,8(5)
5,3	5,841(5)	5,907(5)	6,635(5)	228,9(6)
6,6	5,913(2)	5,949(3)	6,546(10)	230,3(5)
7,6	5,919(2)	5,867(2)	6,518(10)	226,3(5)
11,1	5,928(6)	6,005(8)	6,109(18)	218,5(12)
20,2	5,864(3)	5,952(4)	6,019(20)	210,1(9)
23,6	5,902(3)	5,946(3)	5,899(17)	207,0(8)
25,3	5,909(5)	5,958(4)	5,937(13)	209,0(8)
28,0	5,904(1)	5,941(3)	5,850(3)	205,2(2)

Chaque spectre est, dans un premier temps, affiné en utilisant la méthode Le Bail avec le groupe d'espace $Pbca$, c'est-à-dire en supposant que seul le type PdS_2 est présent pendant toute la compression. Pour des pressions supérieures à 6 GPa, deux pics (par exemple à 30 et 35 keV à 6 GPa) ne peuvent pas être indexés dans le groupe d'espace $Pbca$. Leur indexation nécessite de prendre en compte une deuxième phase. Nous les avons tout d'abord exclus de l'affinement. Les résultats de cette première série d'affinement sont donnés dans le Tableau 13 et sur la Figure 24. Cette dernière montre que le paramètre c diminue très rapidement quand la pression augmente alors que les paramètres a et b augmentent très légèrement. Les trois paramètres deviennent égaux pour des pressions supérieures à environ 11 GPa (les paramètres ne se recouvrent pas, à 3σ , en raison de la sous-estimation des incertitudes dans les affinements sur poudre). L'égalisation des paramètres indique que la nouvelle phase qui apparaît à partir de 6 GPa est de symétrie cubique. Une étude haute pression précédente et la relation de groupe à sous-groupe entre $Pa-3$ et $Pbca$ permettent de faire l'hypothèse très raisonnable que la nouvelle forme cubique de $PdSe_2$ adopte le type pyrite.

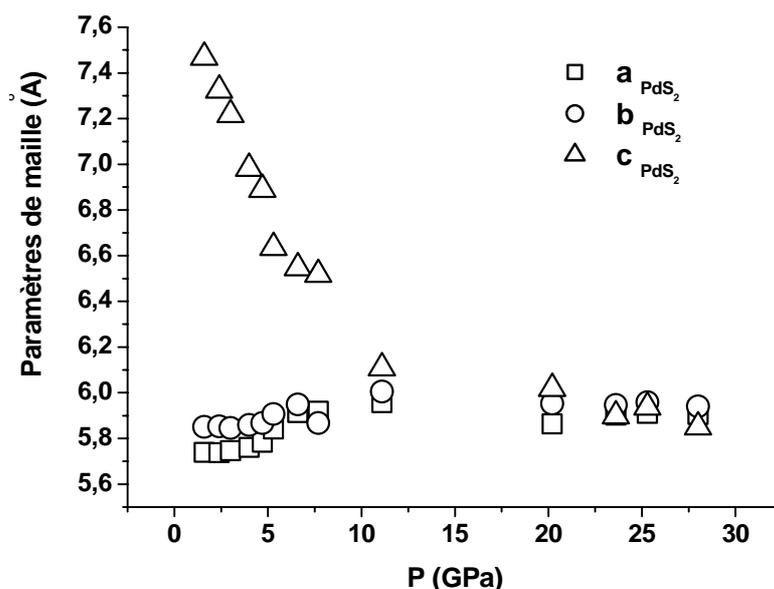


Figure 24 : Paramètres de maille de $PdSe_2$ en fonction de la pression.

Une deuxième série d'affinements a alors été réalisée, en tenant compte cette fois de la phase pyrite. Cette phase apparaît à partir de 6 GPa et coexiste avec le type PdS_2 jusqu'à 11 GPa, pression à partir de laquelle les paramètres de maille sont égaux (seul le type pyrite existe donc au-delà de cette pression). Les résultats des affinements concernant les deux phases sont donnés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Paramètres de maille (Å) et volume (Å³) de $PdSe_2$ déterminés en fonction de la pression.

(a) Structure de type PdS₂ obtenue lors de la seconde étape d'affinements

P(GPa)	a	b	c	V
6,6	5,918(3)	5,934(4)	6,525(9)	229,1(6)
7,6	5,919(5)	5,867(5)	6,518(18)	226,3(10)
11,1	5,928(3)	5,972(5)	5,978(2)	211,6(4)

(b) Structure de type pyrite obtenue lors de la seconde étape d'affinements

P(GPa)	a	V
6,6	6,073(4)	224,0(3)
7,6	6,077(4)	223,4(3)
11,1	6,039(4)	220,2(3)
20,2	5,969(2)	212,7(3)
23,6	5,928(1)	208,3(1)
25,3	5,914(1)	206,8(1)
28,0	5,902(1)	205,6(1)

Afin de confirmer que la nouvelle variété allotropique de PdSe₂ est bien de type pyrite et comme nous n'avons pas accès aux positions atomiques (les intensités mesurées sont peu fiables sur la ligne DW11 du LURE, donc pas d'affinement Rietveld possible), nous avons mené des calculs ab initio pour modéliser le comportement de PdSe₂ sous pression et estimer les distances interatomiques. Les paramètres de maille et les positions atomiques de PdSe₂ sont optimisés à une pression isotrope donnée ou à un volume de maille constant. Pour ces calculs, nous avons utilisé le code VASP³⁷ basé sur l'approximation de la densité locale (LDA). Les interactions entre ions et électrons sont décrites au moyen de pseudo-potentiels non locaux à norme non conservée (bâties sur le modèle de ceux de Vanderbilt³⁸) et définies dans le cadre de l'approximation des gradients généralisés (GGA) de Perdew et Wang.³⁹ Le maillage des zones de points **k** est effectué selon la méthode de Monkhorst-Pack.⁴⁰ L'intégration sur cet espace des vecteurs **k** est effectuée d'après la méthode des tétraèdres.⁴¹

Après application d'une pression isotrope et convergence des calculs (le critère de convergence étant de ± 1 meV/atome), nous avons recherché le groupe d'espace (grâce au programme Endeavour⁴²), le volume, les positions atomiques et l'énergie totale en fonction de la pression.

Tableau 15 : Résultats des calculs effectués à une pression donnée. Le volume expérimental (V_{exp}) est obtenu par lecture sur la courbe p-v de l'équation d'état (voir plus bas). Les groupes d'espace sont ceux obtenus après calcul (SG calc) et expérimentalement (SG exp).

Pression (GPa)	Energie (eV/UF)	V calculé (\AA^3)	V_{exp} (\AA^3)	SG calc	SG exp
0	-13,0299	273,15	259,01	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
0,1	-12,9873	272,8	259,01	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
1	-12,6572	244,7	253,1	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca</i>
2	-12,2767	242,12	246,9	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca</i>
3	-11,9002	239,8	242,4	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca</i>
4	-11,5274	237,4	235,6	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca</i>
5	-11,1584	235,1	231,7	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca</i>
6	-10,7924	233,0	227,3/239,2	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca + Pa-3</i>
7	-10,4299	231,1	223,8/236,9	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca + Pa-3</i>
8	-10,0703	229,2	219,6/234,6	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca + Pa-3</i>
9	-9,7137	227,2	216,9/234,6	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca + Pa-3</i>
10	-9,3599	225,4	213,5/230,3	<i>Pa-3</i>	<i>Pbca + Pa-3</i>
20	-5,9616	210,5	210,1	<i>Pa-3</i>	<i>Pa-3</i>
30	-2,7609	199,9	202,0	<i>Pa-3</i>	<i>Pa-3</i>

A 0 GPa, la structure de type PdS_2 est bien reproduite dans le groupe d'espace *Pbca* et les paramètres de maille sont en bon accord avec l'expérience (les paramètres de maille calculés et expérimentaux sont $a = 5,875(5,866) \text{ \AA}$, $b = 5,982(5,741) \text{ \AA}$ et $c = 7,772(7,691) \text{ \AA}$). D'autre part, les calculs modélisent (et confirment) bien la transition vers le type pyrite, sans toutefois permettre de déterminer les valeurs de la pression et du volume au point exact de transition. Cependant pour des pressions supérieures à 1 GPa, les calculs prédisent que PdSe_2 adopte la structure pyrite, en contradiction avec nos observations expérimentales (transition à partir de 6 GPa). La différence entre calculs et expériences vient peut-être des incertitudes inhérentes aux calculs (les interactions faibles de type van der Waals sont notamment très mal modélisées). Dans une seconde étape, les optimisations de géométrie sont réalisées à un volume donné et seuls les positions atomiques et les paramètres de maille sont affinés pour déterminer si le type PdS_2 ou le type pyrite est le plus stable à un volume donné. Nous avons réalisé ces calculs en fonction du volume de la maille unitaire car diminuer le

volume est bien sûr équivalent à augmenter la pression. Après convergence de chaque calcul, la symétrie est attentivement examinée.

L'énergie totale de PdSe₂ en fonction du volume de la maille est représentée sur la Figure 25, où le type structural adopté à un volume donné est aussi indiqué.

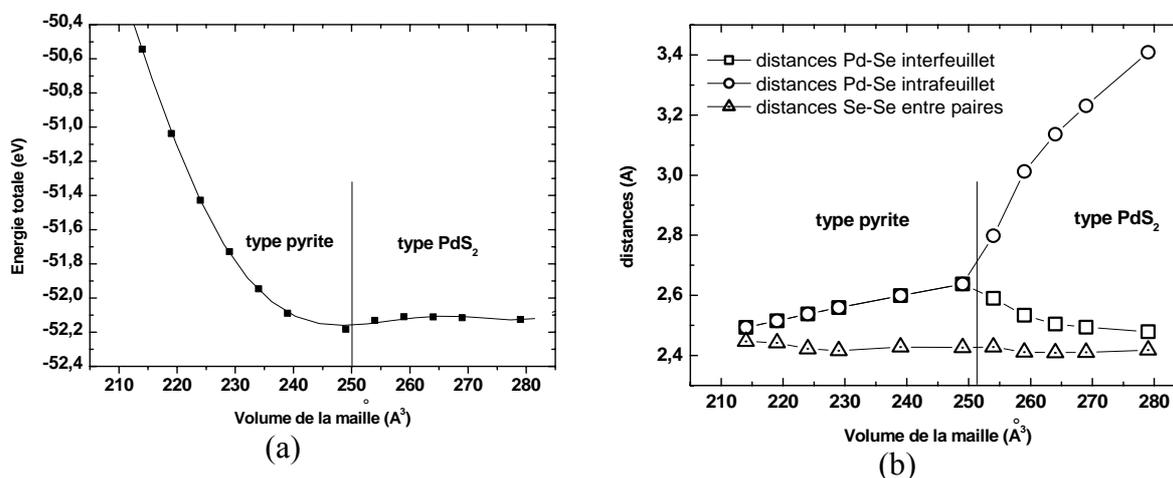


Figure 25 : (a) Énergie totale et structure calculée adoptée par PdSe₂ en fonction du volume. (b) Variation des distances Pd-Se interfeuillet et intrafeuillet et des distances Se-Se dans les types PdS₂ et pyrite en fonction du volume. La limite calculée entre le domaine d'existence des deux types structuraux est symbolisée par un trait plein vertical.

La structure la plus stable est le type PdS₂ pour des volumes supérieurs à 250 Å³, contre 225 Å³ (correspondant à une pression de transition expérimentale supérieure à la pression théorique) d'après les résultats de nos affinements. La différence entre volume théorique et expérimental vient de l'existence des interactions de van der Waals : en l'absence de celles-ci (cas du calcul ab initio), la transition a lieu à une pression inférieure par rapport à l'expérience. Les interactions de van der Waals peuvent être considérées comme un frein à la transition. Pour des volumes inférieurs à 250 Å³, la structure la plus stable est de type pyrite. L'énergie totale est quasi constante pour des volumes supérieurs à 250 Å³ (ce qui est normal puisque les interactions de van der Waals ne sont pas prises en compte) et augmente de façon continue quand le volume diminue au-delà de cette valeur. La représentation de l'énergie en fonction du volume montre donc que le type pyrite ne peut être adopté que lorsque le volume est suffisamment diminué, c'est-à-dire quand la pression appliquée est suffisamment importante.

Sur la Figure 25b sont représentées les distances Pd-Se et Se-Se dans les types pyrite et PdS₂. Quand le volume de la structure de type PdS₂ est réduit, la distance Pd-Se interfeuillet (la plus faible en termes d'intensité donc la plus compressible) est fortement

diminuée jusqu'à devenir égale à la distance Pd-Se intrafeuillet qui, elle, est très peu augmentée. Quand le volume du type pyrite est réduit, les distances Pd-Se sont faiblement et continûment diminuées : la somme des rayons ioniques étant de $\sim 2,46 \text{ \AA}$,⁴³ la liaison correspondante est difficilement plus compressible. Les distances des paires Se-Se sont pratiquement constantes quel que soit le volume. Or, comme pour la diminution des distances Te-Te dans les cas de PdTe₂ et PtTe₂, l'évolution des distances Se-Se est significative d'un transfert ou d'une redistribution électronique. L'absence de changement indique que la charge portée par Se est constante et que, par conséquent, la pression n'a apparemment pas d'influence sur l'équilibre des charges de PdSe₂. En résumé, la pression n'induit pas un transfert électronique mais un réarrangement local de la structure électronique du palladium. Quelle est alors l'influence de ce réarrangement sur la distribution des charges ? Considérons la structure électronique locale d'un polyèdre PdSe₆ (Figure 26) dans les symétries O_h (type pyrite) et D_{4h} (type PdS₂). La structure électronique locale d'un octaèdre distordu PdQ₆ en configuration bas spin est $(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^0$ pour le type structural PdS₂ ; elle s'écrit $(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ en configuration haut spin pour le type pyrite. La transition de phase du type pyrite vers le type PdS₂ est donc une distorsion Jahn Teller coopérative⁴⁴ de chaque polyèdre PdQ₆. Toutefois, l'équilibre des charges des deux types structuraux reste le même : Pd²⁺(Se₂)²⁻. Il n'y a donc pas de transfert de charges induit par la pression mais un réarrangement électronique intrasite (cas du fer dans le chapitre 1).

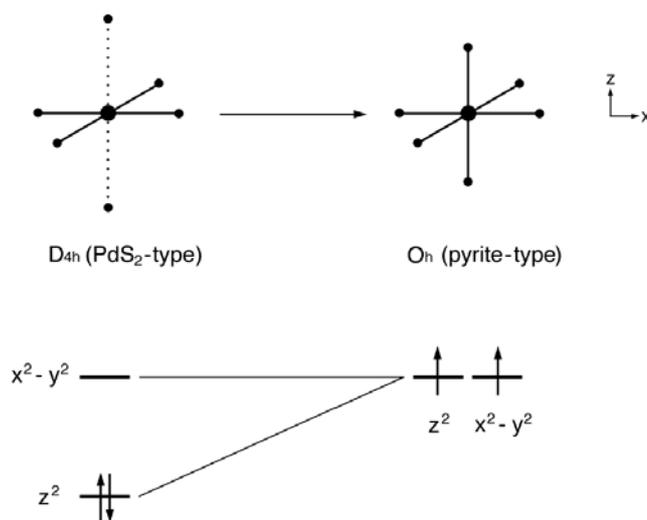


Figure 26 : Schéma des derniers niveaux d d'un polyèdre MQ₆ (M = Ni, Se) pour les types PdS₂ et pyrite.

Outre l'évaluation de l'équilibre des charges, l'évolution des distances permet également de comprendre le déplacement des atomes sous pression, et donc le passage du

type PdS₂ au type pyrite. Les observations théoriques sont en accord avec la conclusion expérimentale que l'ensemble des changements au moment de la transition mettent essentiellement en jeu une contraction le long de l'axe c, d'où une diminution des deux distances Pd...Se interfeuillet autour de chaque atome de palladium pour finalement former six distances Pd-Se équivalentes. La structure pyrite est ainsi formée.

3.3. Origine électronique de la préférence structurale de MSe₂ (M = Ni, Se)

PdSe₂ est le seul composé, avec PdS₂, à présenter la structure de type PdS₂ alors que la majorité des autres MSe₂ cristallisent dans le type pyrite, comme par exemple NiSe₂ avec un métal qui appartient pourtant à la même colonne de la classification périodique. Il est donc intéressant de déterminer pourquoi PdSe₂ adopte le type structural PdS₂ plutôt que le type pyrite dans les conditions ambiantes. Pour ce faire, il paraît plus facile de considérer les structures PdS₂ et pyrite des composés MSe₂ (M = Pd, Ni) du point de vue de l'empilement des feuillets MSe₂ et en supposant que la structure de chaque feuillet MSe₂ est conservée. Dans le cas de PdSe₂, le passage du type PdS₂ au type pyrite (c'est-à-dire l'égalisation des distances Pd-Se inter et intrafeuillet) se fait lorsque l'espace interfeuillet diminue de 1 Å. NiSe₂ adopterait, lui, le type PdS₂ quand la distance interfeuillet augmenterait de 1,25 Å. Nous allons discuter des facteurs intervenant dans la stabilité de chacun de ces 4 types structuraux.

La première cause envisagée pour expliquer le fait que le type PdS₂ est le plus stable pour PdSe₂ est la répulsion existant entre les orbitales 4d₂₂ (HOMO) de Pd d'une couche et les orbitales π* des paires (Se₂)²⁻ dans les feuillets adjacents. Cette répulsion orbitalaire est également présente dans le cas de NiSe₂ mais à une moindre échelle car les orbitales 3d₂₂ de Ni sont beaucoup moins étendues que celles de Pd. Ainsi la répulsion orbitalaire est-elle plus faible dans NiSe₂ que dans PdSe₂. Cette considération qualitative est étayée par les résultats de calculs EHTB effectués sur NiSe₂ dont le type pyrite est prévu moins stable de 2,5 eV/UF par rapport au type PdS₂. Dans le cas de PdSe₂, le type PdS₂ est plus stable de 5 eV/UF par rapport au type pyrite. La plus grande différence en énergie entre les deux types structuraux pour PdSe₂ confirme que la déstabilisation orbitalaire y est plus importante que dans NiSe₂.

La différence d'électronégativité étant plus grande pour la liaison Ni-Se que Pd-Se, la liaison Ni-Se est plus ionique que la liaison Pd-Se. La charge est donc plus importante sur Ni que sur Pd. L'atome de Ni va donc chercher à s'entourer de plus d'anions pour minimiser la répulsion entre charges, donc à adopter une coordinence 6 plutôt que 4. L'ionicité de la liaison

explique la conclusion erronée sur la structure la plus stable de NiSe₂, mal modélisée dans les calculs EHTB. D'autre part, les orbitales 3d du Ni sont plus contractées que les orbitales 4d du Pd. En conséquence, la répulsion U intrasite dans les orbitales d_{z²} doublement occupées est plus grande dans NiSe₂ que dans PdSe₂. En conclusion, NiSe₂ adopte le type pyrite car la répulsion intrasite et l'interaction ionique l'emporte sur la répulsion orbitale interfeuillet. Dans le cas de PdSe₂, c'est le cas contraire.

3.4 Influence de la température sur la transition du type PdS₂ vers le type pyrite

3.4.1 Détermination des variations structurales

Il est à présent intéressant de considérer l'influence de la température sur la transition. L'augmentation de la température peut en effet permettre la diminution de la pression de transition et donc l'observation de nouvelles variétés allotropiques de PdSe₂. Des expériences EDX supplémentaires ont donc été réalisées à 300°C (chauffage résistif) sur la ligne DW11 avec le même dispositif expérimental que pour les expériences précédentes, excepté le milieu transmetteur de pression qui est cette fois du LiF. La Figure 27 montre les spectres de diffraction obtenus à différentes pressions. Les affinements Le Bail de ces spectres sont réalisés selon la même procédure que celle des expériences à température ambiante. Le fond continu est pointé manuellement. L'angle de diffraction est $2\theta = 11,330(1)^\circ$. Pour éviter la plupart des pics d'échappement et de fluorescence (Tableau 11), nous avons considéré nos spectres entre 16 et 45 keV. Les intensités appartenant aux intervalles 18,6 – 19,7 keV et 23,5 – 24,3 keV sont exclues pour éliminer les pics de fluorescence du palladium. Les résultats sont donnés dans Tableau 16. La pression d'apparition de la phase pyrite diminue (3,6 GPa contre 5,6 GPa respectivement à 300°C et 20°C) : la température a bien un effet sur la pression de transition mais nous n'observons pas de nouvelle phase.

Tableau 16 : Paramètres de maille (Å) et volume (Å³) du type PdS₂ à 300°C en fonction de la pression.

P(GPa)	a	b	c	V
2,6	5,954	6,003	7,006	252,6
3,6	5,953	6,020	7,018	251,5
4,9	6,003	6,006	6,829	246,2
6,8	5,981	5,998	6,721	241,1

Tableau 17 : Paramètres de maille (Å) et volume (Å³) du type pyrite à 300°C en fonction de la pression. Pour comparaison, les volumes du type pyrite à 20°C sont indiqués dans la dernière colonne.

P(GPa)	a	V(300°C)	V (20°C)
3,6	6,211	239,6	/
4,9	6,024	218,6	/
6,8	6,007	216,8	236,9
13	5,071	130,4	225,0
15,5	5,056	129,3	221,2
18,5	5,040	128	215,9
20,2	5,015	126,1	212,7
22,7	4,987	124	210,4
26,8	4,947	121,1	205,2

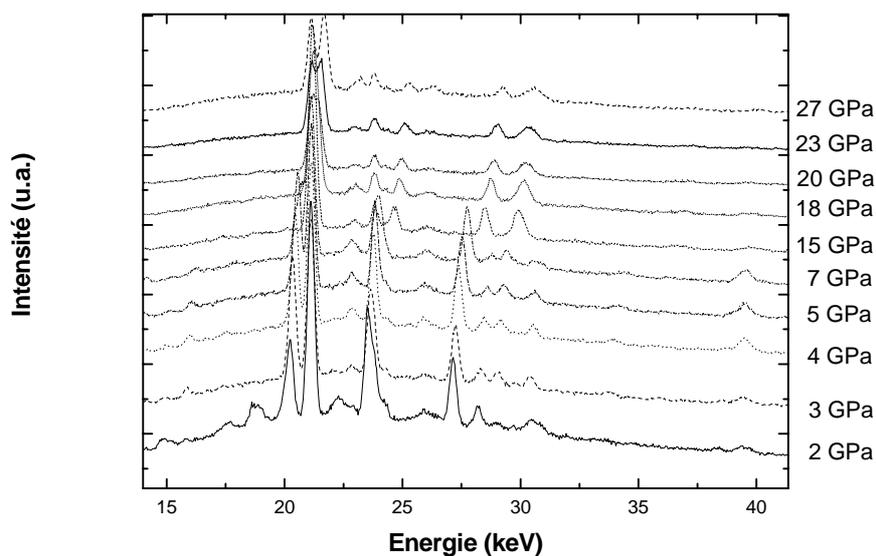


Figure 27 : Spectres EDX de PdSe₂ (mélangé à LiF) à 300°C en fonction de la pression lors de la compression.

Par rapport aux données à température ambiante, on peut remarquer une très forte diminution ($\sim 50\%$) du volume du type pyrite quand la température augmente. Ce comportement est a priori annonciateur d'une transition vers une nouvelle transition de phase. Des expériences supplémentaires sur PdSe₂ à 300°C (réalisées sur la ligne ID30 et non décrites dans cette thèse) ont en effet mis en évidence une transition vers un type structural qui serait de nature CdI₂ polymère. Des calculs d'énergie totale et d'optimisation de volume par VASP ont montré que les trois types PdS₂, pyrite et CdI₂ ont des énergies quasi égales et des volumes qui diminuent du type PdS₂ au type CdI₂. Au vu de ces résultats préliminaires, la

stabilisation d'une structure de type CdI_2 paraît tout à fait vraisemblable. Ce résultat reste toutefois à confirmer. En ce qui concerne PdSe_2 de type pyrite, une diminution aussi forte du volume quand la température augmente reste assez exceptionnelle, elle implique un réarrangement structural drastique au niveau du matériau. Cette constatation nous a amené à étudier plus en détail l'influence de la température sur les structures cristallographique (substitution d'une liaison de van der Waals par une liaison covalente) et électronique (examen d'un changement éventuel de l'équilibre des charges) de PdSe_2 .

3.4.2 Influence de la température sur l'ordre de la transition⁴⁵

Sur la base des données expérimentales ainsi collectées à température ambiante et à 300°C , nous avons cherché à déterminer l'ordre de la transition du type PdS_2 vers le type pyrite et l'influence de la température sur cet ordre. Pour ce faire nous avons calculé et analysé les potentiels thermodynamiques et la génération d'entropie par intégration numérique des courbes p-v pour les deux températures (Figure 28).

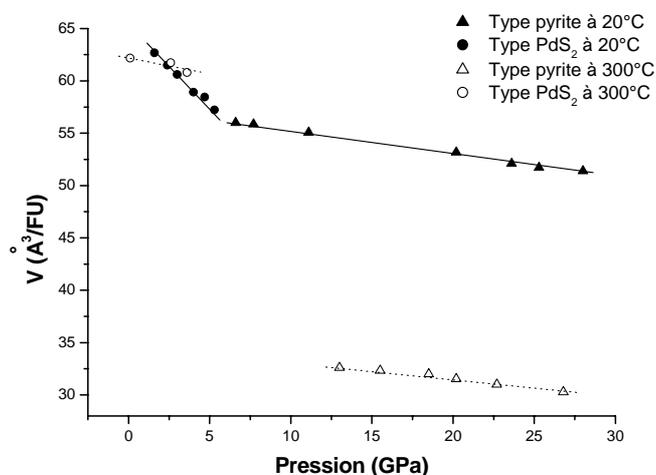


Figure 28 : Variation du volume des deux types structuraux PdS_2 et pyrite à température ambiante et à 300°C .

Intéressons-nous dans un premier temps aux données à température ambiante. Le volume est une dérivée première du potentiel g . Sa continuité ou discontinuité permet donc de conclure quant à l'ordre de la transition. A 6 GPa (pression à laquelle la phase pyrite apparaît pour la première fois), la différence de volume est $\Delta v = 4,8 \text{ Å}^3$. Cette discontinuité, associée au fait qu'il y a coexistence des deux phases entre 6 et 11 GPa (voir la théorie de Landau, chapitre 1), laisse supposer une transition de premier ordre. Toutefois, il faut mentionner que :

(i) l'incertitude sur la différence de volume est grande : sans prendre en compte la correction de Berar, elle est déjà de 3 \AA^3 ; (ii) la théorie de Landau modélise mal le comportement des phases solides. On ne peut donc pas conclure de façon définitive sur le premier ordre de la transition à température ambiante. Pour pouvoir déterminer l'ordre de la transition nous avons alors utilisé les potentiels thermodynamiques. Les évolutions des potentiels f , g et de la chaleur q sont représentés sur la Figure 30 et calculés par intégration de l'équation d'état (Figure 29).

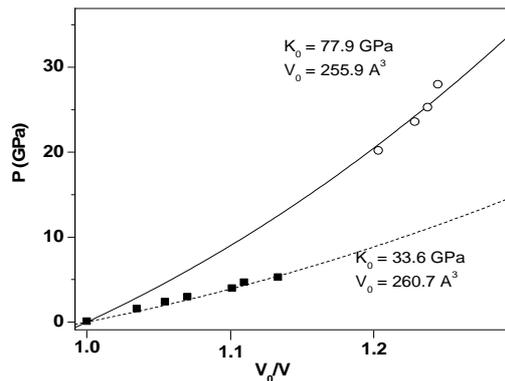


Figure 29 : Equation d'état de Birch-Murnaghan au second ordre pour les types PdS_2 et pyrite. K_0 est le module d'incompressibilité et V_0 le volume dans les conditions ambiantes.

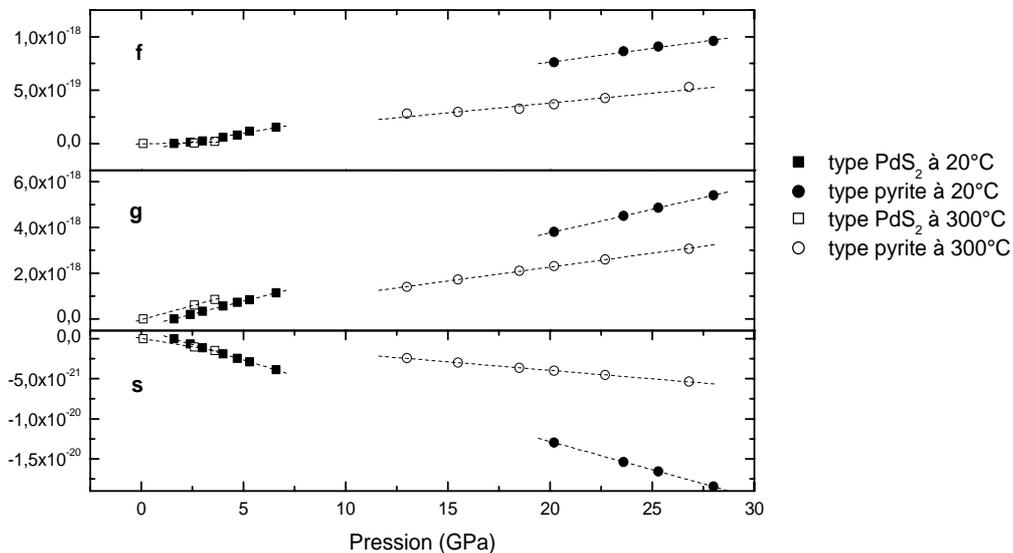


Figure 30 : Variation de g , f et q en fonction de la pression à température ambiante (\bullet et \blacksquare) et à 300°C (\circ et \square). Les potentiels sont en J.kg^{-1} .

Le pourcentage des variétés allotropiques n'étant pas connu dans le domaine de coexistence, les potentiels ne peuvent pas être calculés entre 6 et 11 GPa. Afin de déterminer si ces potentiels sont continus ou pas, nous avons extrapolé les courbes entre 6 et 11 GPa. Les résultats sont présentés sur la Figure 31 pour g (les mêmes conclusions peuvent être tirées des

autres potentiels). Quelle que soit l'extrapolation considérée, les potentiels thermodynamiques sont clairement discontinus : à température ambiante, la transition est du premier ordre.

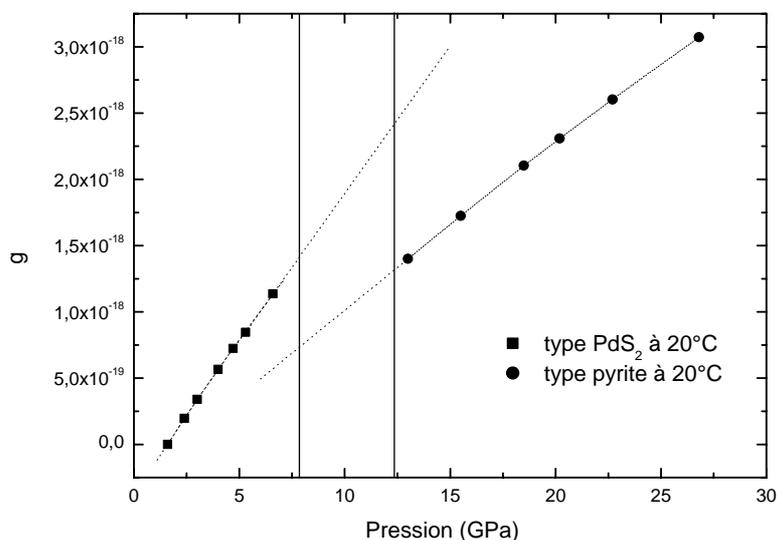


Figure 31 : Extrapolation de la variation du potentiel thermodynamique g dans le domaine de coexistence des deux variétés allotropiques de PdSe_2 à 20°C . Les traits verticaux indiquent la zone de coexistence des deux phases.

Obtenir une transition de premier ordre est assez surprenant dans le cas de PdSe_2 . Le type pyrite peut en effet être obtenu à partir du type PdS_2 par diminution continue des distances Pd...Se interfeuillet. On pourrait donc s'attendre à une variation également continue du volume. En fait la transition de phase n'est pas seulement la diminution de la distance Pd...Se mais aussi la transformation de deux interactions de van der Waals en liaisons fortes. Le fait que la transition soit du premier ordre signifie que le passage d'une liaison faible à forte se fait de manière abrupte.

Examinons maintenant l'ordre de la transition à 300°C . A la pression d'apparition de la phase pyrite, la diminution du volume est bien plus importante à 300°C ($14,9 \text{ \AA}^3$) qu'à 20°C ($4,8 \text{ \AA}^3$) : l'erreur expérimentale ne recouvre pas la valeur de Δv et permet de conclure à une véritable discontinuité du volume. La transition est très clairement du premier ordre. Il est intéressant de noter que la transition haute température possède une caractère « premier ordre » bien plus marqué qu'à 20°C . La variation des potentiels thermodynamiques (Figure 30) montre également une discontinuité bien plus importante à 300°C . La stabilité (représentée par g) de la phase pyrite est augmentée quand la température augmente.

3.4.3 Influence de la température sur la stabilité de PdSe₂ dans les type PdS₂ et pyrite

La stabilité d'un système est évaluée par la variation de l'entropie σ générée. Plus σ diminue, plus le système est stable (voir chapitre 1). La Figure 32 présente la variation de σ en fonction du temps, c'est-à-dire en fonction de l'avancement du processus de compression. Rappelons qu'on ne peut pas faire une correspondance directe entre le temps et la pression car lors du processus de compression, la pression a été appliquée par paliers. Le temps auquel a lieu la transition est indiqué par un trait vertical sur la Figure 32. A cette valeur de t et pour chaque valeur de température, on remarque un décrochement $\Delta\sigma = \sigma_{\text{pyrite}} - \sigma_{\text{PdS}_2} < 0$: le type pyrite est plus stable que le type PdS₂ à cette pression.

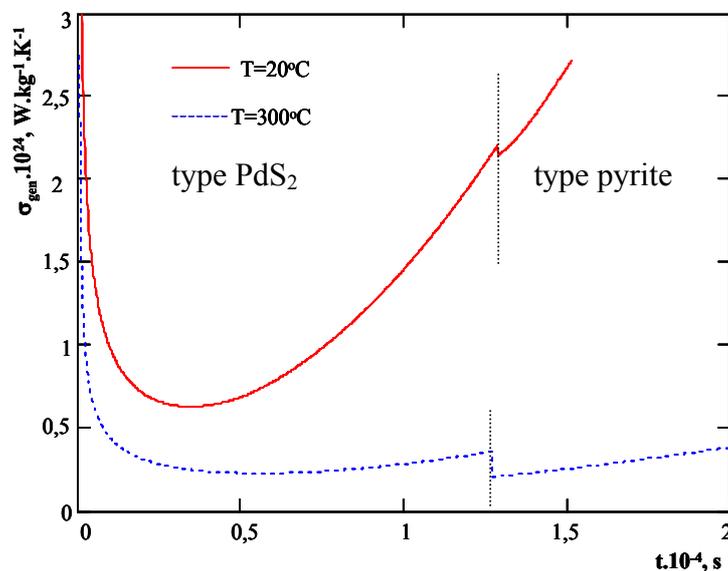


Figure 32 : Variation de l'entropie générée pour PdSe₂ en fonction du temps et pour les deux températures : 25°C (trait plein) et 300°C (trait pointillé).

3.4.3.1 Stabilité relative du type PdS₂ à 20°C et 300°C

Examinons maintenant la stabilité du type PdS₂ en fonction de la température. Au début de la compression, $\sigma_{20^\circ\text{C}} \sim \sigma_{300^\circ\text{C}}$: la stabilité de la structure de type PdS₂ aux deux températures est identique. Plus le processus avance dans le temps (plus la pression augmente), plus la phase haute température est stable par rapport à la phase à 20°C. Afin d'expliquer l'influence de la température sur la stabilité du type PdS₂, nous avons cherché à sonder la structure électronique et l'évolution des distances de PdSe₂ sous cette forme structurale à pression ambiante (où la stabilité est identique) et à 2,5 GPa (où la différence de

stabilité est bien plus importante). Nous avons réalisé des expériences haute température à pression ambiante et des calculs ab initio. Diverses expériences haute température à pression ambiante sont réalisées sur un diffractomètre Siemens avec un détecteur Motex (géométrie Bragg-Brentano) en utilisant une lame de platine et un thermocouple Pt/Rh. Les diagrammes de diffraction pour différentes températures sont représentés sur la Figure 33.

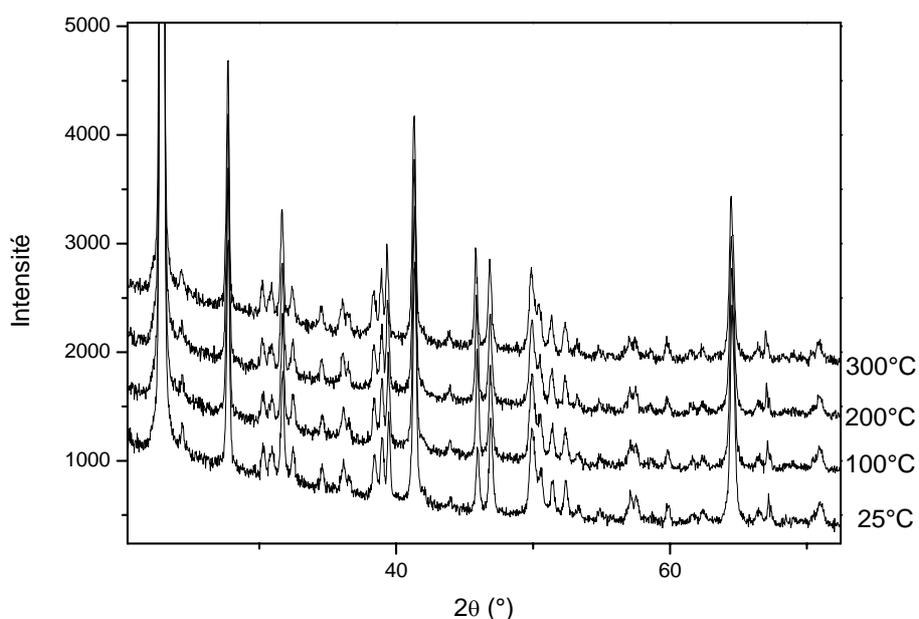


Figure 33 : Diagrammes de diffraction de PdSe₂ de 20°C à 300°C à pression ambiante. Les pics marqués d'un astérisque correspondent à la diffraction de la lame de platine.

Les affinements Rietveld nous permettent de conclure que les distances interatomiques dans le type PdS₂ sont constantes jusqu'à 300°C (Figure 34) à pression ambiante. Pour des températures inférieures ou égales à 300°C, la température n'a donc pas d'influence sur la structure. Si la structure est identique dans les conditions ambiantes et à 300°C, le volume ne change pas : les potentiels thermodynamiques calculés par intégration des courbes p-T sont constants, et en particulier $g_{20^\circ\text{C}} = g_{300^\circ\text{C}}$. La stabilité n'est pas modifiée quand la température augmente.

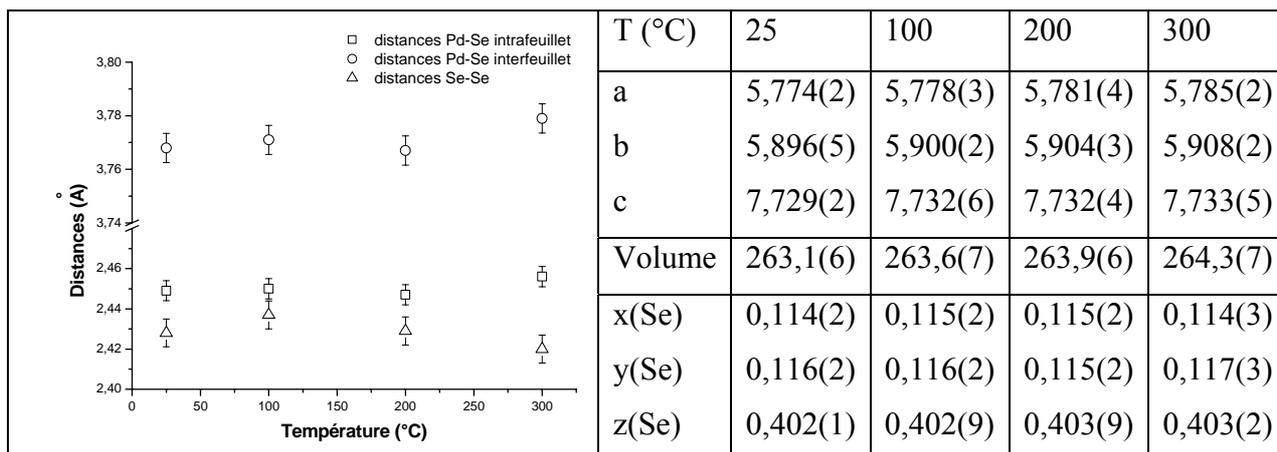


Figure 34 : Evolution des distances, des paramètres de maille et des positions atomiques en fonction de la température dans PdSe₂.

Si la stabilité est la même à pression ambiante ($\sigma_{20^\circ\text{C}} = \sigma_{300^\circ\text{C}}$ à $p = 0,1$ MPa), elle devient différente pour des pressions supérieures : $\sigma_{20^\circ\text{C}} > \sigma_{300^\circ\text{C}}$. A plus haute pression, la température a donc, cette fois, une influence sur la stabilité du type PdS₂ : pour une même pression, la stabilité augmente quand la température augmente. Les résultats EDX à haute pression ne nous donnant pas accès aux positions atomiques, nous avons optimisé les coordonnées (xyz) du sélénium par des calculs VASP, en utilisant les paramètres de maille issus des affinements Le Bail. Nous avons choisi la pression de 2,5 GPa de façon arbitraire. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau 18 : Résultats des optimisations de coordonnées et énergie totale de PdSe₂ dans le type PdS₂ à 20°C et 300°C à 2,5 GPa.

Température	20°C	300°C
Paramètres de maille (Å)		
a	5,853	6,003
b	7,324	7,066
c	5,738	5,954
Volume (Å ³)	245,97	252,55
x, y, z (Se)	(0,114 ; 0,394 ; 0,107)	(0,115 ; 0,397 ; 0,111)
Distances (Å)		
Pd-Se	2,478	2,524
Se-Se (paires)	2,392	2,404
Se-Se (interfeuillelet)	3,558	3,626
Energie interne u (eV/UF)	-12,9395	-13,0235

La stabilisation engendrée par l'augmentation de température est bien reproduite par le calcul. L'augmentation de température provoque une dilatation de 3% du volume et une stabilisation importante ($\Delta u = 84 \text{ meV/UF}$). Les distances Se...Se interfeuillet sont celles qui présentent l'augmentation relative la plus importante : 2%, soit quatre fois plus importante que la variation des distances Se-Se entre paires ou Pd-Se.

3.4.3.2 Stabilité relative du type pyrite à 20°C et 300°C

La différence de stabilité entre les deux types pyrite à 20°C et 300°C est encore plus importante que pour le type PdS₂ : pour une même pression $\sigma_{300^\circ\text{C}} \ll \sigma_{20^\circ\text{C}}$. La phase à 300°C est beaucoup plus stable que celle à température ambiante. Cette importante variation de stabilité s'accompagne d'une contraction du volume de l'ordre de 50% ($\Delta v = 104 \text{ \AA}^3$). Une telle diminution de volume implique un réarrangement drastique du nuage électronique dans PdSe₂. Pour comprendre quelle peut être l'influence de la température sur le type pyrite, nous voulions dans un premier temps déterminer l'évolution des distances en fonction de la température. Pour cela nous avons besoin des coordonnées du sélénium. Dans les conditions ambiantes, cette coordonnée est connue après affinement de nos structures mais elle n'est pas connue pour des pressions supérieures car les résultats expérimentaux à notre disposition ne nous permettent pas de réaliser des affinements Rietveld (expériences sur la ligne DW11). Connaissant le volume expérimental et le type structural, une optimisation de géométrie paraissait appropriée pour obtenir les coordonnées de Se. Nous avons alors décidé d'effectuer des calculs VASP pour optimiser les coordonnées de Se, le volume de la maille étant alors fixé à la valeur expérimentale obtenue par affinement Le Bail (il n'est alors pas nécessaire d'appliquer une pression extérieure). Ces calculs ont été menés en utilisant une approche pseudo-potentiels et en se basant sur le potentiel d'échange et de corrélation proposé par Perdew et Wang. L'intégration de la zone de Brillouin est faite sur un échantillonnage de 24 points k. Les résultats sont donnés dans le Tableau 19. On observe une très forte diminution des distances Pd-Se et Se-Se. La très grande stabilisation déterminée grâce à nos calculs thermodynamiques n'est pas du tout reproduite ici : les calculs prévoient une très forte déstabilisation ($\Delta u > 13 \text{ eV}$). Rappelons ici que les calculs sont réalisés à 0 K. L'influence de la température n'est donc prise en compte que partiellement dans les paramètres de maille mais on ne modélise pas l'agitation électronique. Nos calculs sont a priori peu adaptés pour rendre compte de l'influence de la température. Toutefois, même si les informations données

par les calculs sont incomplètes, elles donnent tout de même un aperçu de ce qui se passe dans la structure et donc des pistes pour comprendre le comportement du type pyrite sous pression à 300°C. La discussion sur les distances est donc justifiée.

Tableau 19 : Résultats des optimisations de géométrie de PdSe₂ dans le type pyrite à 20 GPa.

Température	20°C	300°C
Paramètres de maille		
a (Å)	5,969	5,015
V (Å ³)	212,7	126,1
Positions atomiques		
x(Se)	0,619	0,627
y(Se)	0,381	0,373
z(Se)	0,881	0,873
Distances (Å)		
Pd-Se	2,487	2,076
Se-Se (paires)	2,457	2,205
Se-Se (entre paires)	3,370 / 3,657	2,795 / 3,071
Energie totale (eV/UF)	-12,5797	+1,4585

Alors que les distances Pd-Se sont stables quand on augmente la pression (2,44 Å à pression ambiante contre 2,48 Å à 20 GPa, soit une variation relative de moins de 1%), elles diminuent de près de 20% quand la température augmente. A 20°C, les distances Se-Se (paires) augmentent avec la pression pour ensuite diminuer encore plus (- 20%) quand la température augmente. Une telle diminution des distances implique une réorganisation électronique importante au sein du matériau. Un calcul de valence de Brown⁴⁶ (à supposer qu'il ait un sens) indique que le nombre d'oxydation ajusté de Pd augmente d'une unité entre 20°C et 300°C : le palladium serait oxydé sous pression, en accord avec la forte diminution des distances Se-Se entre les paires. Pour essayer de comprendre les phénomènes électroniques, nous avons réalisé des calculs ab initio, en ayant toujours en mémoire que l'effet de la température n'est pris en compte que dans les paramètres de maille.

Pour les deux calculs à 20°C et 300°C à 20 GPa pour le type pyrite, les rayons RMT sont de 2,0 u.a. pour Pd et 1,9 u.a. pour Se. La coupure entre les niveaux de cœur et de valence (-8 Ry) se fait entre les orbitales 3d et 4s pour Pd et entre les orbitales 3p et 3d pour Se. Les paramètres de « cut-off » (coupure) sont $G_{\max} = 14 \text{ Bohr}^{-1}$ et $R_{\text{mt}} \cdot K_{\max} = 8$. Les

intégrations des zones irréductibles de Brillouin ont été faites sur un jeu de 200 points k (11 points k dans la zone irréductible).

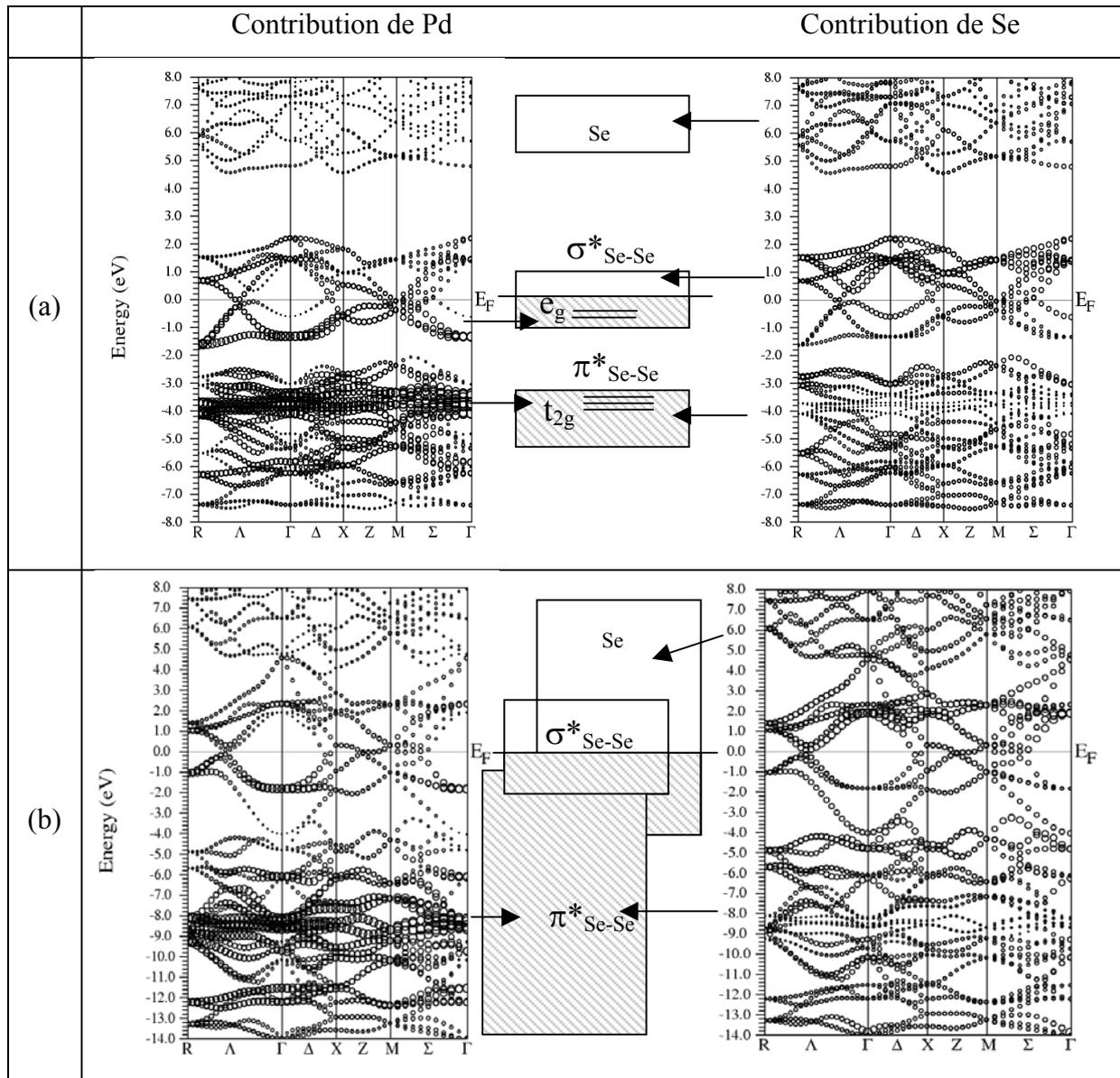


Figure 35 : Contribution totale de Pd et Se à la structure de bandes de PdSe₂ dans le type pyrite à (a) 20°C et (b) 300°C. La structure de bandes représentée entre chaque courbe schématise le positionnement approximatif des bandes $\pi^*_{\text{Se-Se}}$, $\sigma^*_{\text{Se-Se}}$ et une bande à caractère très fortement sélénium. Sur ces schémas la partie hachurée correspond à des niveaux occupés. Les flèches indiquent le caractère Pd ou Te majoritaire quand il est possible à déterminer. Les points Γ , X, M et R correspondent respectivement à (000), (0 ½ 0), (½ ½ 0) et (½ ½ ½).

Le nombre total d'électrons sur les orbitales d du palladium n'est pas significativement différent pour les deux températures (7,1 à 20°C et 7,3 à 300°C). La faible valeur du nombre d'électrons sur les orbitales d (~ 7 au lieu de 8 attendus) s'explique par des rayons RMT choisis très petits en raison des distances très courtes à 300°C. Les paramètres de calcul étant

les mêmes aux deux températures, on peut conclure que l'équilibre des charges ne change pas quand on augmente la température. Il s'écrit toujours $\text{Pd}^{2+}(\text{Se}_2)^{2-}$. Si les charges ne changent pas, l'évolution des distances indique tout de même une redistribution électronique induite par l'augmentation de température. Considérons à présent les structures de bande aux deux températures représentées sur la Figure 35 pour comprendre comment sont redistribuées les charges sous plus haute température.

A 20°C, trois groupes de bandes sont clairement séparés. Autour du niveau de Fermi (entre -2 et + 2 eV), on compte 12 bandes à la fois à caractère anionique et cationique, l'interaction entre les deux semble cependant moins marquée que pour PdTe_2 . Au contraire de PtTe_2 où la combinaison des orbitales était très forte sous haute pression, on peut encore parler de bandes à caractère majoritaire du métal (majoritairement au-dessous du niveau de Fermi) et du sélénium (majoritairement au-dessus du niveau de Fermi) et séparer le bloc d(Pd) en e_g et t_{2g} . Les bandes autour de E_F correspondent aux bandes $\sigma^*_{\text{Se-Se}}$ des liaisons Se-Se (4 niveaux) et au bloc e_g du Pd (8 niveaux). La configuration électronique de Pd étant d^8 , les bandes e_g sont à moitié occupées. Les orbitales $\sigma^*_{\text{Se-Se}}$ sont occupées par quatre électrons. On peut donc envisager un transfert des bandes e_g du Pd vers les bandes $\sigma^*_{\text{Se-Se}}$: les liaisons Se-Se augmentent et les distances Pd-Se sont diminuées par rapport aux valeurs à 20°C et pression ambiante.

Quand la température augmente, la pression induit une forte dispersion des bandes anionique et cationique. Il y a alors disparition progressive des bandes interdites entre les trois blocs et recouvrement entre toutes les bandes. La bande à caractère Se majoritaire (localisé à des énergies supérieures à + 4 eV à 20°C et 20 GPa) peut venir recouvrir les bandes $\pi^*_{\text{Se-Se}}$ et $\sigma^*_{\text{Se-Se}}/e_g$. Des niveaux supplémentaires à plus basse énergie sont alors créés, d'où le dépeuplement partiel des niveaux $\pi^*_{\text{Se-Se}}$ et $\sigma^*_{\text{Se-Se}}/e_g$. Par conséquent, à 20 GPa, à la fois les distances Se-Se et Pd-Se diminuent quand on passe de 20°C à 300°C. Ces conclusions sont en accord avec les observations théoriques sur l'évolution des distances.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous cherchions à généraliser le comportement des dichalcogénures MQ_2 sous haute pression, en se basant sur l'exemple de IrTe_2 . Il est apparu au cours de notre étude que la haute pression est un outil très précieux pour explorer les transferts rédox et l'équilibre des charges des matériaux dans les conditions ambiantes. Le nombre d'oxydation

ajusté reste toutefois très difficile à évaluer dans des matériaux très fortement covalents, en raison de la combinaison importante entre orbitales. L'équilibre des charges proposé pour PtTe₂ et PdTe₂ reste donc approximatif et nécessiterait d'autres techniques expérimentales (ESCA, EXAFS) pour conclure de façon plus définitive. Néanmoins l'évaluation effectuée pendant cette thèse nous a permis de comprendre l'origine de la différence de comportement des ditellures sous pression, en mettant en évidence le caractère d plus ou moins marqué des bandes de valence, et donc la plus ou moins grande capacité du métal de transition à se réduire. Il semble que pour les composés étudiés dans ce travail la notion de réarrangement électronique est plus appropriée que celle de transfert électronique.

En ce qui concerne les diséléniures, la haute pression a été très utile pour comprendre la préférence structurale des matériaux. L'étude de PdSe₂ à 300°C dans le type pyrite reste à terminer. Les premiers résultats mettent en évidence que, encore une fois, l'équilibre des charges reste identique sous pression. La redistribution électronique s'accompagne pourtant de réarrangements structuraux importants, en particulier à 300°C. La différence entre PdSe₂ et PdTe₂ vient du caractère plus ou moins covalent de la liaison : la liaison Pd-Se étant moins covalente que Pd-Te, la structure a moins de souplesse pour supporter une redistribution électronique importante et donnera plus facilement lieu à des transitions de phase. Les explications données ici en première approche seront à confirmer par des expériences supplémentaires permettant d'avoir accès aux coordonnées des atomes.

Références

-
- [1] J. M. Léger, A. S. Pereira, J. Haines, S. Jobic, R. Brec, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 27 (2000).
 - [2] S. Jobic, R. Brec, C. Château, J. Haines, J. M. Léger, H. J. Koo, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **39**, 4370 (2000).
 - [3] M.-H. Whangbo, R. Hoffman *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6397 (1978).
 - [4] S. Jobic, R. Brec, A. Pasturel, H. -J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, **162**, 63 (2001).
 - [5] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
 - [6] Furuseth S., Selte K., Kjekshus A. *Acta Chem. Scand.* **19**, 257 (1965).
 - [7] Groenvold F., Haraldsen H., Kjekshus A. *Acta Chem. Scand.* **14**, 1879 (1960).
 - [8] Lieth R. M. A, Terhell C. J. M., *Preparation and crystal growth of materials with layered structures*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland.

-
- [9] Petricek V., Dusek M., *Jana2000. Crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- [10] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.-L., *Mater. Res. Bull.* **23**,447 (1988).
- [11] Larson A. C., Von Dreele R. B., *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos National Laboratory Report, 2000.
- [12] J.A. Bearden, *Review of Modern Physics*, **39**, 78 (1967).
- [13] S. Jobic, R. Brec, J. Rouxel, *J. Alloys and compounds*, **178**, 253 (1992).
- [14] I. Orion, J. Rocha, S. Jobic, V. abadie, R. Brec, C. Fernandez, J.-P. Amoureux, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3741 (1997).
- [15] C. Adenis, V. Langer and O. Lindqvist, *Acta Crystallogr. C* **45**, 941 (1989).
- [16] S. S. Kabalkina, L. F. Vereshchagin and B. M. Shulenin, *J. Exptl. Theor. Phys.* **45**, 2073(1963). [*Soviet Phys. JETP* **18**, 1422 (1964)].
- [17] K. Aoki, O. Shimomura and S. Minomura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 551 (1980).
- [18] J. C. Jamieson and D. B. McWhan, *J. Chem. Phys.* **43**,1149 (1965).
- [19] G. Parthasarathy and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, **37**, 8499 (1988).
- [20] Sheldrick W.S., Wachhold M. *Angew. Chem. (German Edition)* **107**, 490 (1995).
- [21] Sheldrick W.S., Wachhold M. *Chem. Comm.* **5**, 607 (1996).
- [22] Boettcher P., Getzschmann J., Keller R. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **619**, 476 (1993).
- [23] Schewe I., Boettcher P. *Zeitschrift fuer Naturforschung* **45**, 417 (1990).
- [24] Getzschmann J., Boettcher P., Kaluza W. *Zeitschrift fuer Kristallographie* **211**, 90 (1996).
- [25] Sheldrick W.S., Schaaf B. *Zeitschrift fuer Naturforschung* **49**, 993 (1994).
- [26] Eisenmann B., Schaefer H. *Angew. Chem. (German Edition)* **90**, 731 (1978).
- [27] Boettcher P., Keller R. *Journal of the Less-Common Metals* **109**, 311(1985).
- [28] Valentine, D.Y.;Cavin, O.B.;Yakel, H.L.jr. *Acta Crystallographica B* **33**, 1389 (1977).
- [29] Boettcher, P., Keller, R. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **542**, 144 (1986).
- [30] E. Zintl, H. Kaiser. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **211**, 113 (1933).
- [31] W. Klemm, E. Busmann. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **319**, 297 (1963).
- [32] D. Schiferl, D.T. Cromer, R.R. Ryan, A.C. Larson, R. le Sar, R.L. Mills, *Acta Crystallographica C* **39**, 1151 (1983).
- [33] Baldinozzi G., Bézar J.-F., Calvarin G. *J. Phys. : Condens. Matter* **9**, 9731 (1997).

-
- [34] Schiferl D., Cromer D.T., Ryan R.R., Larson A.C., le Sar R., Mills R.L. *Acta Cryst. C* **39**, 1151(1983).
- [35] C. Soulard, X. Rocquefelte, M. Evain, S. Jobic, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Science*, **soumis** (2004).
- [36] Gronvold F., Rost, E. *Acta Cryst.* **10**, 329 (1957).
- [37] Kresse G., Furthmüller J., *Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)*, Universität Wien, Austria, Institut für Materialphysik. See also: [Hhttp://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/H](http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/H). ;Kresse G., Furthmüller, J., *Comput. Sci.* **6**, 15 (1996). ; Kresse G., Furthmüller, J., *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [38] Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1991).
- [39] Perdew J. P., Wang, Y., *Phys. Rev B* **33**, 8800 (1996).
- [40] Monkhorst H.J. , Pack J.D., *Phys. Rev B* **13**, 5188 (1976).
- [41] Singh D.J., « Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method », Kluwer Academic, 1994.
- [42] Putz H., Schoen J. C., Jansen M., *J. Appl. Cryst.* **32**, 864 (1999).
- [43] R.D. Shannon, *Acta. Cryst.* **A32**, 751 (1976).
- [44] M.-H. Whangbo, H.-J. Koo, *Solid State Science* **4**, 335 (2002).
- [45] En collaboration avec V. Grigorova.
- [46] B.E. Brown, *Acta Cryst.*, **20**, 268 (1966).

CONCLUSION

Dans notre travail de thèse, nous nous sommes attachés à expliquer les anomalies structurales de certains dichalcogénures de métaux de transition. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux familles PtQ_2 ($\text{Q} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ et Te) et PdQ_2 ($\text{Q} = \text{Se}$ et Te). Ces structures originales répertoriées et a priori bien connues n'avaient jamais été remises en cause du point de vue de l'équilibre des charges et de leur structure électronique. De nombreuses questions sur l'origine de leurs caractéristiques cristallographiques restaient donc en suspens. Pour explorer ces matériaux, nous avons couplé des techniques expérimentales à des méthodes calculatoires. Des expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sous haute pression. Elles ont permis d'évaluer les compétitions oxydo-réductrices entre les bandes anionique et cationique des matériaux et de fournir les paramètres d'entrée pour les calculs ab initio. Ces derniers ont eu un double intérêt : (i) ils ont été utilisés pour caractériser les structures électroniques de structures parfaitement définies expérimentalement et (ii) ils nous ont permis d'obtenir des données, même approximatives, là où les expériences ne le pouvaient pas. Grâce à ces calculs, nous avons pu discuter de l'occupation des orbitales et de la covalence des liaisons.

Les outils théoriques ont, dans un premier temps, permis l'étude des composés PtQ_2 à pression ambiante. Dans cette famille, toutes les phases dérivent du type CdI_2 polymère où les distances inter-chalcogène au travers de la lacune de van der Waals sont courtes. Elles sont caractérisées par un rapport c/a faible. Pour expliquer cette originalité, les calculs de structures de bandes et les interactions entre orbitales atomiques ont mis en évidence à la fois un transfert de charges et des répulsions entre orbitales, de différente ampleur selon la nature de Q . Dans les deux cas, la conséquence est la même : le paramètre c diminue et/ ou le paramètre a augmente, d'où une valeur relativement faible du rapport c/a . Le cas de PtO_2 a ensuite été examiné plus en détail en raison de son extrême originalité : il s'agit du seul oxyde binaire lamellaire stable. Les interactions orbitalaires ont à nouveau été étudiées et comparées à celles de TiO_2 , dans sa forme rutile. La nature du recouvrement entre orbitales est la même dans les deux cas, seule la configuration électronique change : d^0 et d^6 pour respectivement TiO_2 et PtO_2 . Nous avons montré que c'est le décompte électronique qui gouverne la nature stabilisante ou déstabilisante des interactions orbitalaires. Au-delà de l'explication de l'origine électronique et stérique des préférences structurales sur la famille PtQ_2 , cette étude nous a

également amené à nous interroger sur l'équilibre réel des charges car nous avons remarqué un remplissage partiel des orbitales d(Pt) à pression ambiante lors de nos calculs de structures de bandes.

Pour répondre à cette question, une étude haute pression nous a paru dans un second temps tout à fait appropriée pour explorer l'équilibre des charges des phases PtQ₂ et PdQ₂. En effet, l'étude préalable sur le comportement de IrTe₂ sous pression nous a ouvert un champ d'exploration important et insoupçonné pour les dichalcogénures. Le transfert de charges des orbitales sp(Te) vers les orbitales d(Ir), déjà existant à pression ambiante, est augmenté grâce à l'application de la pression. Les trous créés en haut de la bande anionique se condensent pour former de nouvelles variétés allotropiques. PdTe₂ et PtTe₂ nous paraissent, de prime abord, être de très bons candidats pour des expériences haute pression, au vu de leurs propriétés structurales proches de IrTe₂. Nous avons été surpris de constater l'absence de transition structurale dans ces deux phases. Les données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X ont alors été utilisées pour déterminer leurs propriétés électroniques. Nous avons établi que les combinaisons entre orbitales atomiques étaient très fortes dans PdTe₂ et PtTe₂. On ne peut plus parler de bandes avec un caractère orbitalaire spécifique (anionique ou cationique) et les électrons sont positionnés sur des orbitales à caractère à la fois p(Te) et d(M). L'équilibre des charges dans ces matériaux est alors extrêmement difficile à discuter et la notion un peu simpliste de transfert de charges est à revoir. En effet, la pression ne transfère pas les électrons d'un niveau p vers un niveau d mais redistribue le nuage électronique au sein de niveaux à caractère p et d combinés. Le sous-réseau de tellure présente une grande souplesse et peut accepter de fortes modifications sous pression, comme en témoigne PdTe₂ où des feuilletts de type arsenic très semblables à ceux du tellure élémentaire apparaissent. Sur la base de cet exemple, d'autres transformations du réseau anionique peuvent être envisagées, et plus particulièrement des transformations vers d'autres variétés allotropiques du tellure élémentaire.

Nous avons élargi notre étude aux séléniures PdSe₂ et IrSe₂ qui présentent a priori une plus grande réactivité que les tellurures. PdSe₂ subit une transition de phase réversible vers le type pyrite. Comme pour les tellurures, il n'y a pas de transfert de charges mais une redistribution électronique, l'équilibre des charges restant Pd²⁺(Se₂)²⁻. L'examen de la répulsion entre orbitales atomiques et entre électrons occupant une même orbitale nous a permis de comprendre pourquoi PdSe₂ cristallisait dans un type structural plutôt que dans l'autre. Lors de ces expériences, nous avons ensuite soumis ce composé à haute température et haute pression pour vérifier si une autre transition de phase n'avait pas lieu. Une très forte

contraction du volume a été observée. L'explication de ce phénomène est encore difficile à appréhender.

Des expériences supplémentaires ont montré que la diminution du volume annonce une nouvelle transition de phase, certainement vers une structure de type CdI_2 . PdSe_2 cristalliserait alors dans trois grands types structuraux : PdS_2 , pyrite et CdI_2 . Il sera très intéressant de déterminer comment passer de l'un à l'autre et quels sont les facteurs stabilisants pour chacun. L'examen de la redistribution du nuage électronique sera aussi à étudier. La famille des séléniures semble d'autant plus prometteuse à analyser sous pression qu'un autre composé, IrSe_2 , subit une transition de phase. La nouvelle variété allotropique doit encore être identifiée. L'étude des tellures et des séléniures reste donc à compléter et de nombreuses autres phases pourront être examinées pour déterminer une loi générale de comportement sous pression. D'autres outils expérimentaux (ESCA ou XANES par exemple) pourront peut-être apporter des réponses supplémentaires pour les discussions sur l'équilibre des charges.