

Equilibres oxydo-réducteurs
dans les MQ_2 ($M = Pt, Pd$; $Q = Se, Te$) -
Influence de la pression sur
la redistribution du nuage électronique

Institut des Matériaux Jean Rouxel ♦ Laboratoire de Chimie des Solides

Jeudi 30 Septembre 2004

1. Intérêt de l'étude haute pression pour les tellurures

potentialités de la haute pression

intérêt de l'étude des tellurures sous pression

choix des matériaux : analogie structurale avec IrTe_2

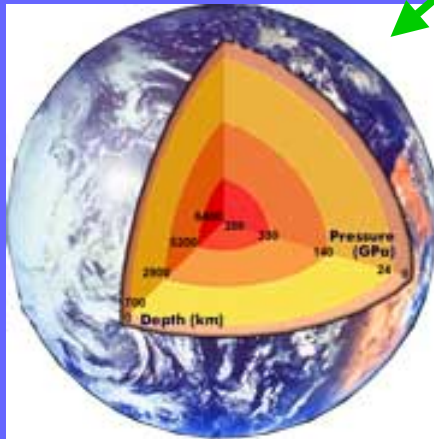
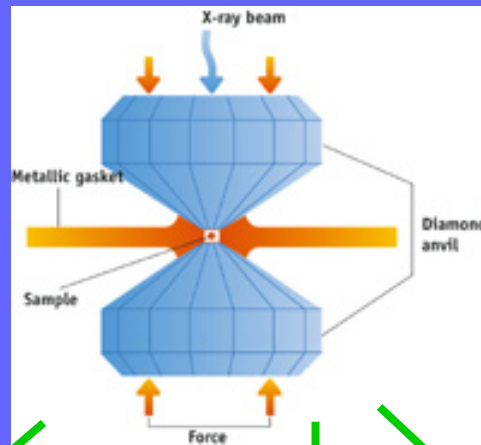
2. Etude expérimentale et théorique de PtTe_2

3. Etude expérimentale et théorique de PdTe_2

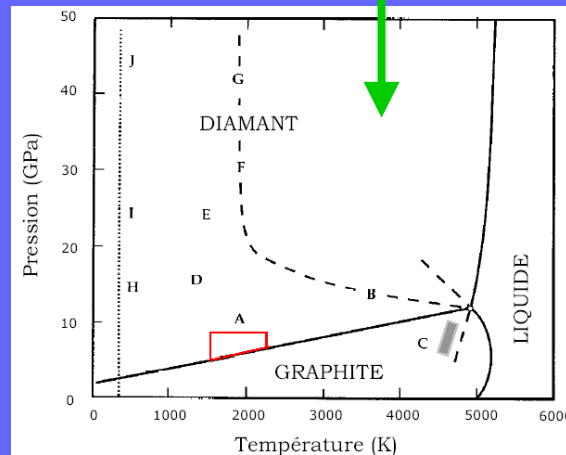
4. Etude expérimentale et théorique de PdSe_2

Pourquoi la haute pression ?

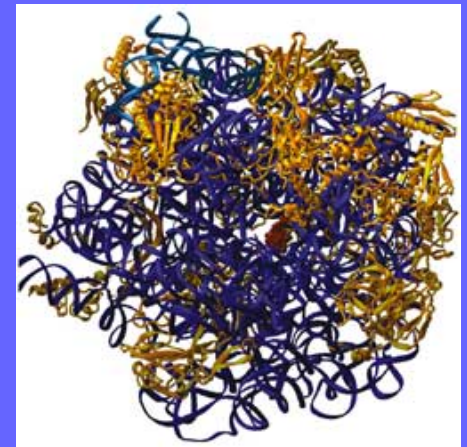
Importantes potentialités de la haute pression :



géologie



transitions de phase

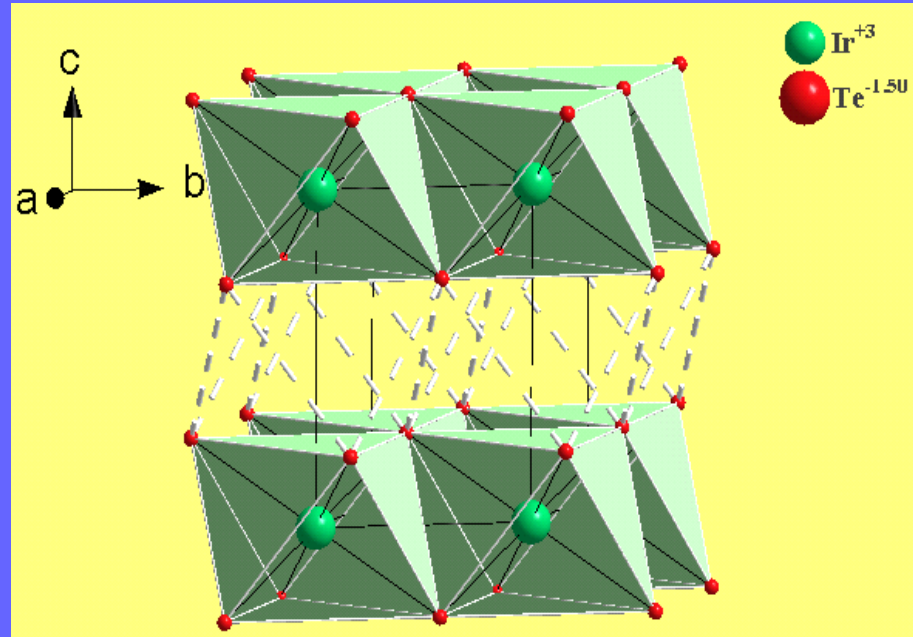
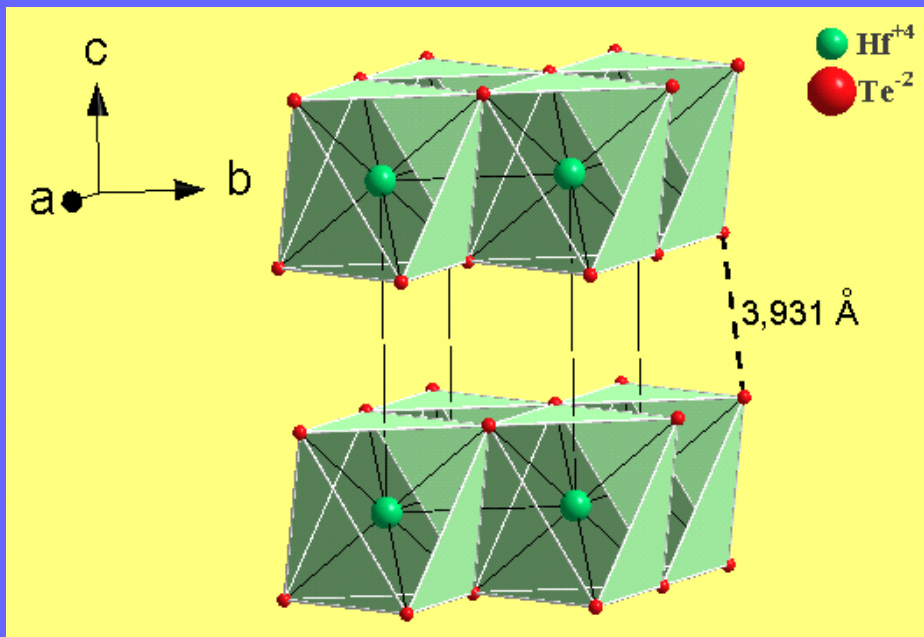


biotechnologies

Intérêt de l'étude haute pression des tellurures : exemple de IrTe_2

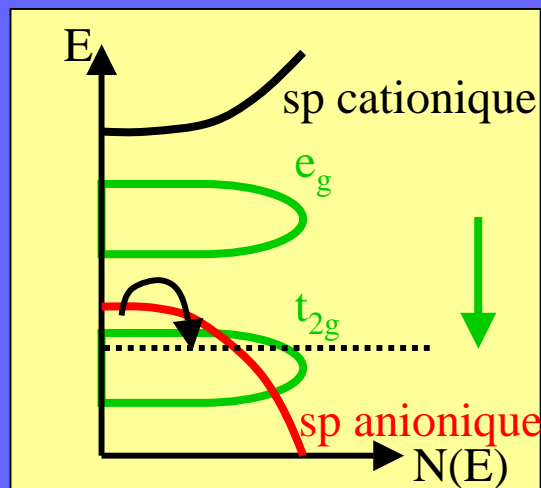
HfTe_2 : structure CdI_2 classique

IrTe_2 : structure CdI_2 polymère



lacune de vdw

$c/a = 1,68$

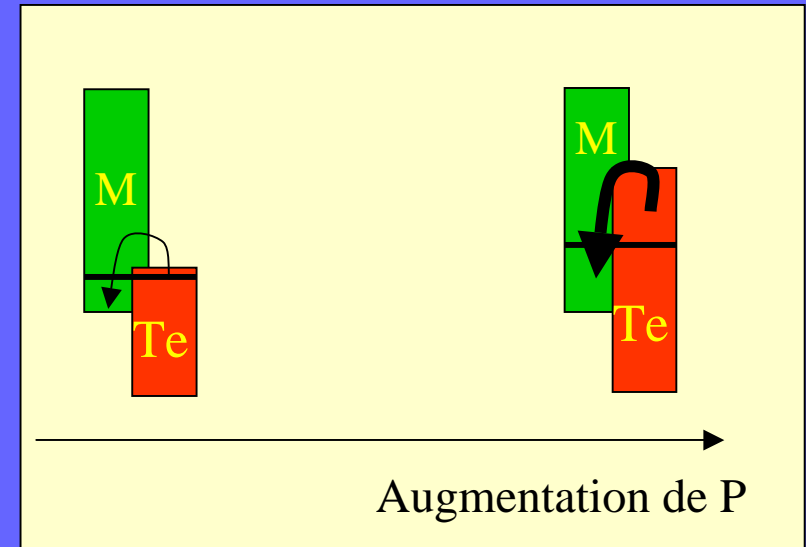
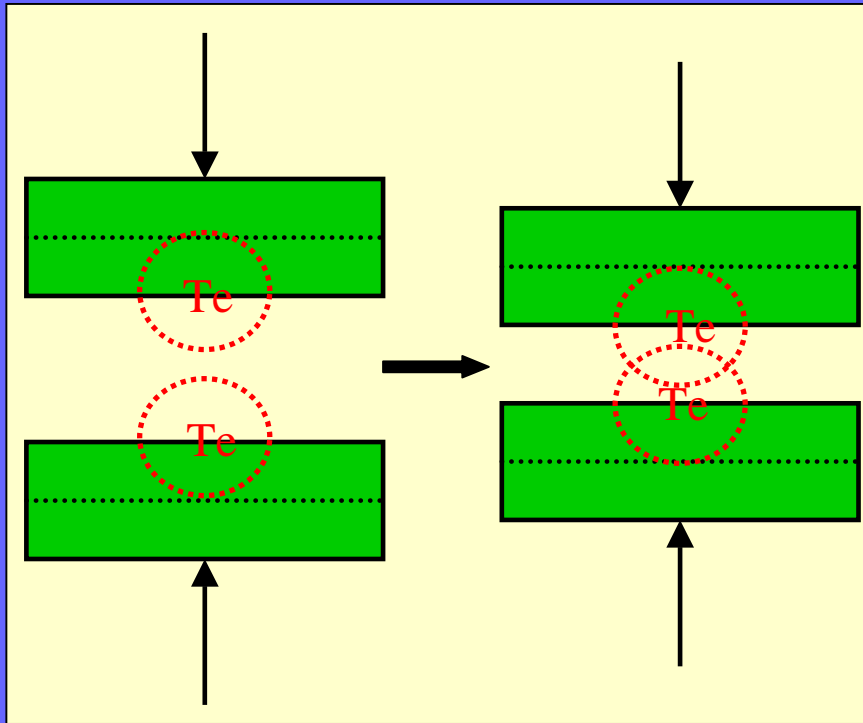


transfert $sp(\text{Te}) \rightarrow d(\text{M})$

$c/a = 1,38$

créations trous

Intérêt de l'étude haute pression des tellurures : MTe_2 - 2D

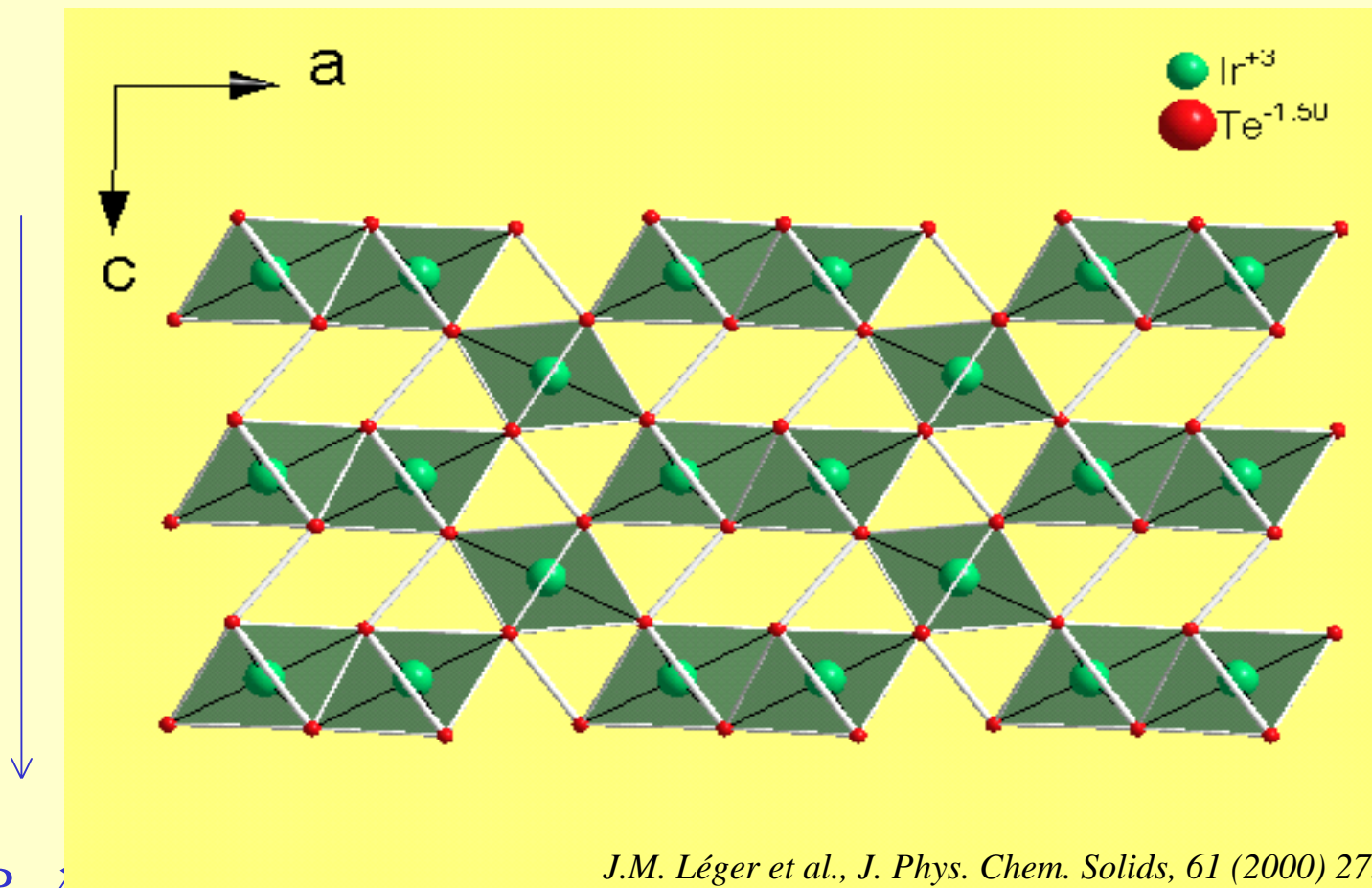


Diminution des distances Te-Te
Effet majoritaire sur les interactions faibles

↓
Déstabilisation des bandes
sp anioniques

→
Recouvrement des bandes sp et d
↑
Transfert électronique
↑
Transition de phase ?

Effet de la pression sur IrTe_2 : nouvelles variétés allotropiques



ation

S. Jovic et al, Inorg Chem, 39 (2000) 12



Nouvelle variété pour les MTe_2

Développement d'une chimie des trous = variation de la charge de l'anion au lieu du cation par modulation (mécanique) des liaisons Te-Te

→ compréhension des mécanismes rédox accompagnant les transferts et réarrangements structuraux

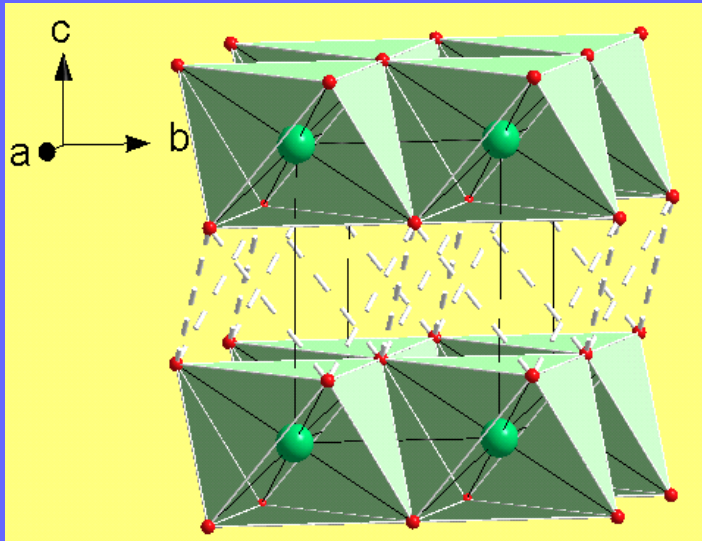
→ stabilisation de nouvelles variétés allotropiques

-
- Comment continuer ce type d'étude?
 - Quels matériaux choisir?
-

Choix des matériaux soumis à haute pression

PtTe₂ et PdTe₂ : structure à pression ambiante voisine de IrTe₂

Structure de type CdI₂ polymère



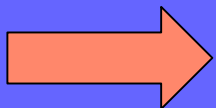
M(0 0 0) et Te(1/3 2/3 z)

	Te-Te (interfeuillelet)	Te-Te (intrafeuillelet)	c/a	$\chi(M)$	V(Å ³)
PdTe ₂	3,333Å	3,441Å	1,27	2,20	72,33
PtTe ₂	3,464Å	3,526Å	1,30	2,28	73,28
IrTe ₂	3,498Å	3,558Å	1,38	2,20	75,47

Furuseth et al, Acta Chem. Scan. 19, 257 (1965).

Groenvold et al., Acta Chem. Scan. 14, 1879 (1960).

Mais systèmes non isoélectroniques



Comportement analogue à IrTe₂ sous haute pression?

1. Intérêt de l'étude haute pression sur les tellures

2. Etude de PtTe₂

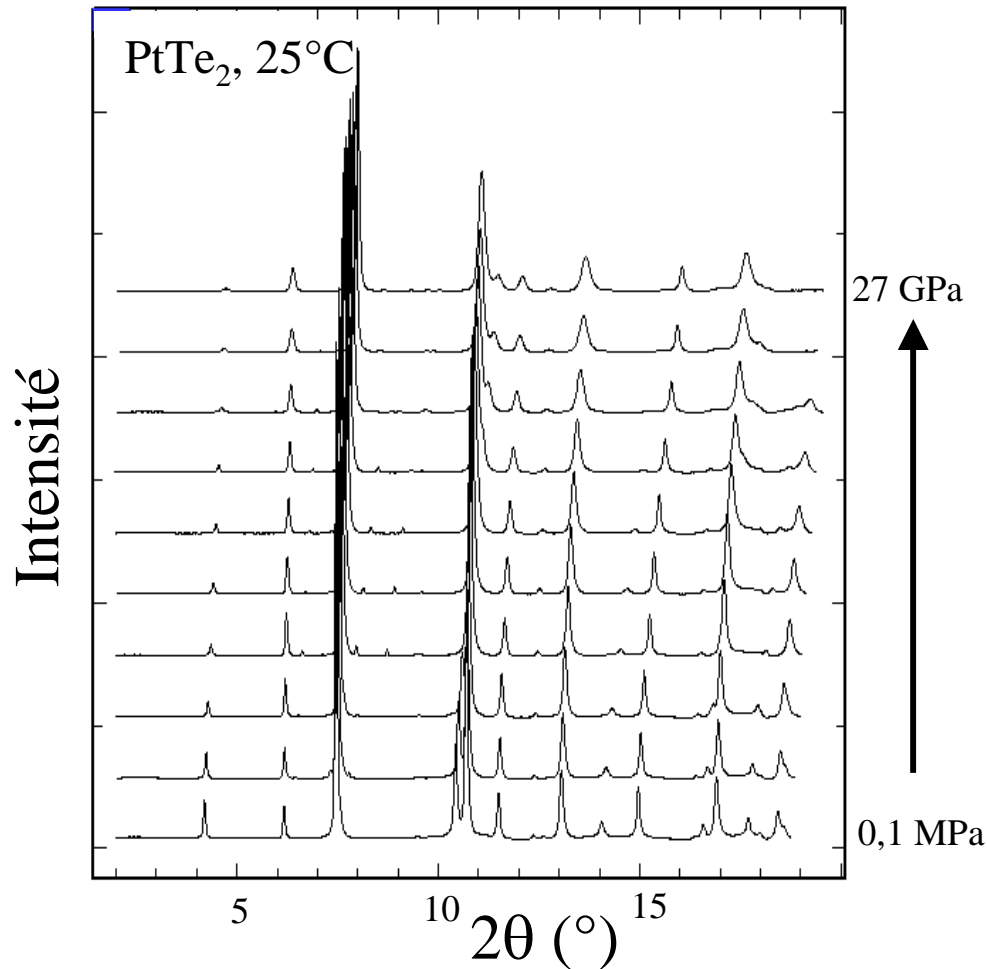
diffraction X sous haute pression : évolution structurale

Etude des structures électroniques : différence par rapport à IrTe₂

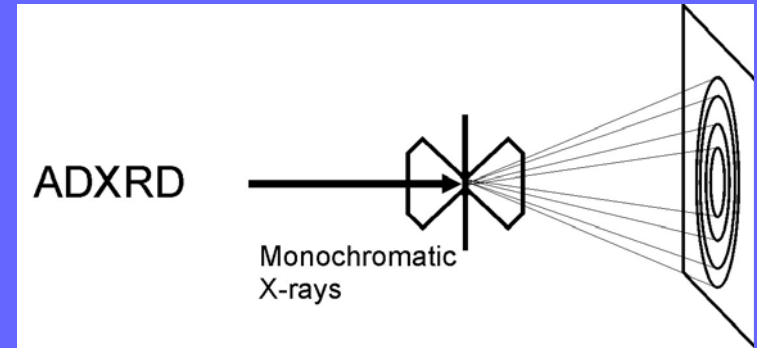
3. Etude expérimentale et théorique de PdTe₂

4. Etude expérimentale et théorique de PdSe₂

PtTe₂ : diffraction X sous pression



Expériences ADX, ID30 (ESRF)

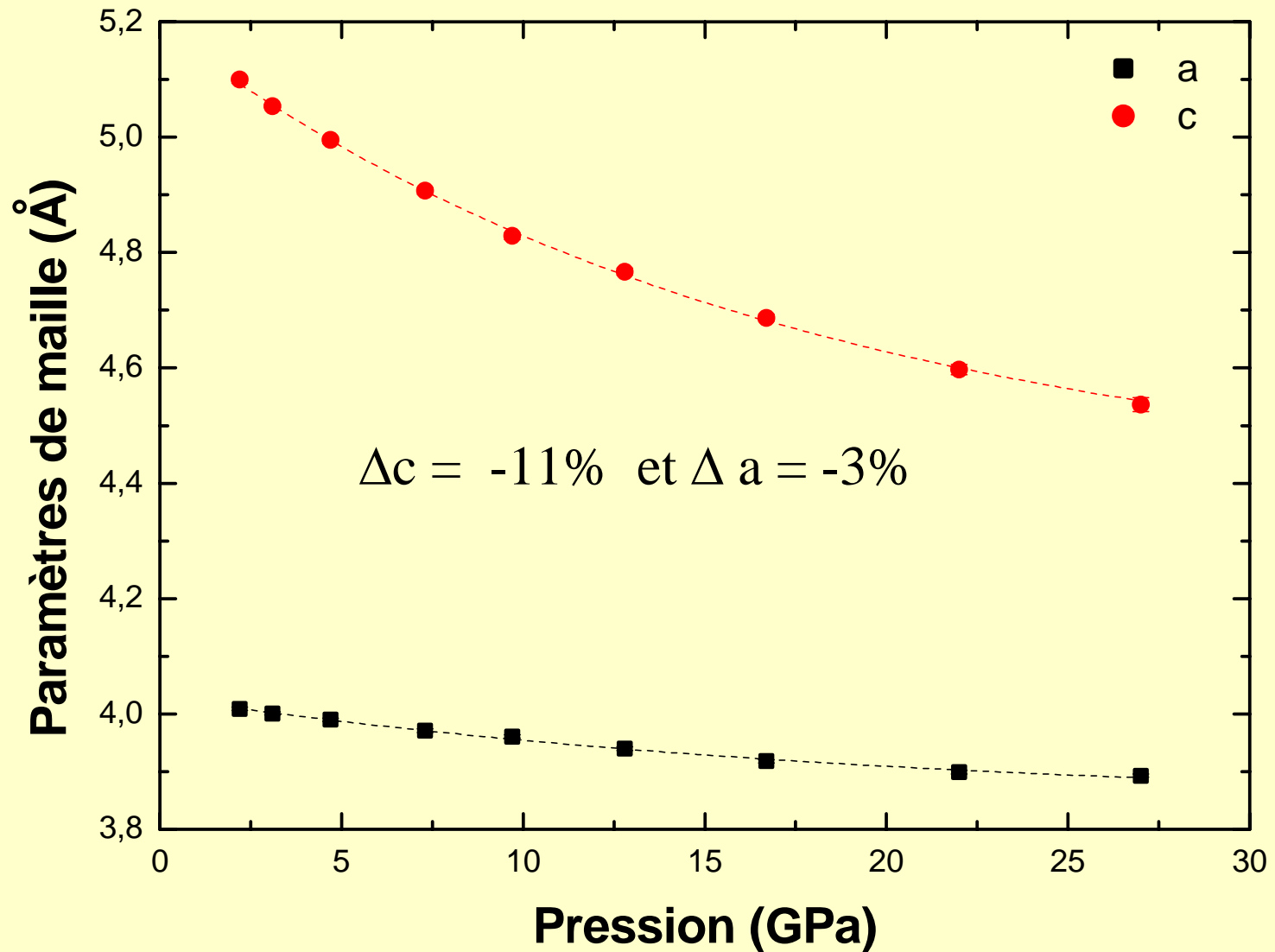


Diffraction in situ

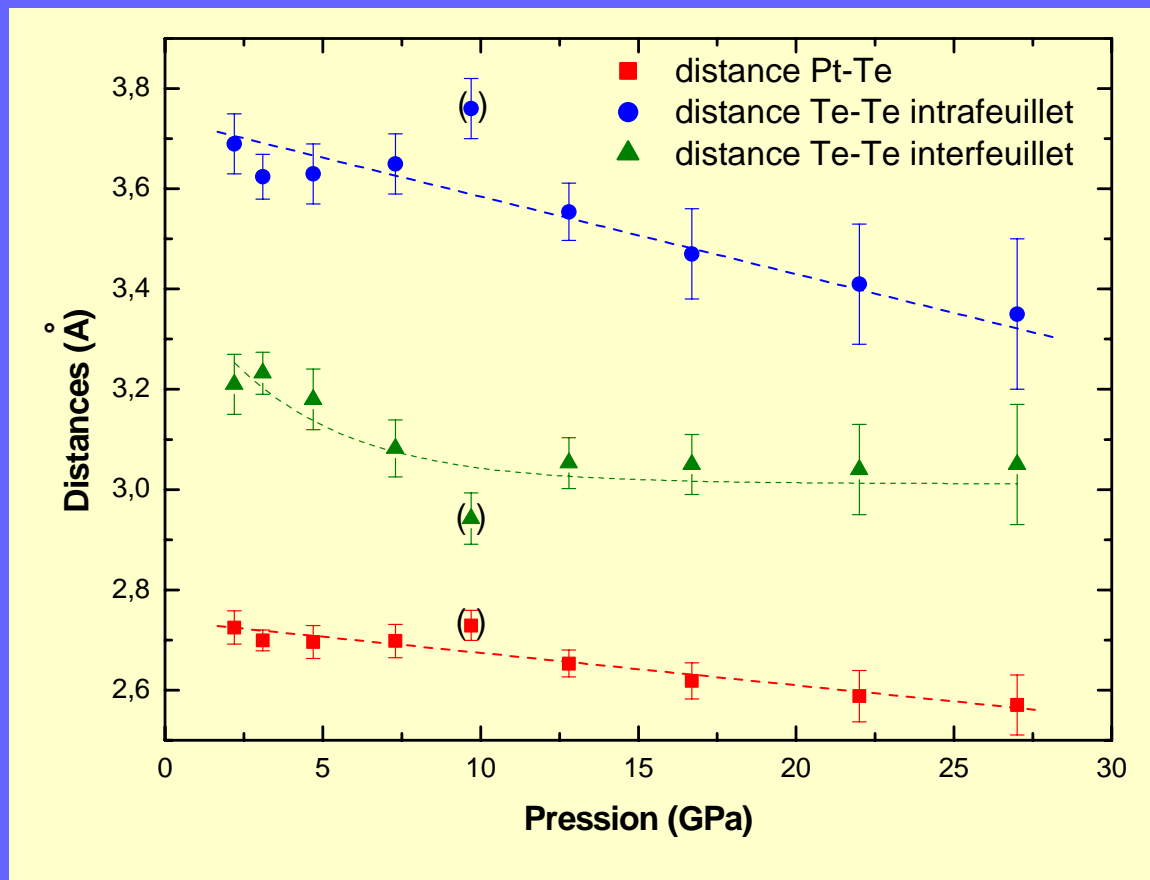
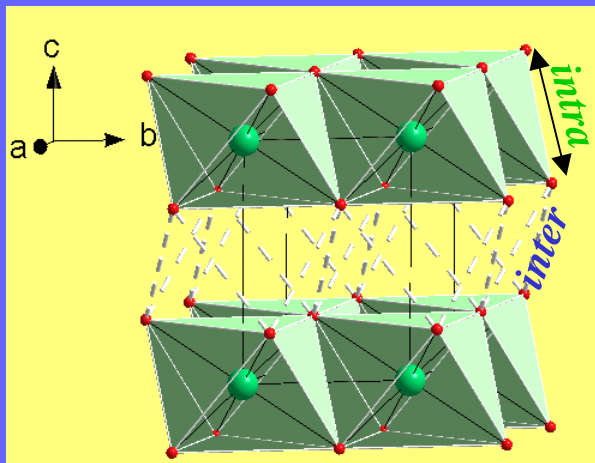
Milieu transmetteur de pression: N₂

➡ Pas de transition de phase à T ambiante ?

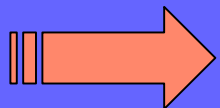
PtTe₂ : résultats des affinements Rietveld



PtTe₂ : résultats des affinements Rietveld et évolution structurale



Type CdI₂ polymère conservé pendant compression

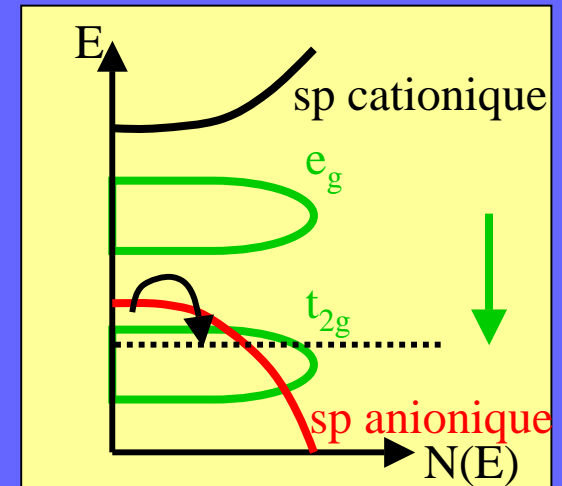


Confirmation de l'absence de transition pour PtTe₂

Origine de l'absence de transition dans PtTe_2 ?

IrTe_2 = transfert électronique $\text{sp}(\text{Te}) \rightarrow \text{d}(\text{M})$

Concentration-seuil en trous atteinte



PtTe_2 = absence ou insuffisance du transfert électronique ?

Evolution de l'équilibre des charges sous pression

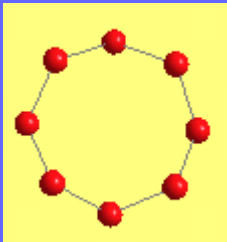
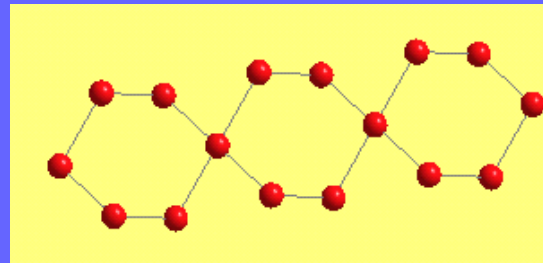
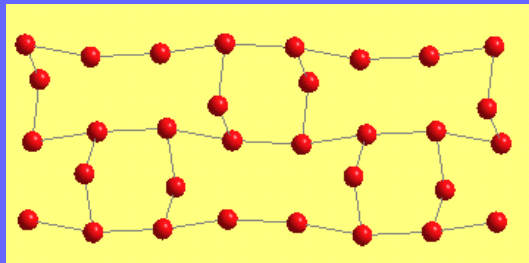
PtTe₂ : Equilibre des charges et Nombre d'oxydation ajusté (NOA)

Qu'est-ce qu'un NO? $A \leftrightarrow B$ avec $\chi_A > \chi_B$, entiers

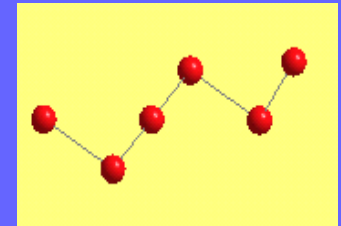
Pourquoi s'y intéresser ?

équilibres rédox \rightarrow transferts électroniques + réarrangements structuraux possibles

Quelles sont ses limites ?



Environnements très différents



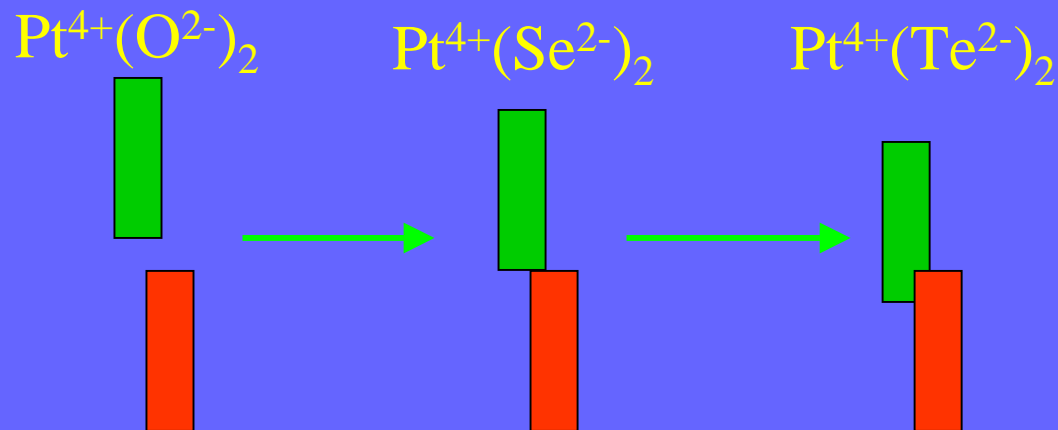
Introduction d'un NO ajusté (NOA) à la covalence, fractionnaire

PtTe₂ : Equilibre des charges et Nombre d'oxydation ajusté (NOA)



Equilibre des charges remis en cause :

- Etude de la famille PtQ₂



- Etude RMN ¹²⁵Te ⇒ -1,5 ⇐

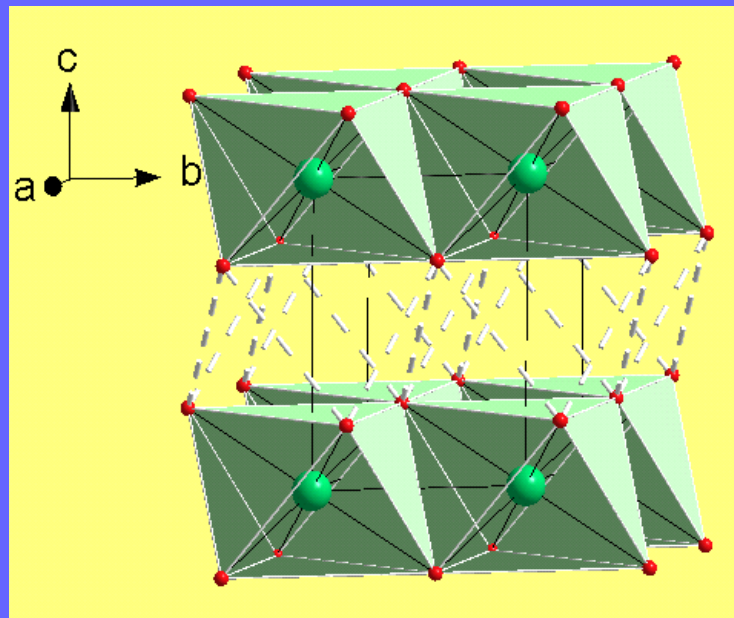
Ir ³⁺	PtTe ₂
2,20	2,3

➔ NO(Pt) = +4 pas de sens chimique ⇒ NOA(Te) = -1,5 ?

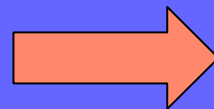
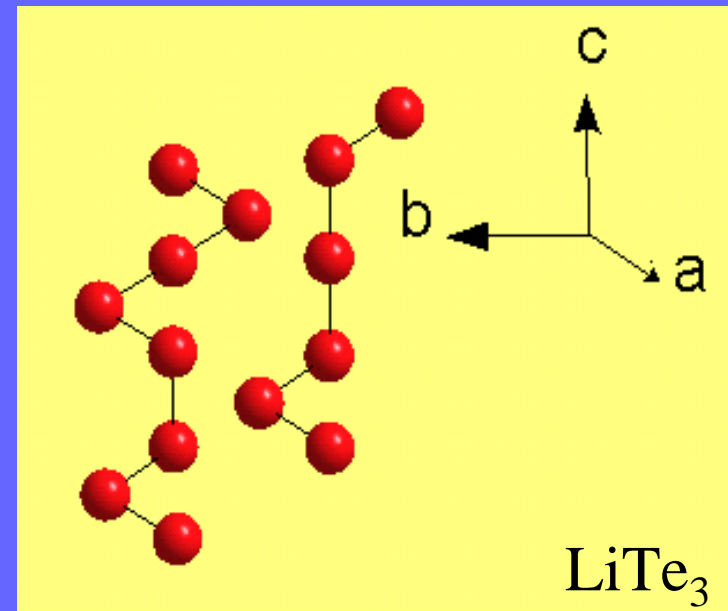
PtTe₂ : nouvel équilibre des charges à pression ambiante

Analyse des distances Te-Te = comparaison entre composés

MTe₂

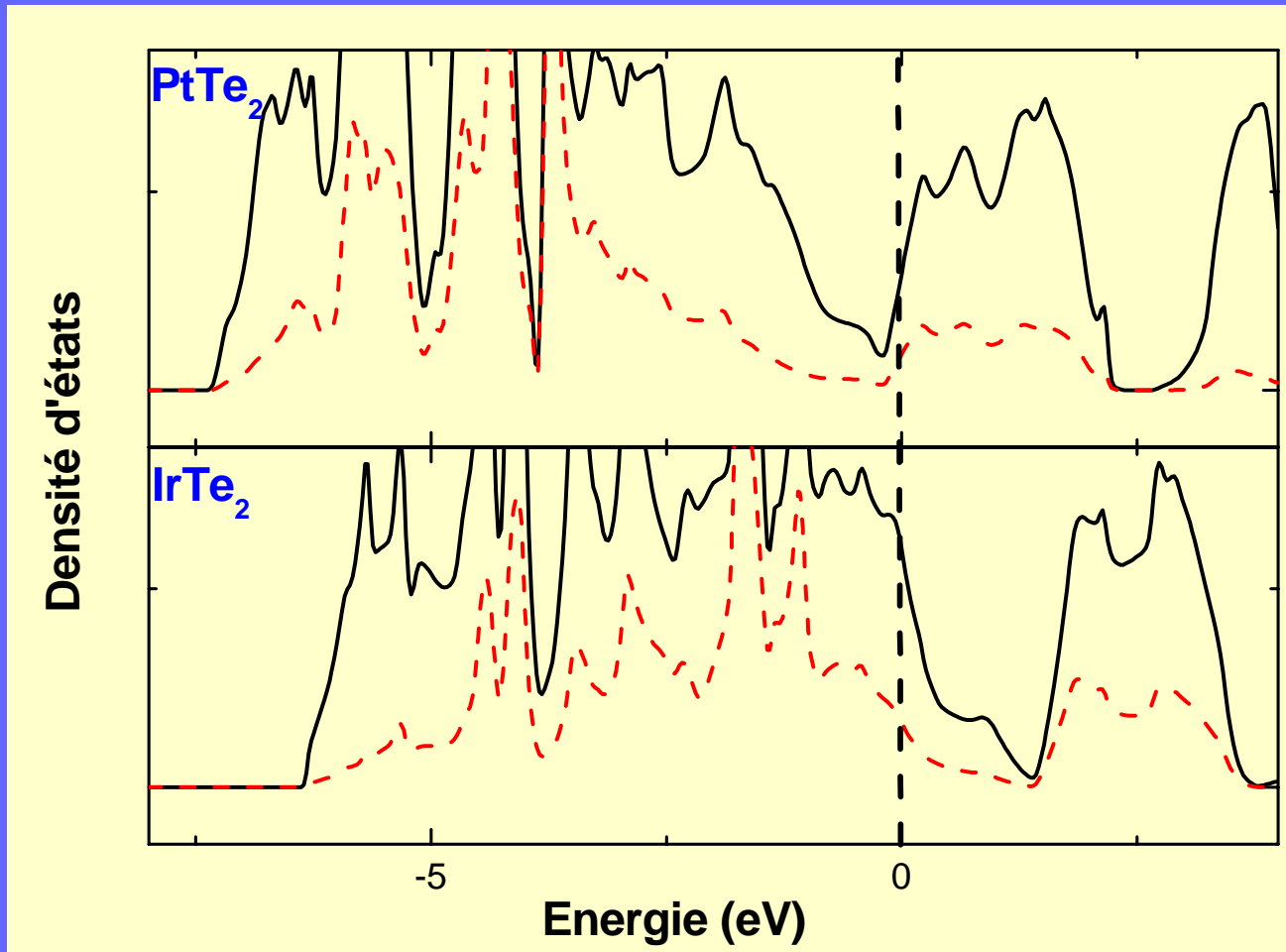


Groupements (Te_n)^{x-}



NOA(Te) \approx -1,5

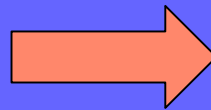
PtTe₂ : nouvel équilibre des charges à pression ambiante



Charges partielles sur d(M) :

$$\text{Pt} = 7,6 e^-$$

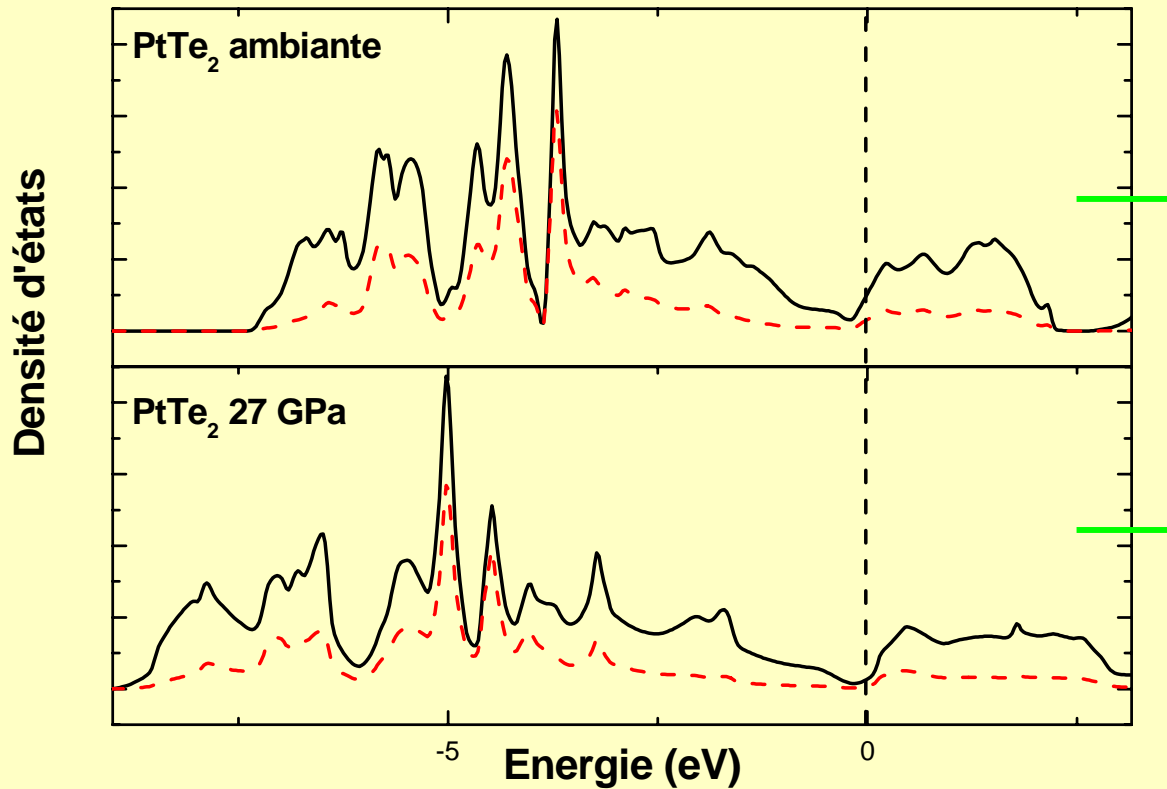
$$\text{Ir} = 6,7 e^-$$



1 e⁻ supplémentaire sur Pt / Ir



PtTe₂ : effet de la pression sur l'équilibre des charges



charges partielles sur d(Pt)

Ambiante : 7,6 e⁻

27 GPa : 7,5 e⁻



Pas de modification de l'équilibre des charges sous pression
= pas de transfert électronique = pas de transition

 Pas de transition ni transfert pour PtTe_2

Qu'en est-il pour PdTe_2 ?

1. Intérêt de l'étude haute pression sur les tellurures:

2. Etude expérimentale et théorique de PtTe_2

3. Etude expérimentale et théorique de PdTe_2

Diffraction X sous haute pression : évolution structurale

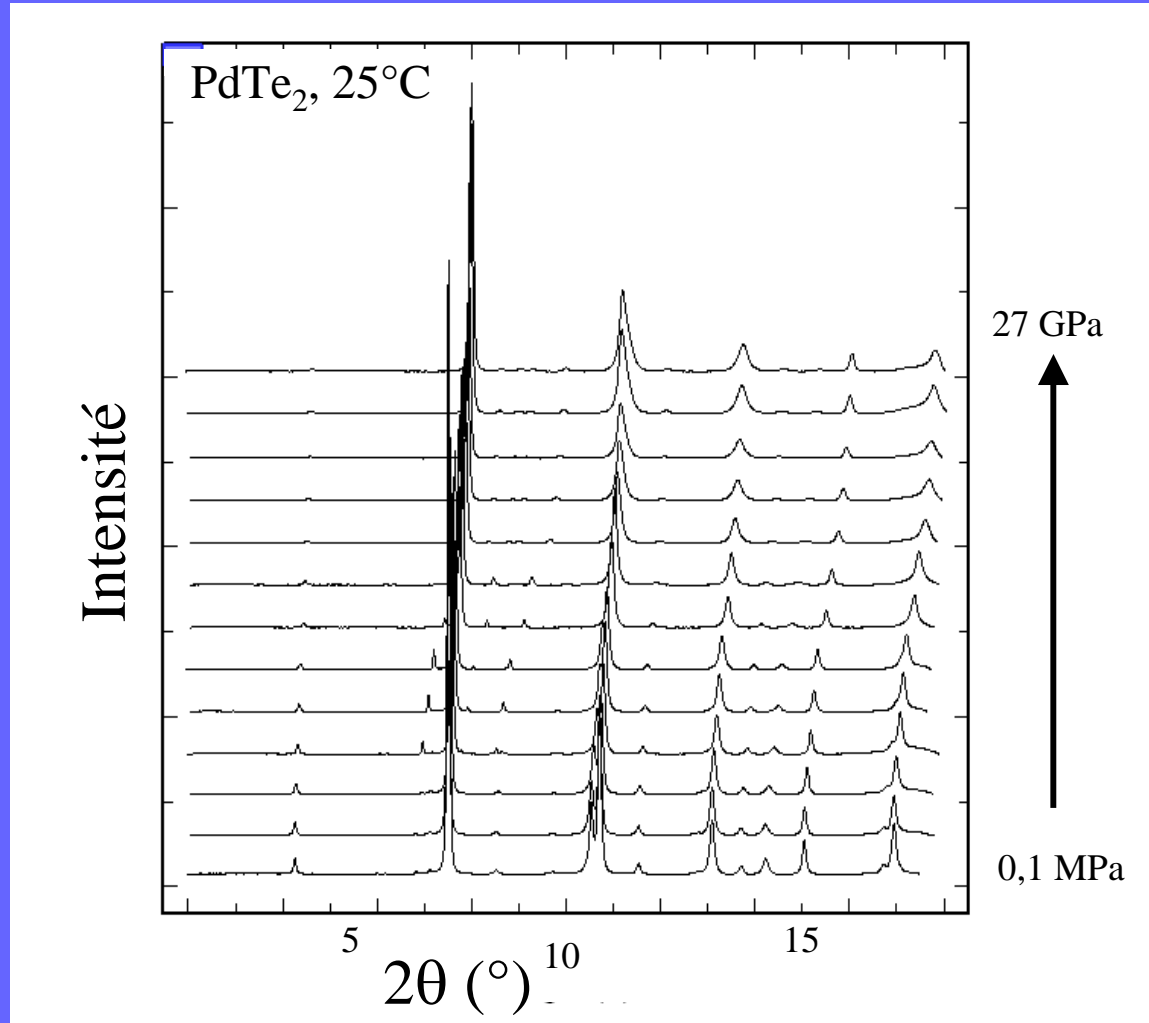
Etude des structures électroniques : différence par rapport à IrTe_2

PdTe_2 : étude du Te élémentaire comme modèle prédictif

Caractérisation thermodynamique

5. Etude expérimentale et théorique de PdSe_2

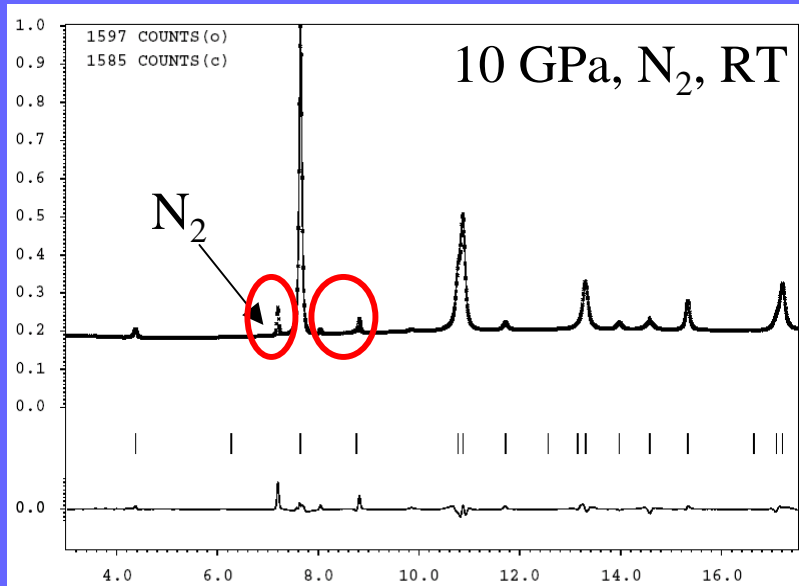
PdTe₂ : diffraction X sous pression



Elargissement et diminution intensité liés à pression

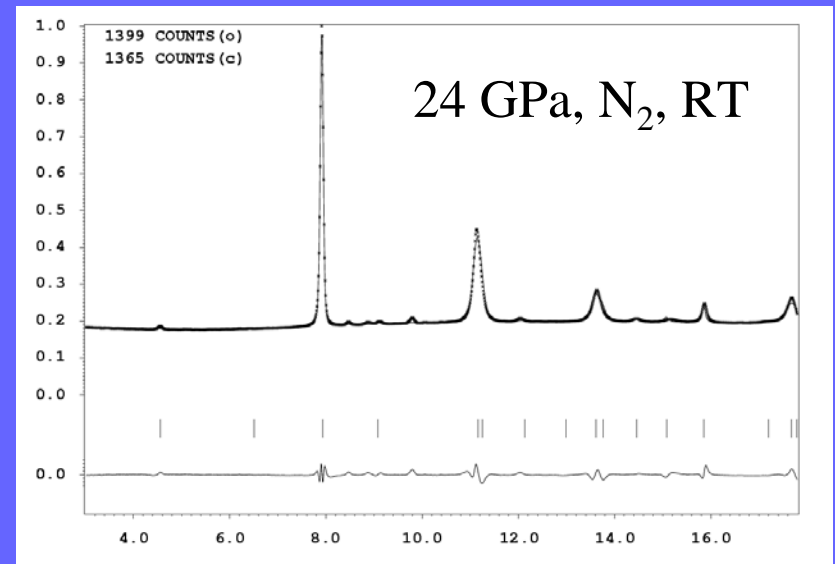
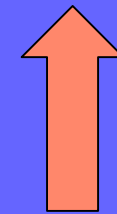
Ni apparition ni disparition de pics

PdTe₂ : résultats des affinements Rietveld



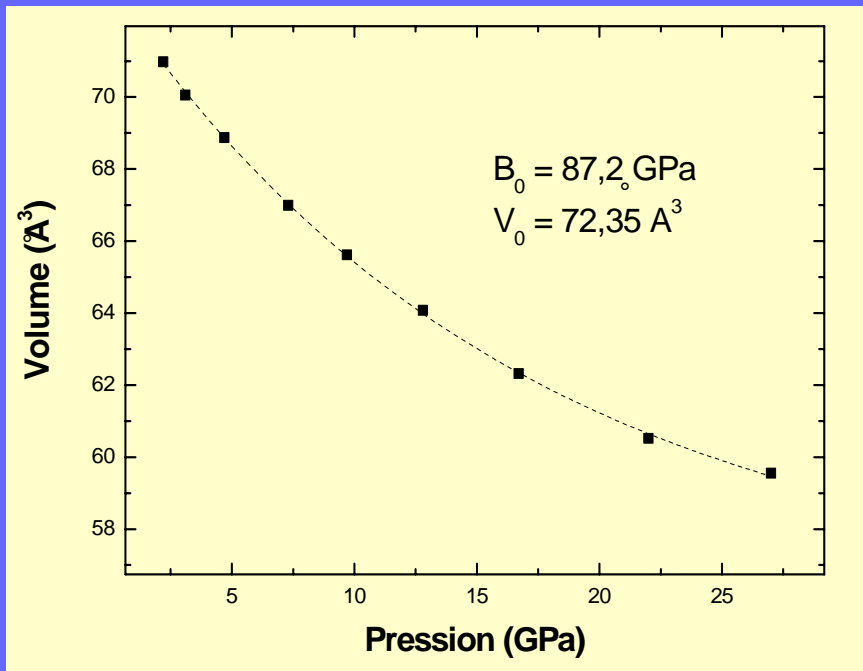
gof = 0,37 R_{wall} = 0,037

→ P-3m1, type CdI₂



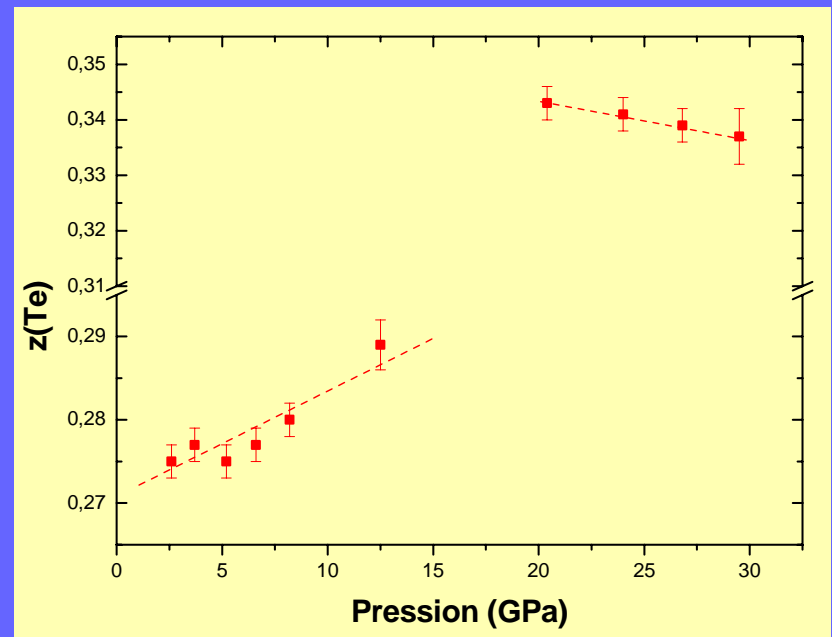
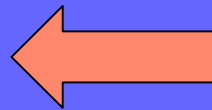
gof = 0,32 R_{wall} = 0,020

Comportement haute pression de PdTe₂

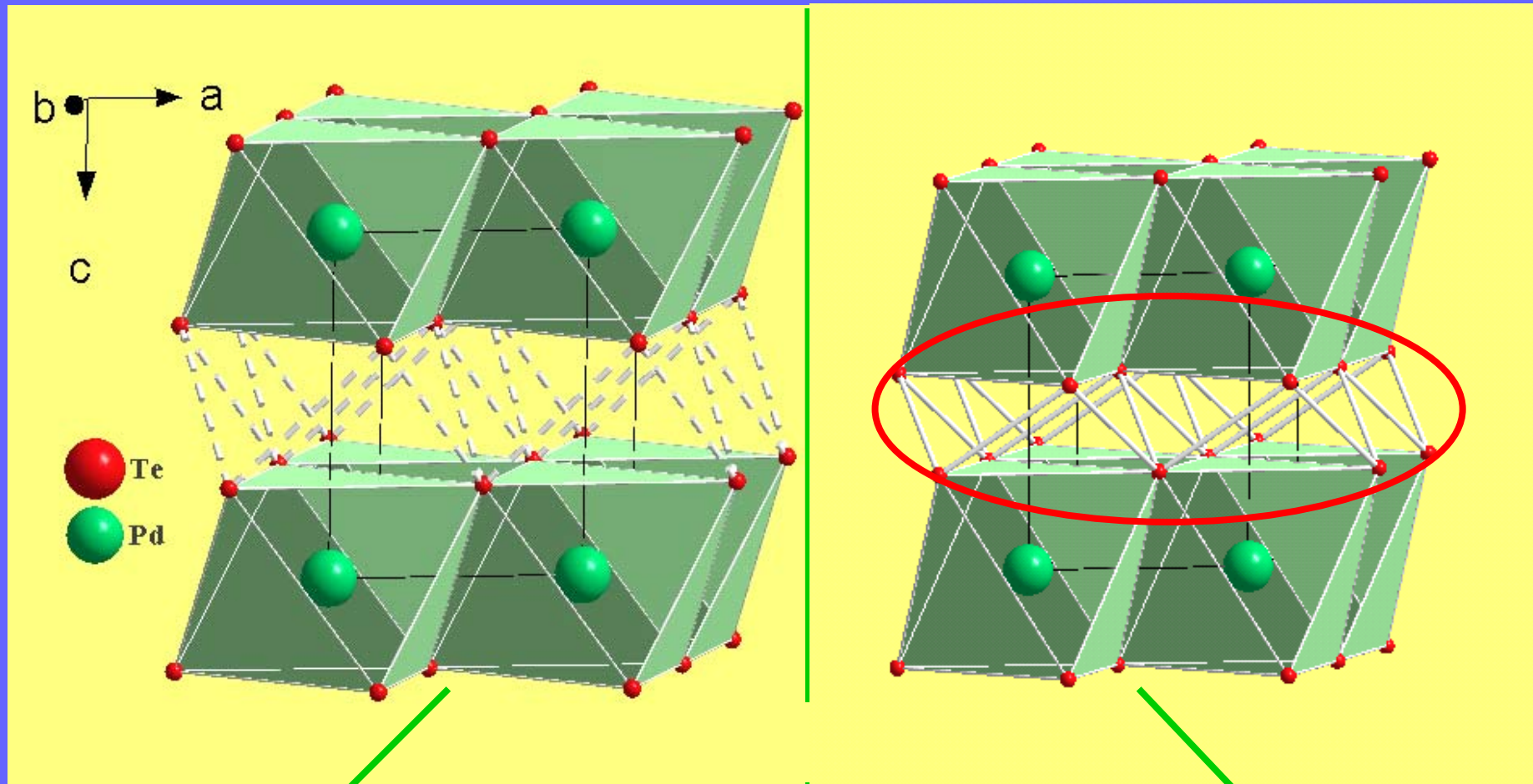


Continuité du volume

Discontinuité de $z(\text{Te})$



PdTe₂ : évolution structurale



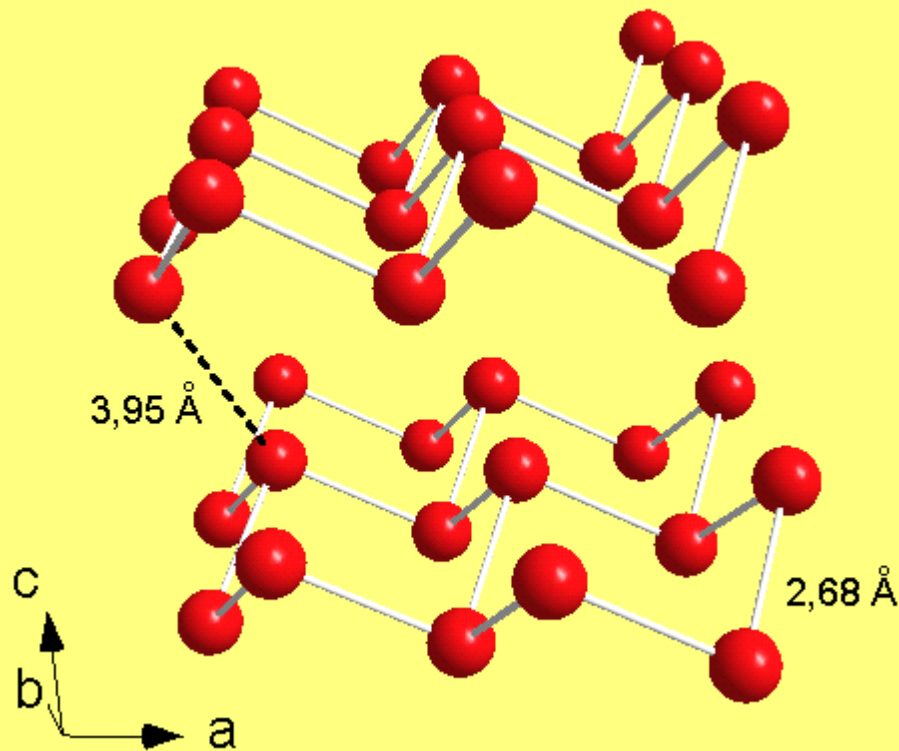
Type CdI₂
polymère

discontinuité
≈ 18 GPa

Type CdI₂
polymère modifié

PdTe₂ : évolution structurale

Sous-réseau $2/\infty$ [Te] en nid d'abeille = même forme que Te-type As

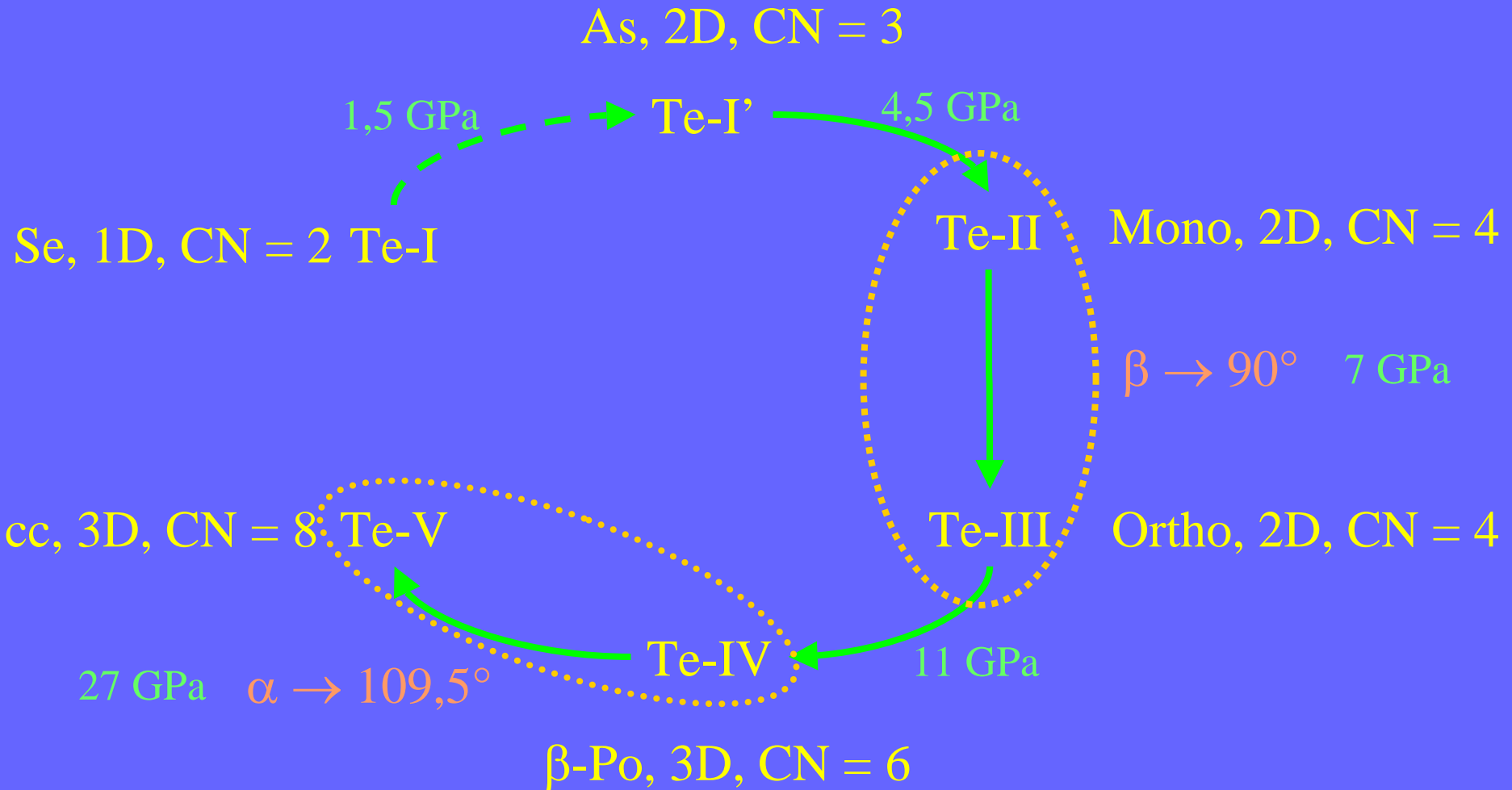


	Te-Te interfeuillelet	Te-Te intrafeuillelet
PdTe ₂ (20 GPa)	2,68 Å	3,95 Å
As (3 GPa)	2,87 Å	3,48 Å

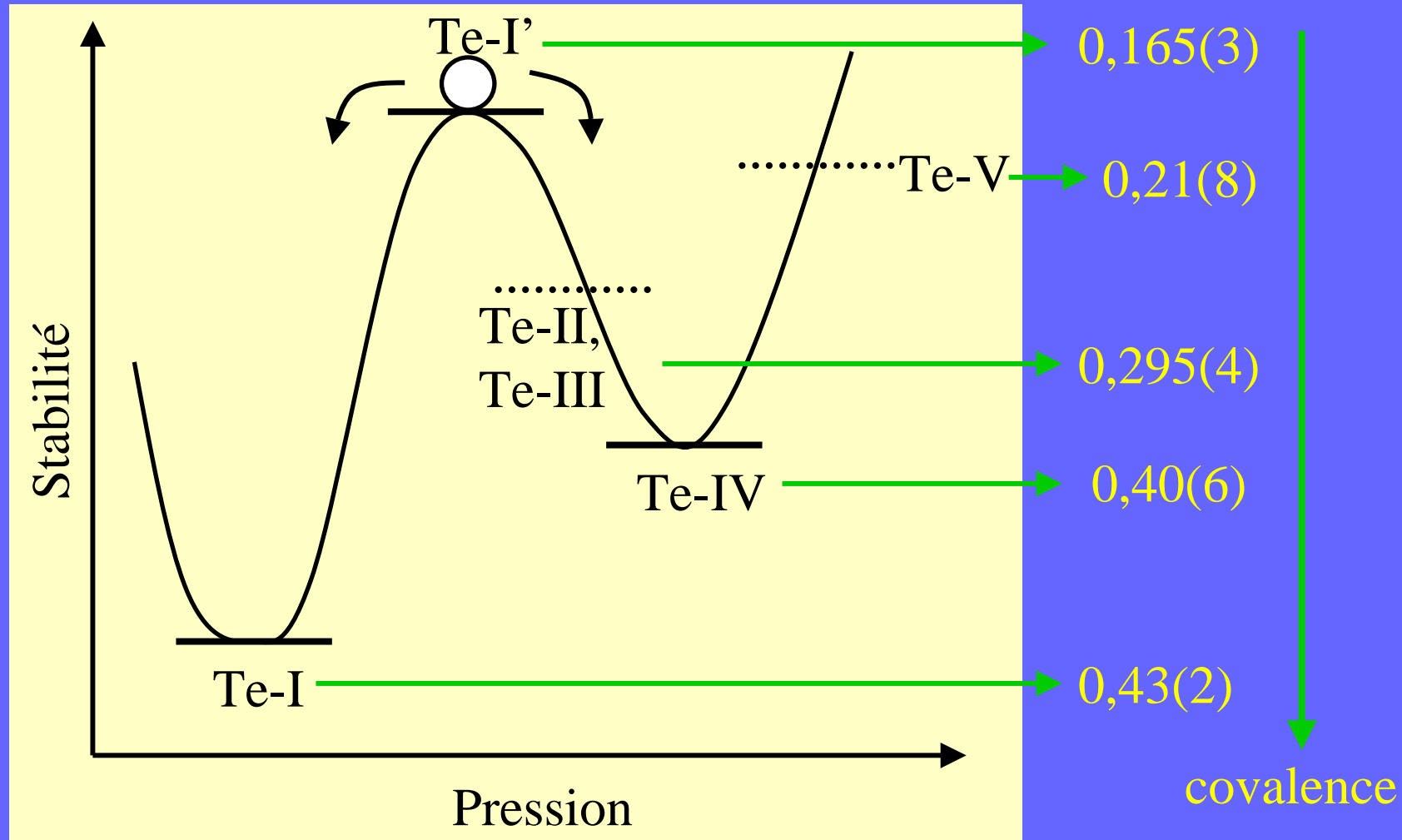
Etude Te élémentaire = modèle prédictif pour PdTe₂ ?

PdTe₂ : étude du tellure élémentaire, modèle prédictif ?

6 variétés allotropiques :



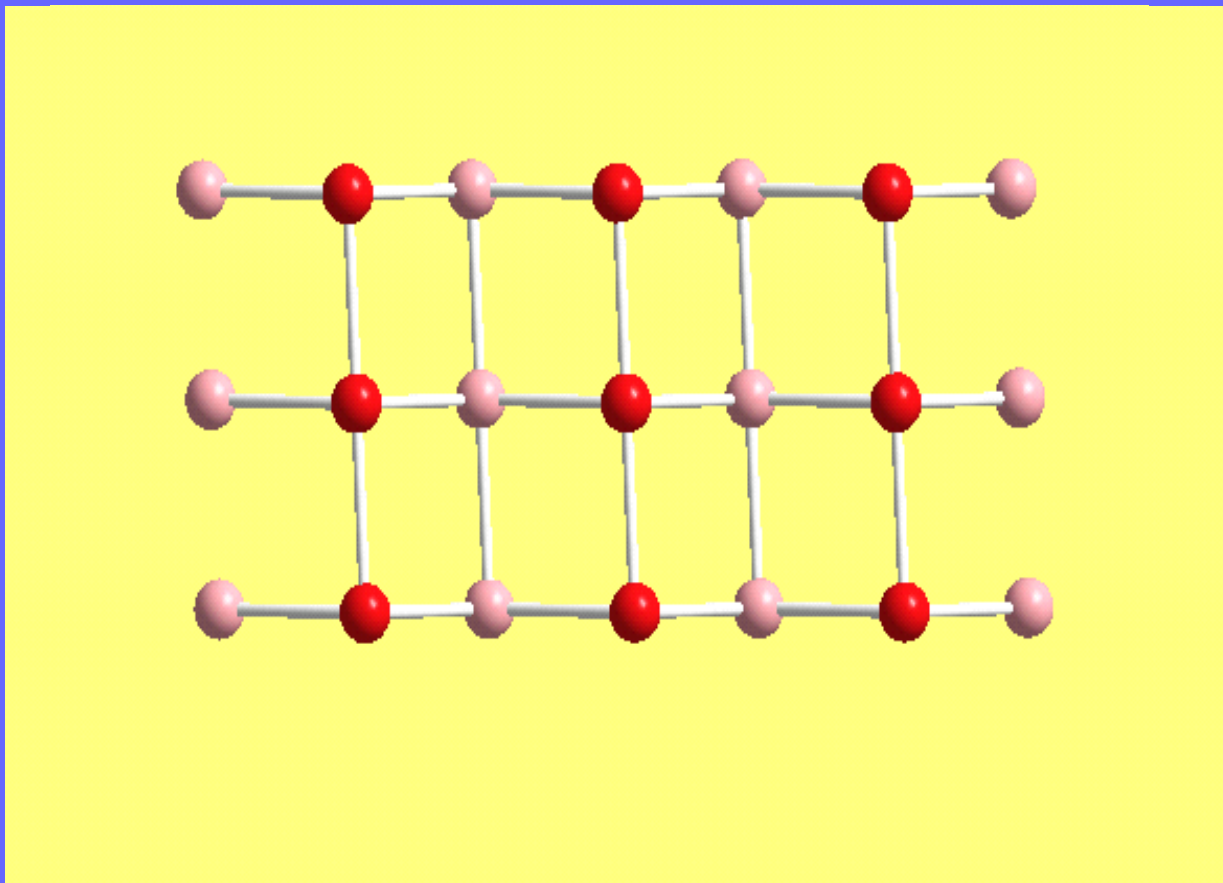
PdTe₂ : étude du tellure élémentaire, modèle prédictif ?



Stabilité relative des polymorphes gouvernée par le caractère covalent

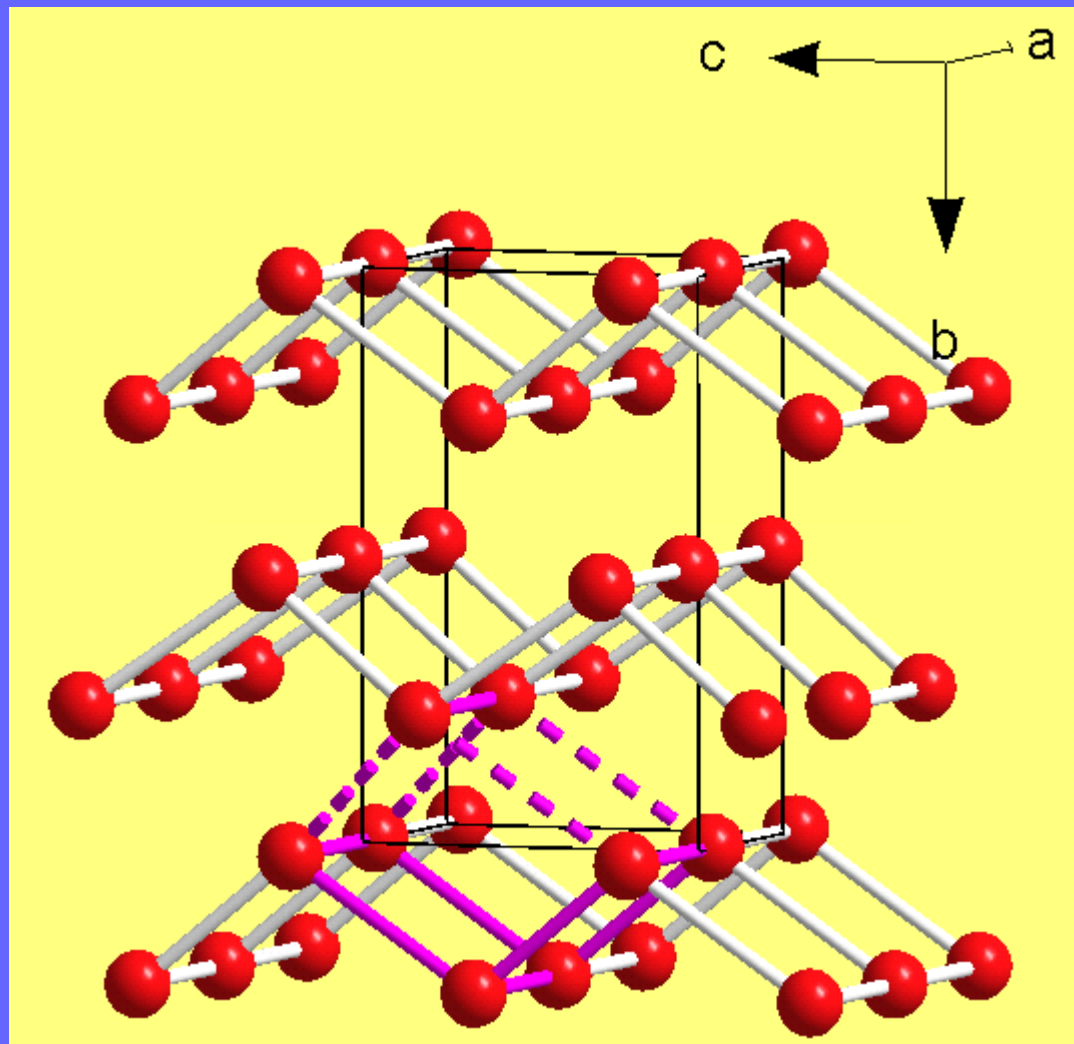
PdTe₂ : étude du tellure élémentaire, modèle prédictif ?

Transition Te-I' (As) → Te-II/III (mono)



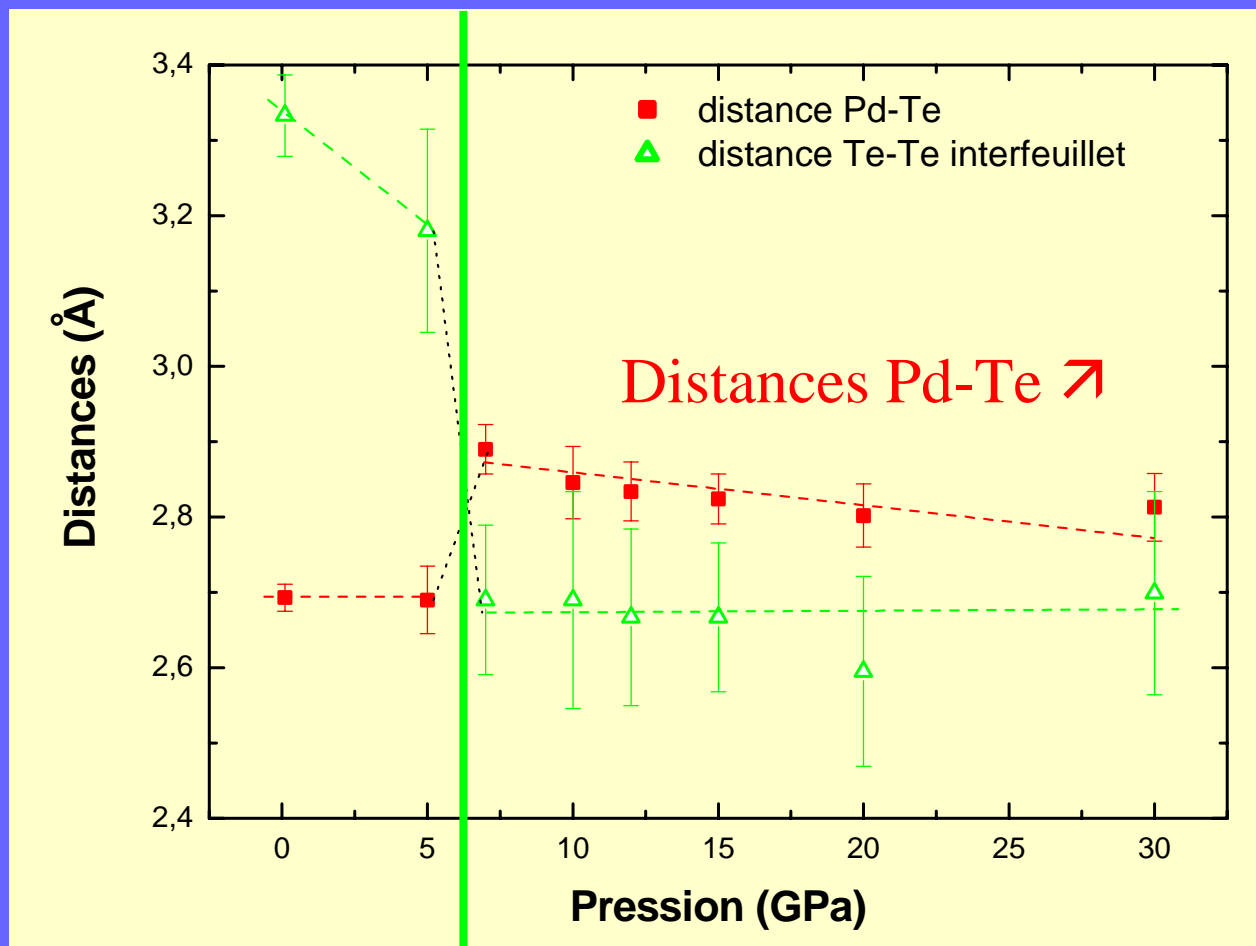
PdTe₂ : étude du tellure élémentaire, modèle prédictif ?

Transition Te-II/III (mono) → Te-IV/V (β-Po)

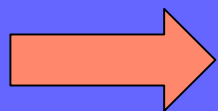


PdTe₂ : expériences haute température

Chauffage résistif 300°C, ID30



Discontinuité nette = transition de phase ?



Pas de transition supplémentaire induite par T

1) PdTe₂ subit-il une transition de phase ?

2) Comment expliquer l'augmentation des distances Pd-Te ?

3) Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre des charges ?

PdTe₂ : transition ou pas?

Discontinuité distances

Discontinuité de $z(\text{Te})$

} transition

≠

Groupe d'espace identique

Continuité du volume

} pas de transition

Thermodynamique



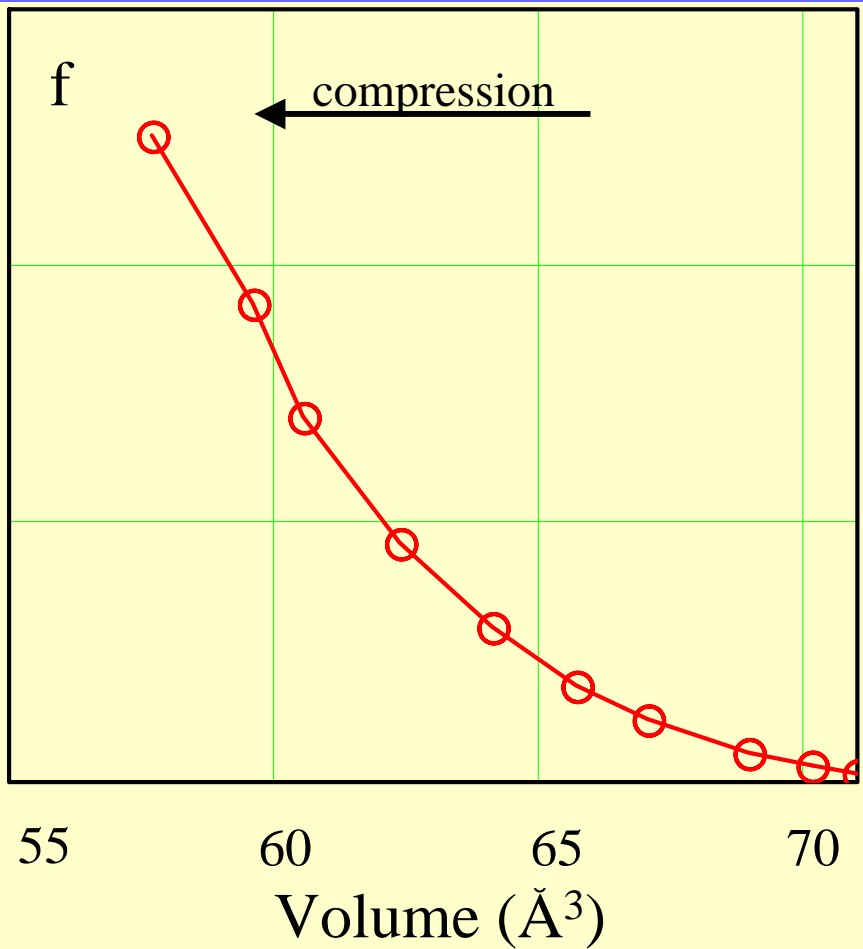
Intégration EoS



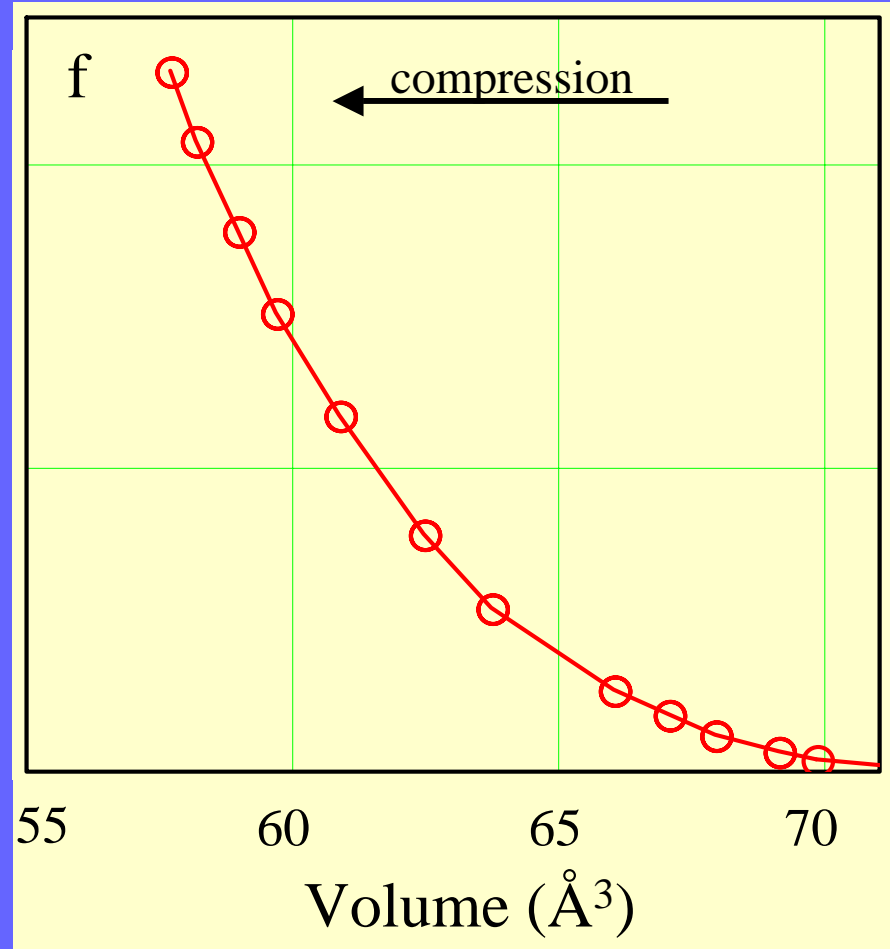
potentiels

PdTe₂ : caractérisation thermodynamique

PtTe₂ : pas de transition = témoin



PdTe₂ : transition ?



Pas de transition (point de vue thermo)

1) PdTe₂ subit-il une transition de phase ?

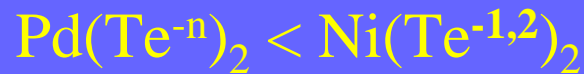
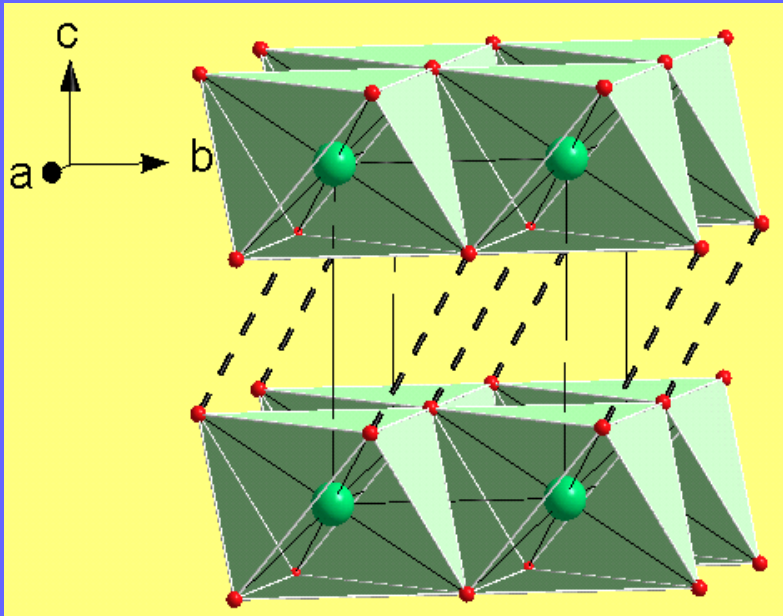
2) Comment expliquer l'augmentation des distances Pd-Te ?

3) Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre des charges ?

PdTe₂ : nouvel équilibre des charges à pression ambiante

Analyse des distances Te-Te

MTe₂



PtTe₂

Pd
2,20

Pt
2,28

Pd²⁺(S₂)²⁻

Pd²⁺(Se₂)²⁻

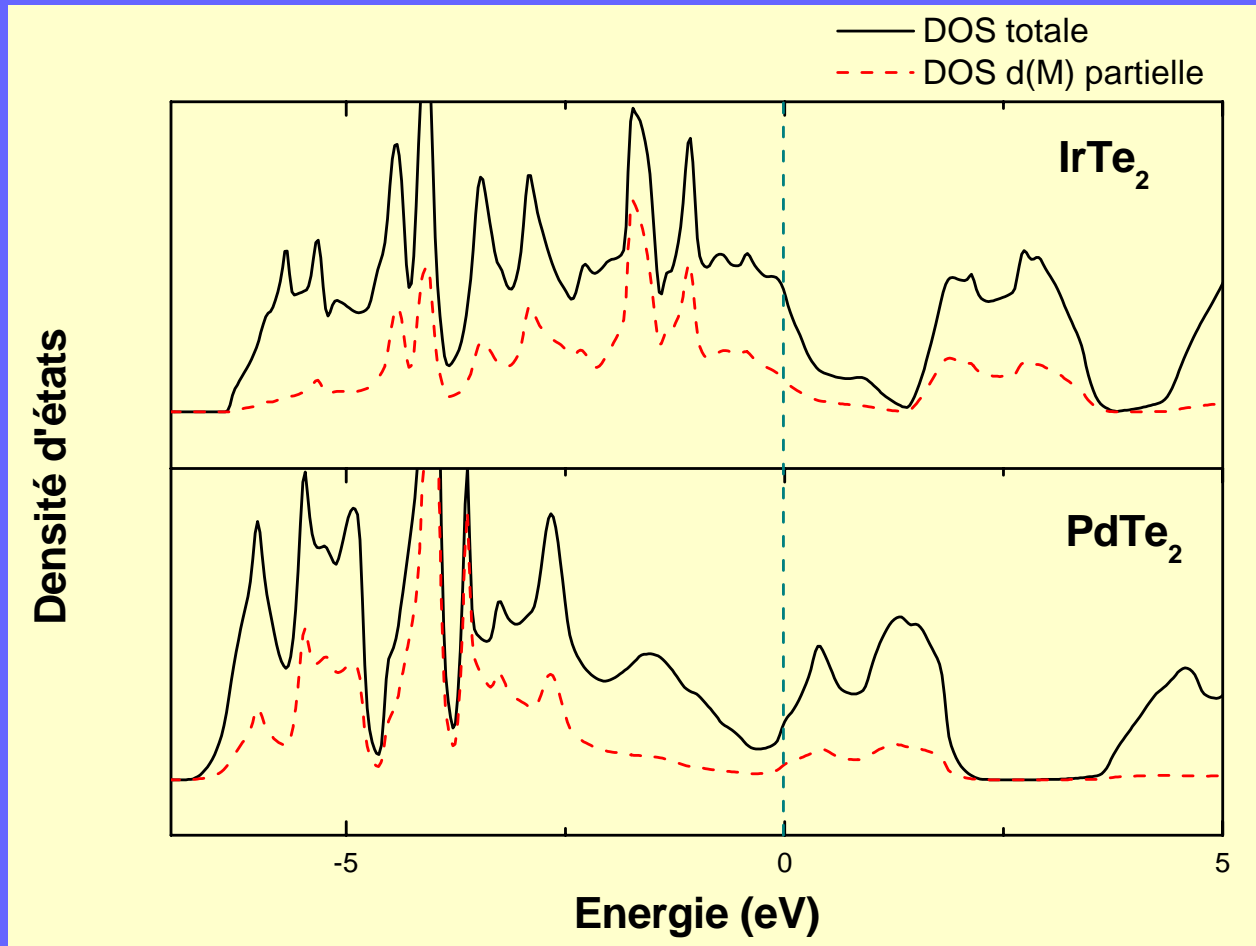
PdTe₂

NO \nearrow ↓

NOA(Te, PdTe₂) < NOA(Te, PtTe₂)

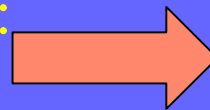
NOA(Te) \approx -1 \Rightarrow Pd²⁺(Te⁻¹)₂

PdTe₂ : nouvel équilibre des charges à pression ambiante



Charges partielles sur d(M) :

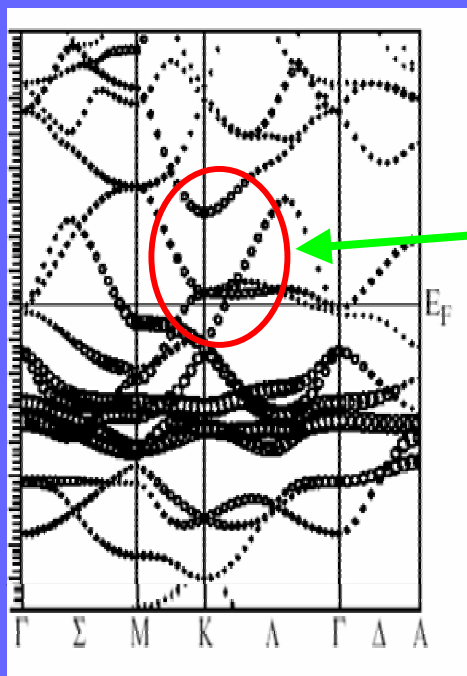
$$\text{Pd} = 8,2 e^- (+0,5/\text{Pt})$$



$$\text{NOA}(\text{Te}) \approx -1, \text{Pd}^{2+}(\text{Te}^{-1})_2$$

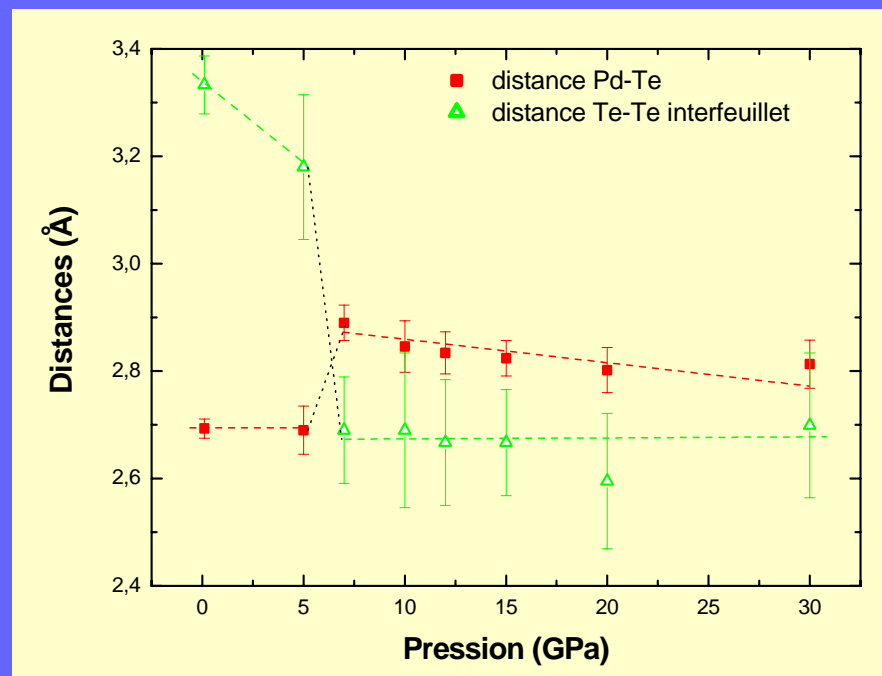
PdTe₂: effet de la pression sur l'équilibre des charges

18 GPa, réseau de type As
 = Pd⁰Te₂⁰ ?



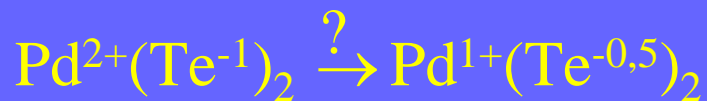
Pas d¹⁰ ?

Evolution des distances :



Pd¹⁺(Te^{-0.5})₂ ou Pd²⁺(Te⁻¹)₂

Distances Pd-Te ↗



**Pression = transfert électronique
ou redistribution du nuage électronique**

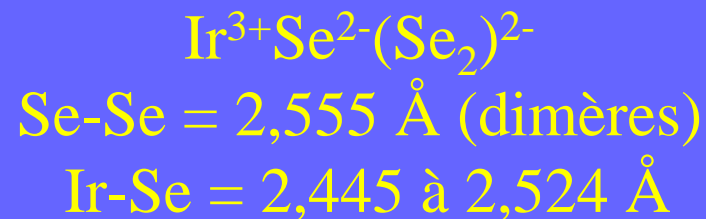
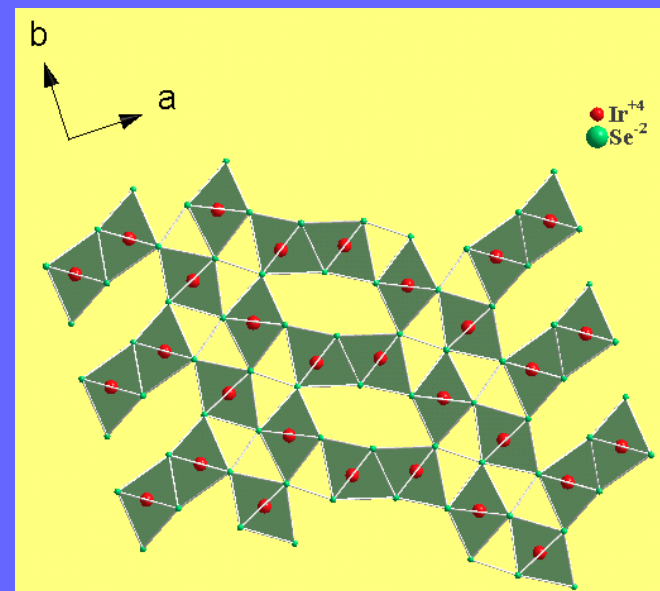
**Comportement d'autres sous-réseaux
anioniques d'éléments lourds = MSe_2 ?**

Tendances structurales dans les MSe_2

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
O_h	O_h	O_h	py	Py/ Ma	Py	Py	Py- Ma	Py
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Cd
O_h	T_p	T_p	O_h	Py	Ir- Py	Pd		Py
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		
O_h	O_h	T_p	O_h	Py	Ir	O_h		

Domaine 2D

Domaine 3D



R. Rouxel et al., Comments Inorg. Chem. 14 (1993) 207

Barricelli, L.B., Acta Cryst. 1 (1967) 1948.

Tendances structurales dans les MSe_2

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
O_h	O_h	O_h	py	Py/ Ma	Py	Py	Py- Ma	Py
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Cd
O_h	T_p	T_p	O_h	Py	Ir- Py	Pd		Py
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		
O_h	O_h	T_p	O_h	Py	Ir	O_h		

Domaine 2D

Domaine 3D

c/a faible = transfert e^- + répulsion entre orbitales p remplies

Tendances structurales dans les MSe_2

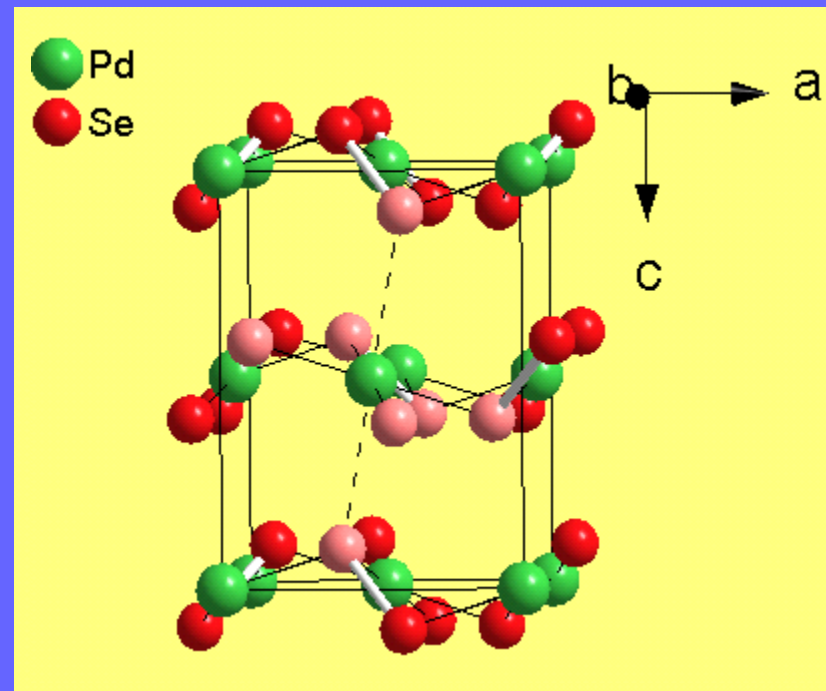
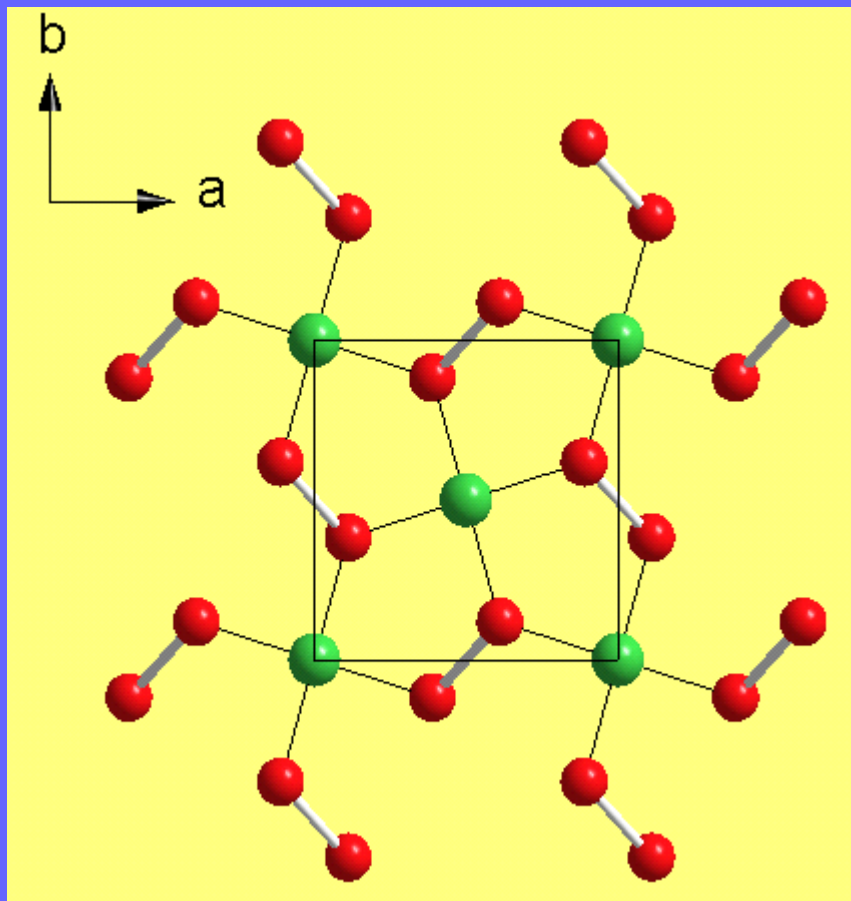
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
O_h	O_h	O_h	py	Py/ Ma	Py	Py	Py- Ma	Py
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Cd
O_h	T_p	T_p	O_h	Py	Ir- Py	Pd		Py
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		
O_h	O_h	T_p	O_h	Py	Ir	O_h		

Domaine 2D

Domaine 3D

$PdSe_2$ = structure originale

PdSe₂ : description structurale dans les conditions ambiantes

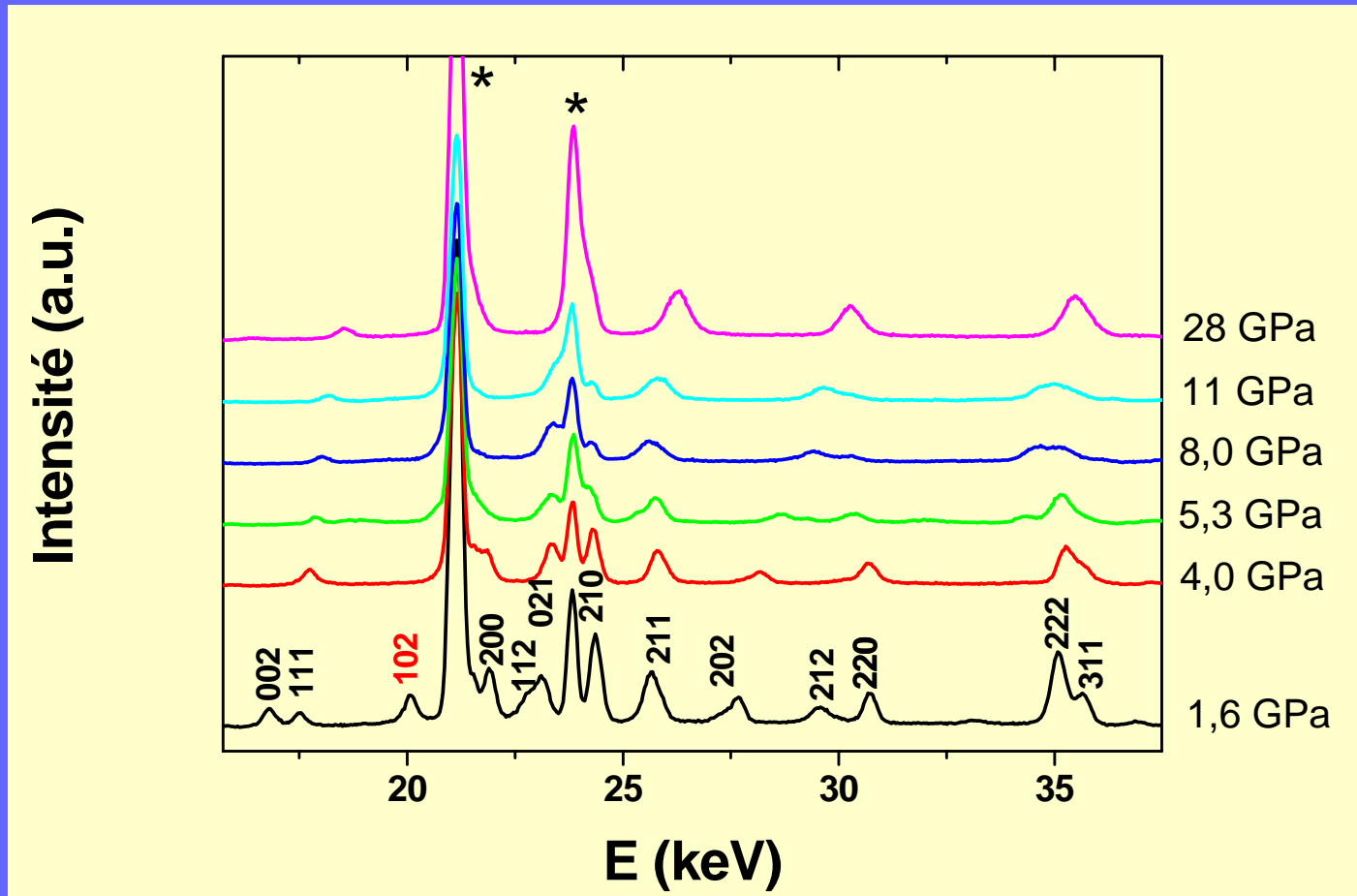


Gronvold, F.; Rost, E., Acta Cryst.1 (1967) 1948.

Structure 2D, paires Se₂, Pd²⁺(Se₂)²⁻

PdSe₂ : mise en évidence de la transition par EDX

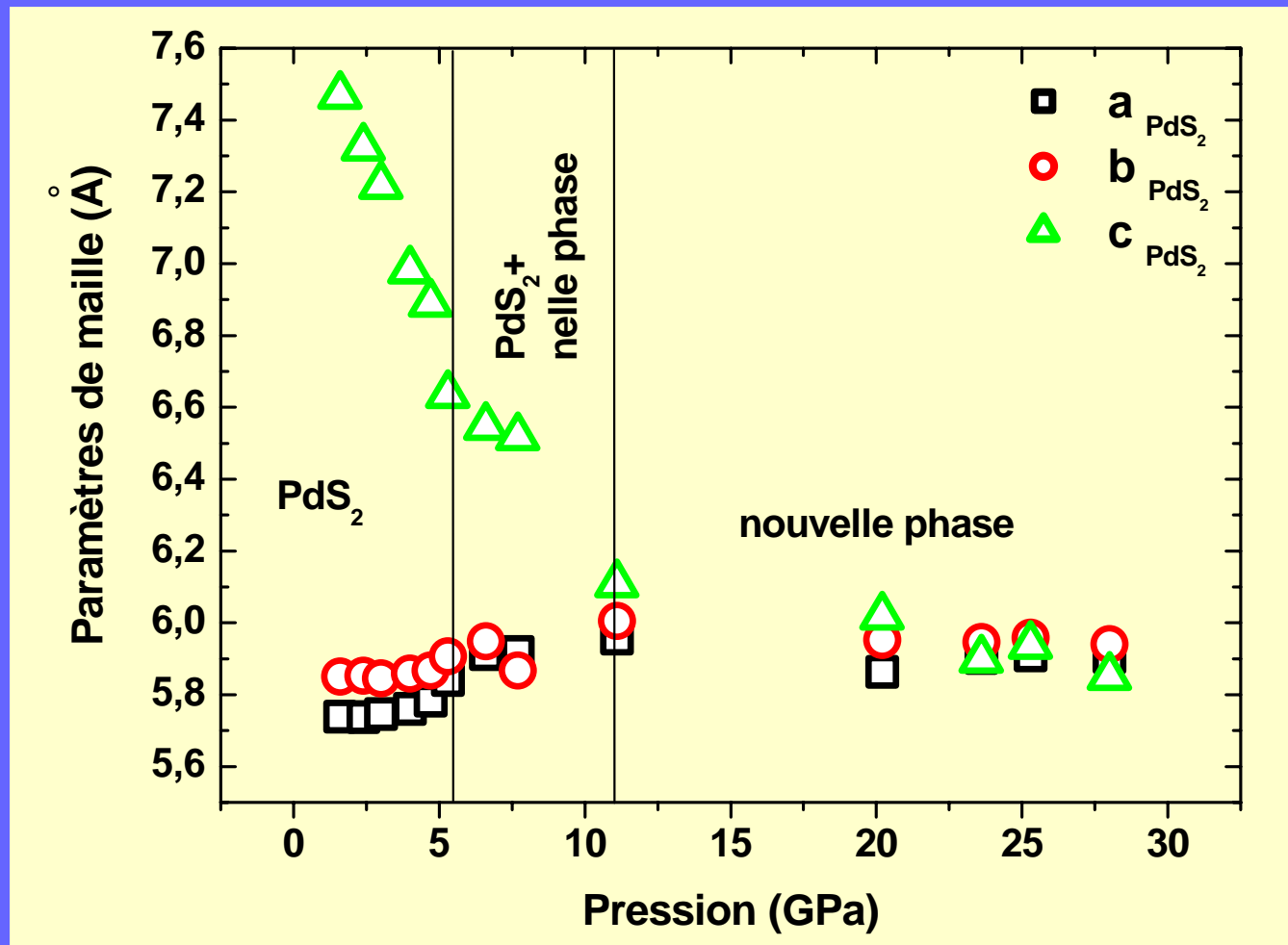
Ligne DW11, LURE



Élargissement et diminution en intensité des pics puis mieux définis

Disparition (1) et apparition (2) de pics

PdSe₂ : affinements Le Bail



Egalisation paramètres de maille → maille cubique = pyrite

PdSe₂ : modélisation de la transition par calculs VASP (1)

Optimisation de géométrie :

$P = 0,1 \text{ GPa} \rightarrow$ type PdS₂

$P > 0,1 \text{ GPa} \rightarrow$ type pyrite :

P(GPa)	10	20	30
a _{exp}	6,039	5,930	5,901
a _{calcul}	6,086	5,949	5,847
Erreur relative(%)	0,8	0,3	0,9



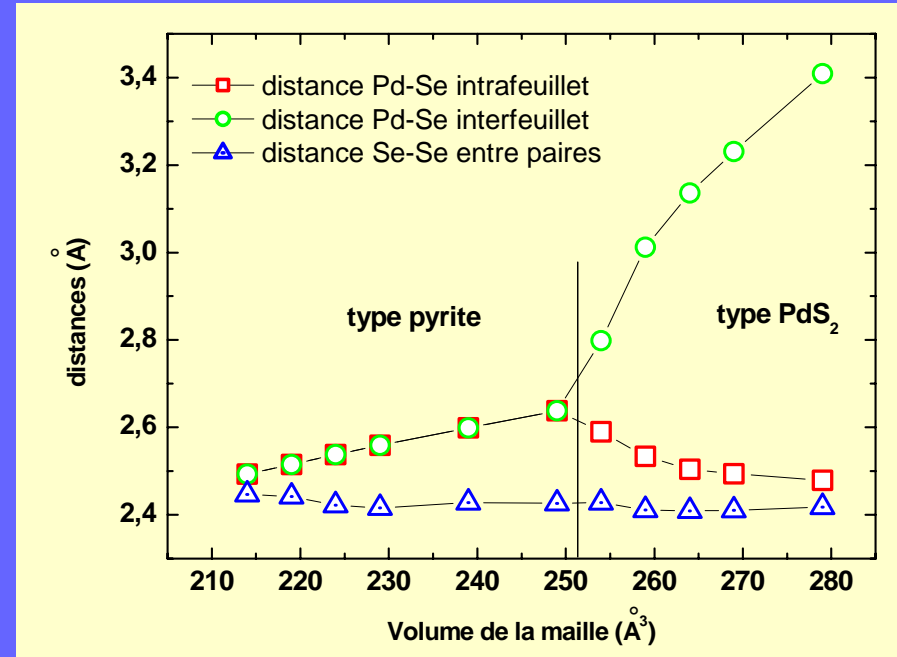
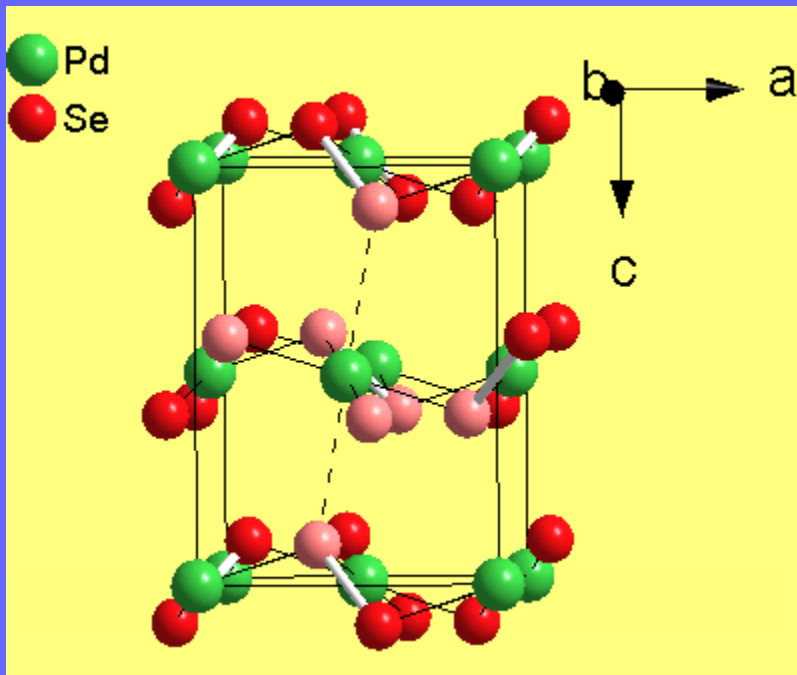
Validation des calculs par comparaison exp/théorie
+ transition displacive

PdSe₂ : modélisation de la transition par calculs VASP (2)

• Calcul des distances

$$d_{\text{inter}} = d_{\text{intra}}$$

$$d_{\text{inter}} \rightarrow$$

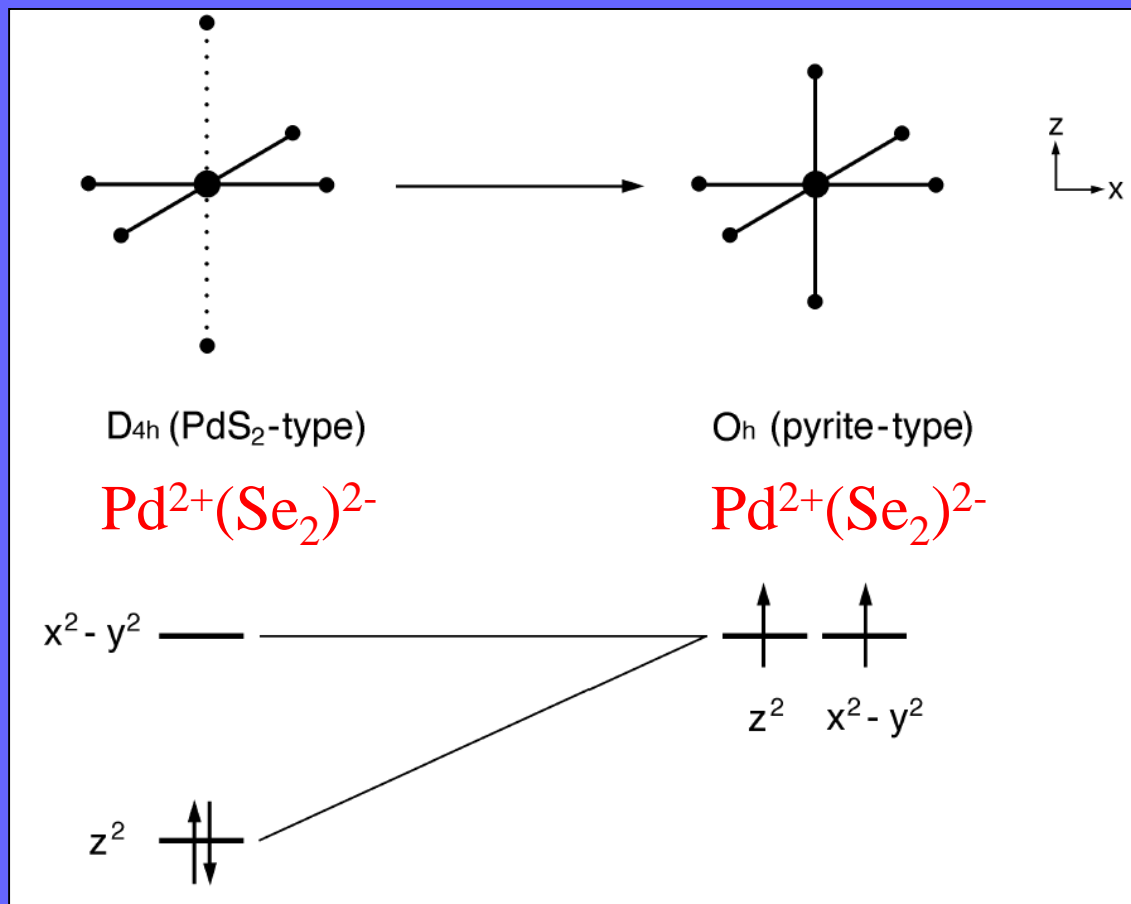


Type PdS₂ : 4 voisins équivalents
+ 2 à plus grande distance

Effet de la pression : rapprochement feuillets
6 voisins équivalents

PdSe₂ : interprétation électronique de la transition

Distorsion Jahn-Teller coopérative



Pas de transfert MAIS réarrangement électronique

PdSe₂ : caractérisation thermodynamique (1)

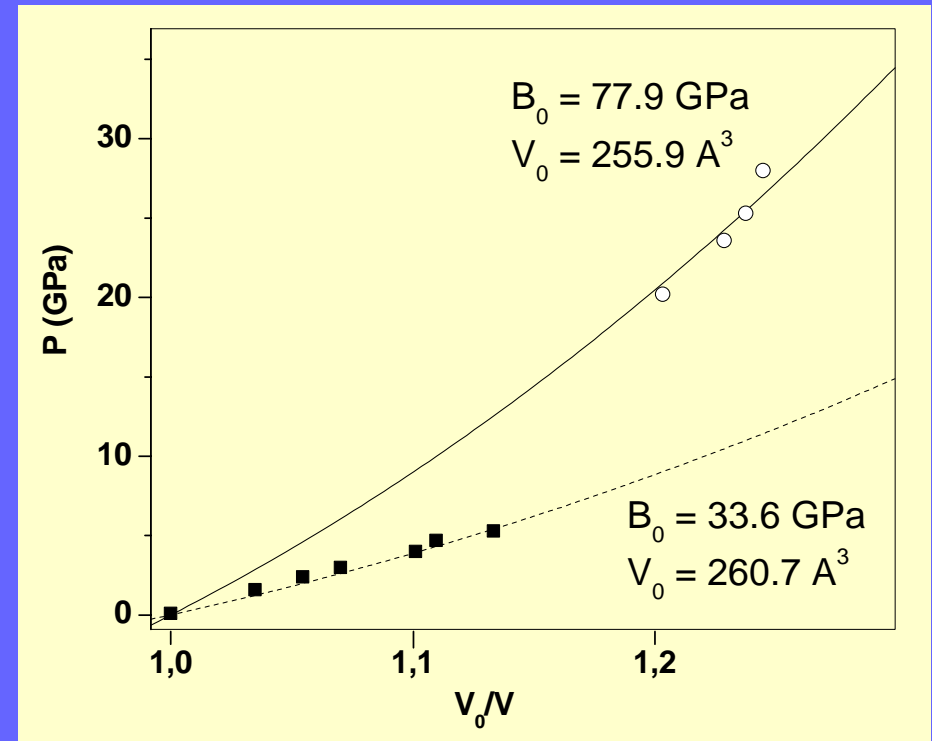
Transition displacive **MAIS** $\Delta V \neq 0$ (grandes incertitudes)

Equation d'état :

$$P = 3/2 B_{0T} [(V_0/V)^{7/3} - (V_0/V)^{5/3}]$$

B_{0T} = 33,6 GPa → forte compressibilité

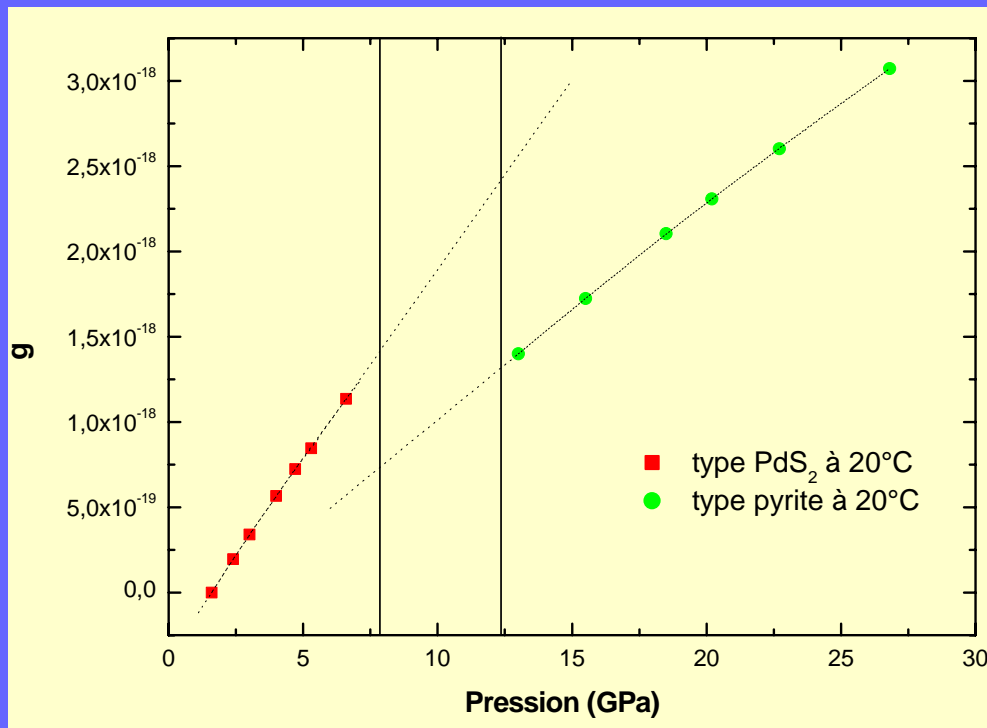
Ordre de la transition ??



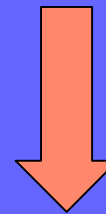
➔ Vérification par calculs des potentiels thermodynamiques

PdSe₂ : caractérisation thermodynamique (2)

$$dg = -sdT + vdp \text{ et } dT = 0 \Rightarrow dg = vdp$$



équilibre atteint pour g minimum



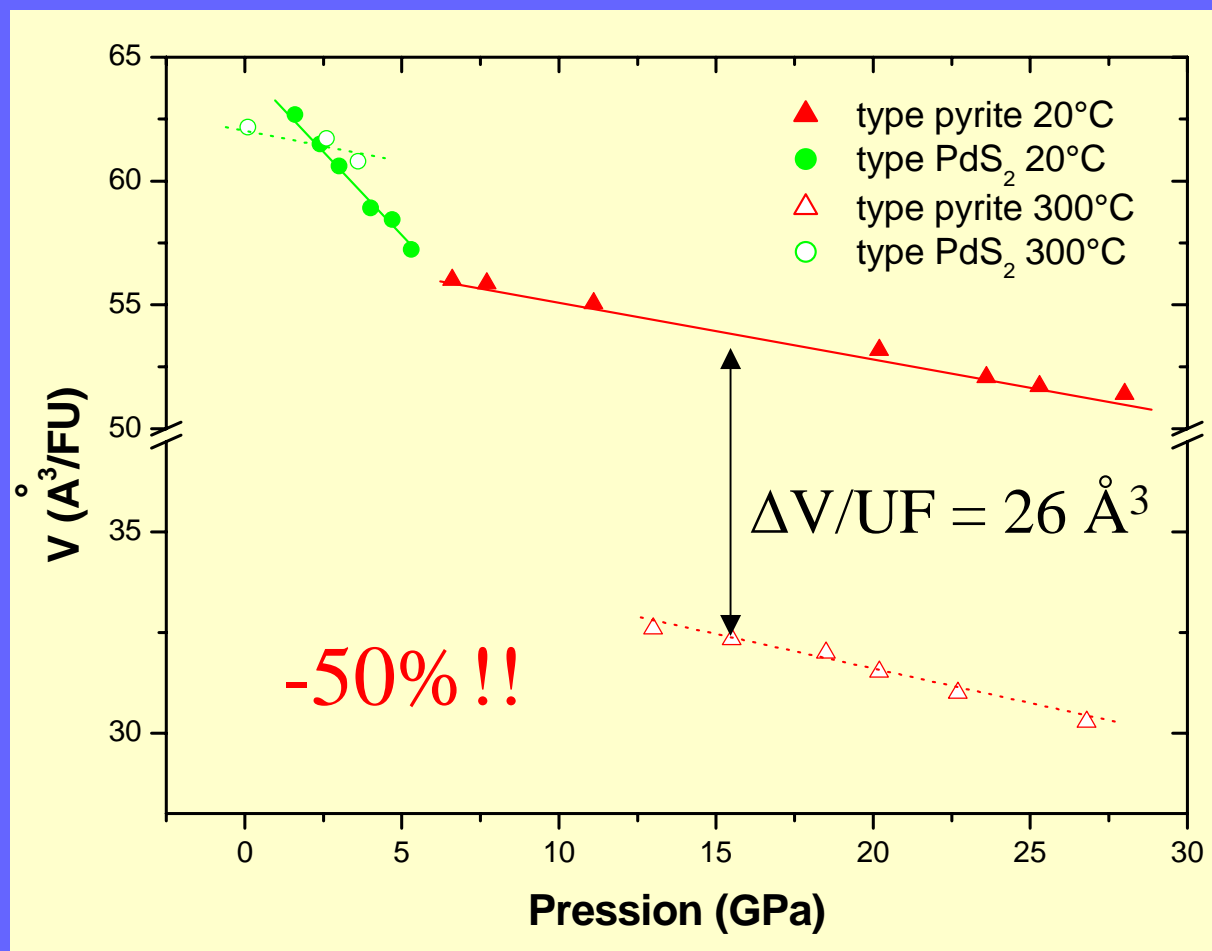
Systeme hors équilibre
Processus forcé

Transition car $g_{\text{pyrite}} < g_{\text{PdS}_2}$

g discontinue \rightarrow 1er ordre

PdSe₂ : effet de la température (1)

EDX, ligne DW11

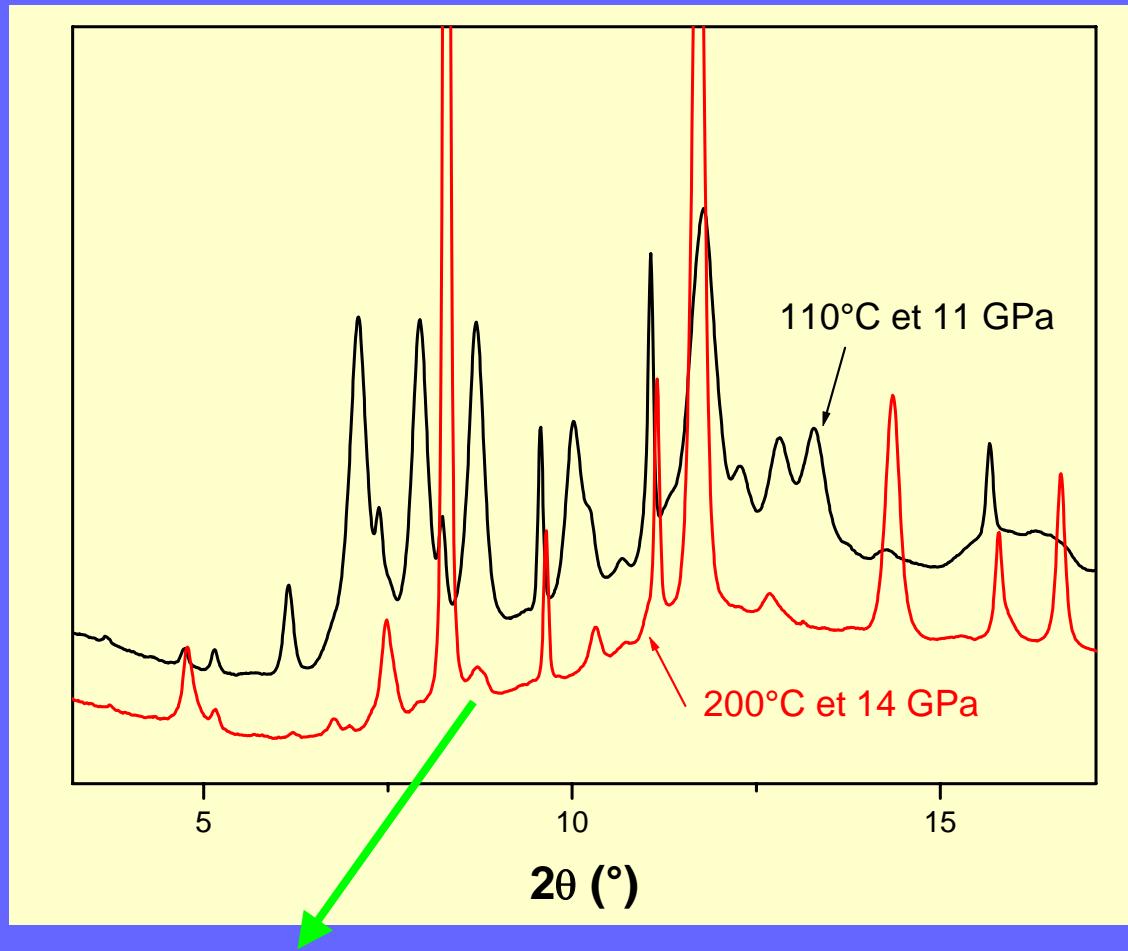


➔ Réarrangement drastique de la structure : annonciateur transition

PdSe₂ : effet de la température (2)

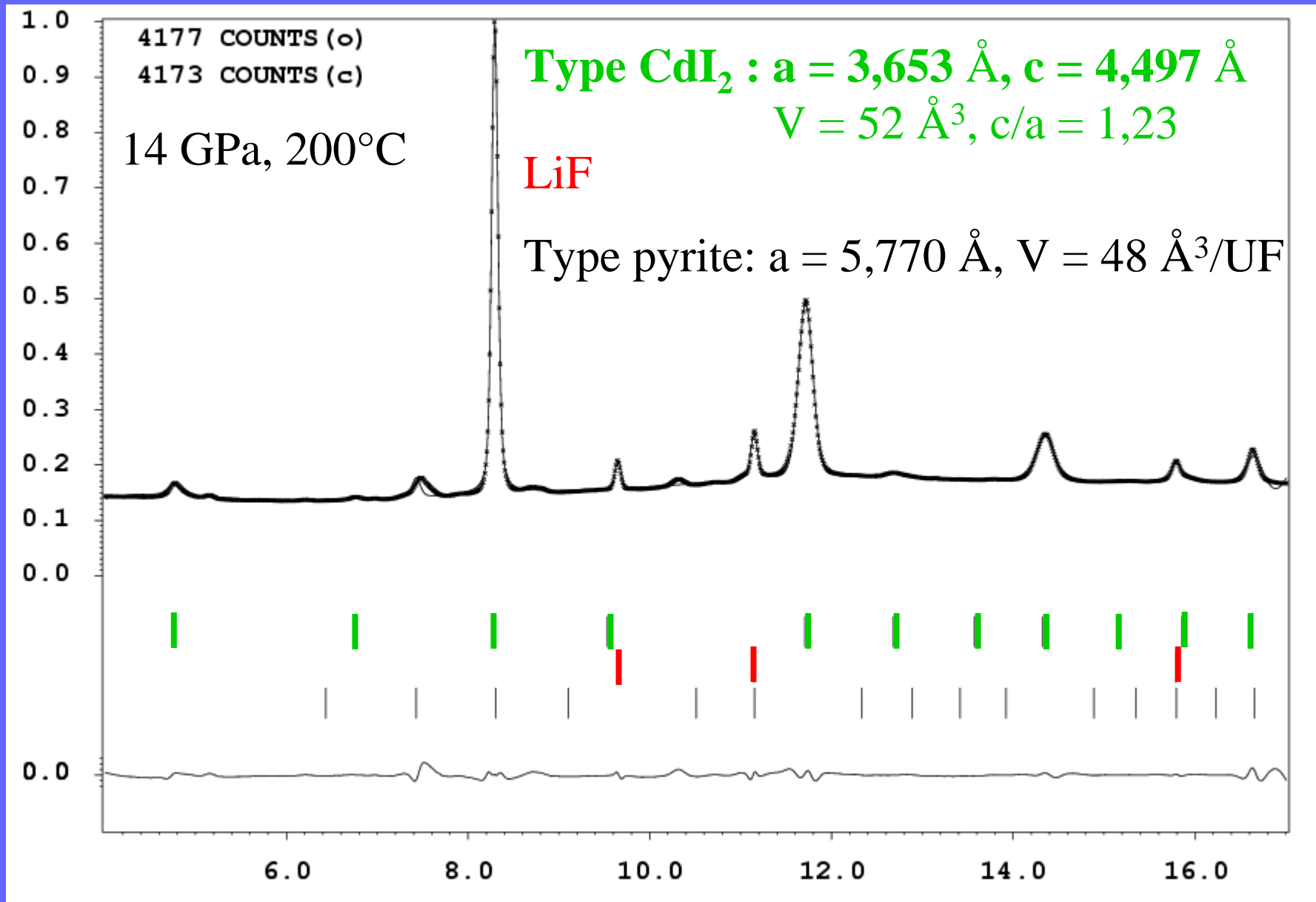
ADX, ligne ID30

> 10 GPa type pyrite présent d'après exp à ambiante



Meilleure cristallisation nouvelle phase + disparition de la phase pyrite

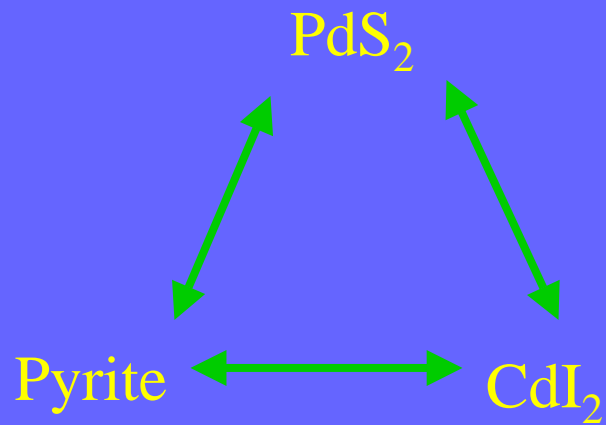
PdSe₂ : effet de la température et identification nouvelle phase



Conclusions et perspectives

- Haute pression = outil très porteur pour caractériser des nouvelles variétés allotropiques + étude des transferts/réarrangements e-
- Chimie des trous = pas aussi simple + difficulté à définir équilibre des charges

- Substitution de Te par halogène, synthèse sous pression
- Liens entre toutes les structures des MQ_2



Remerciements

Directeurs de thèse:

S. Jobic, M. Evain

Expériences HP:

P.E. Petit, P. Munsch, J.P. Itié, M. Mezouar, A.C. Dhaussy

Thermodynamique:

V. Grigorova

Calculs:

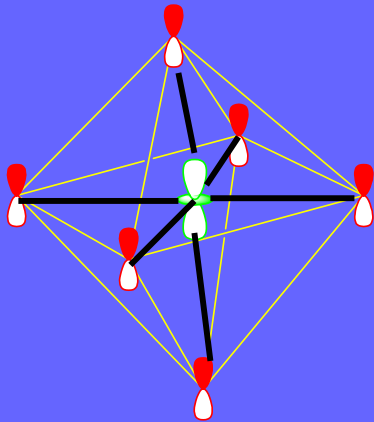
M.H. Whangbo, X. Rocquefelte, D. Dai, H.J. Koo

Incertitudes sur les calculs

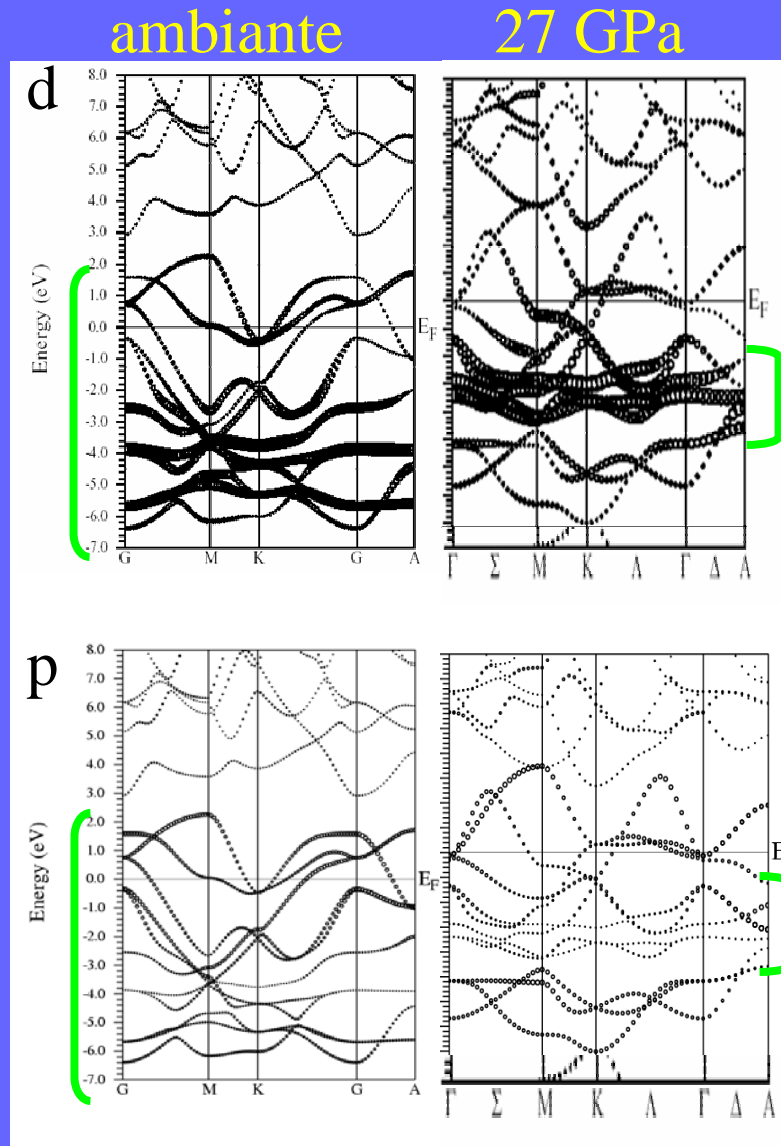
- $RK_{\max} = 7 \rightarrow 8$ $\Delta E = 0,04 \text{ Ry}$
- Convergence en énergie et en k points
- Incertitudes 10 meV/atome

PdTe₂: effet de la pression sur a combinaison des orbitales

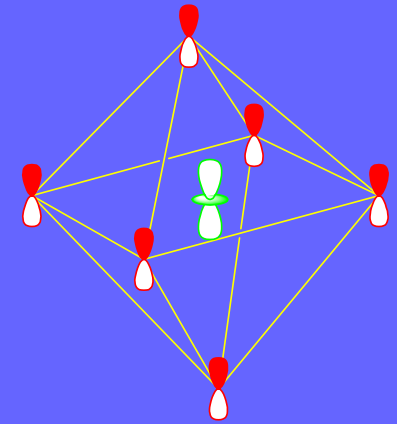
Caractère d fort



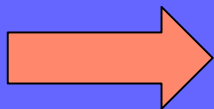
Caractère p homogène



Caractère d fort



Caractère p faible

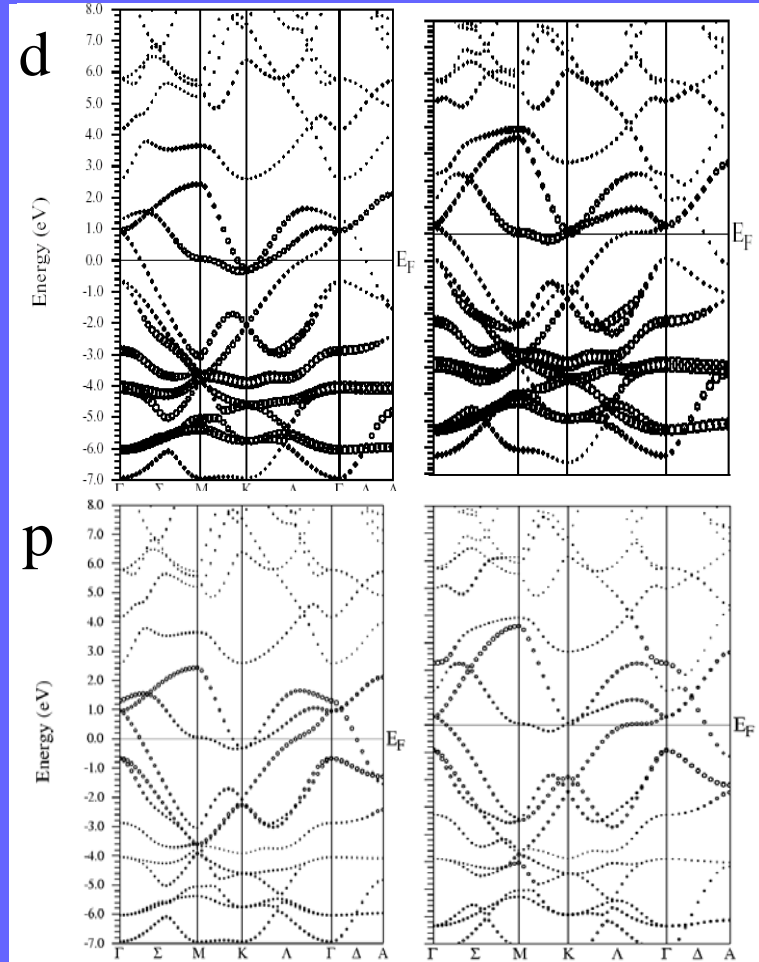


P modifie les combinaisons entre orbitales

PtTe₂: effet de la pression sur la combinaison des orbitales

ambiante

27 GPa

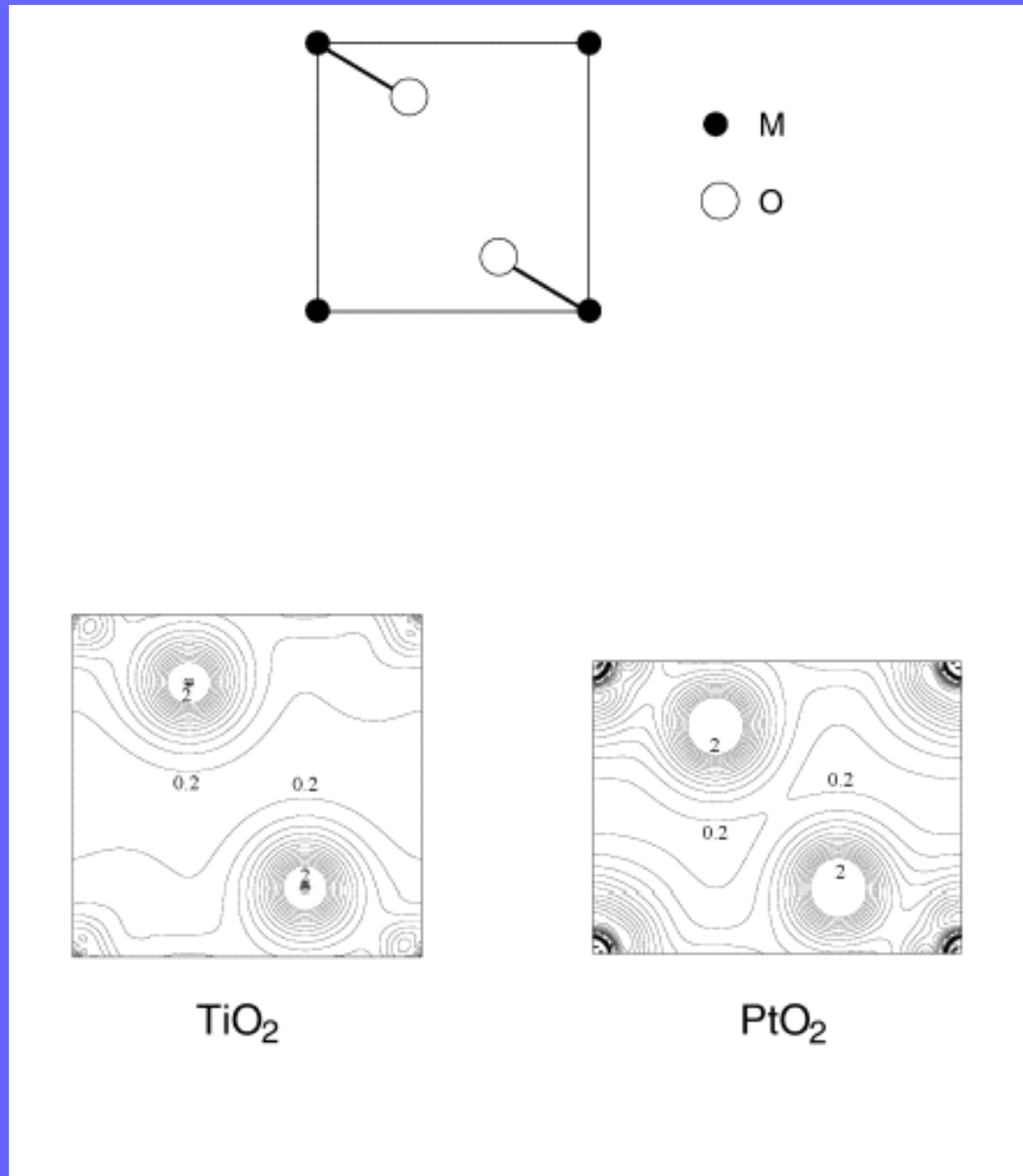


Même allure

Même combinaison

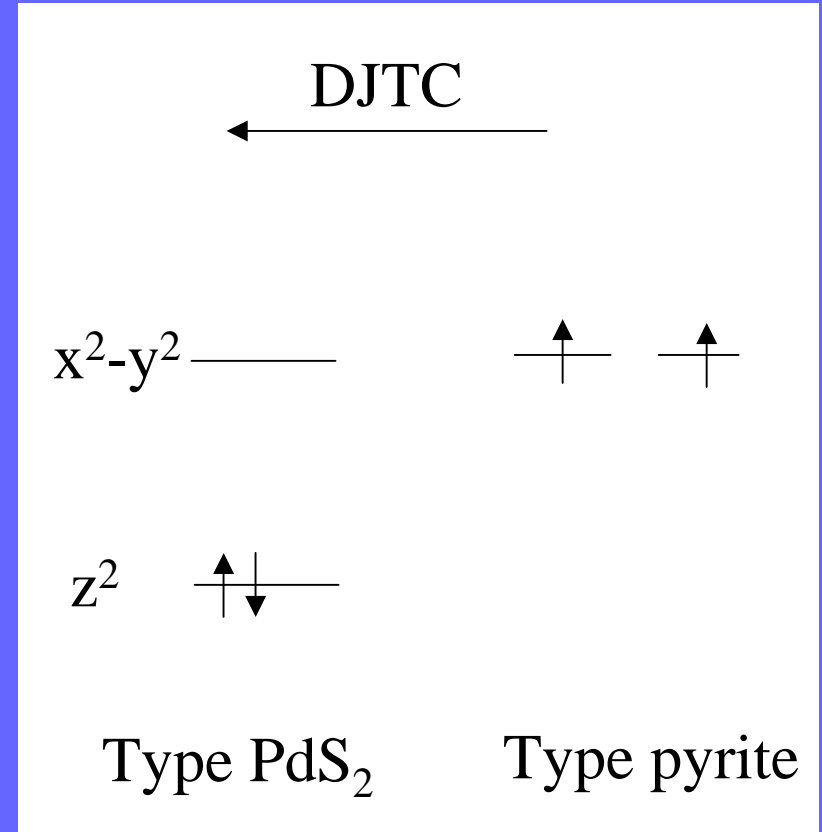
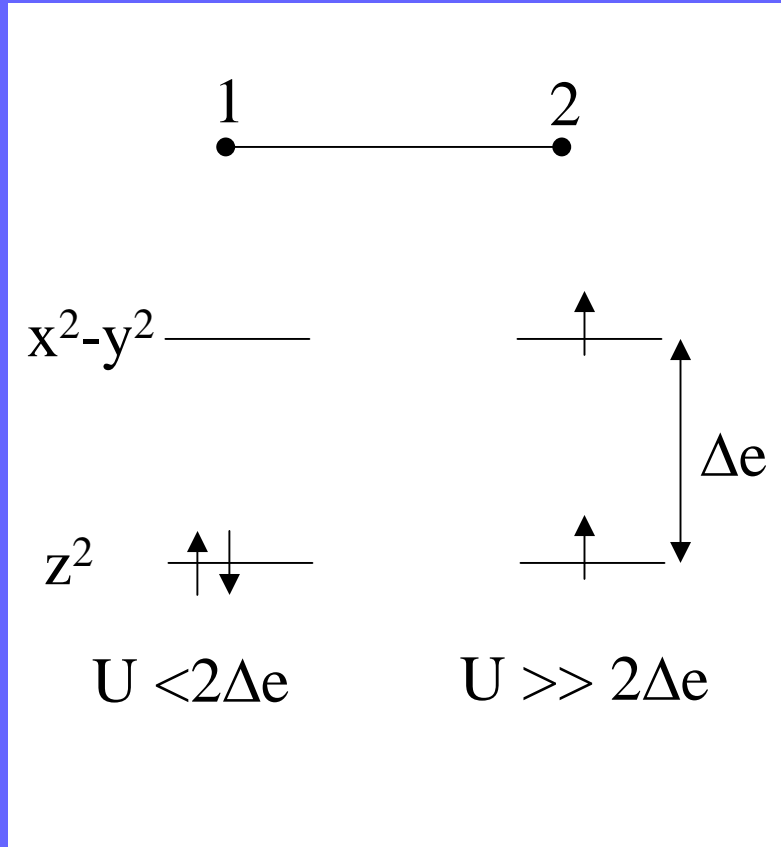
Pas de transfert de charges sous pression

PtTe₂: effet de la pression sur la redistribution du nuage électronique



Distorsion Jahn Teller coopérative (DJTC)

= minimiser les interactions magnétiques
déstabilisantes 2C-2E entre 2 sites adjacents



Pyrite = interactions déstabilisantes suivant xyz