



**Caractérisations cristallographiques et magnétiques de
nouvelles phases oxygénées a base de ruthénium.
Filiations structurales avec les perovskites**

Christian Dussarrat

► **To cite this version:**

Christian Dussarrat. Caractérisations cristallographiques et magnétiques de nouvelles phases oxygénées a base de ruthénium. Filiations structurales avec les perovskites. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT: . tel-00153325

HAL Id: tel-00153325

<https://theses.hal.science/tel-00153325>

Submitted on 8 Jun 2007

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

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

N° d'ordre : 1539

THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Christian DUSSARRAT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

**CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DE
NOUVELLES PHASES OXYGENEES A BASE DE RUTHENIUM.
FILIACTIONS STRUCTURALES AVEC LES PEROVSKITES.**

Soutenue le : **22 juillet 1996**

Après avis de : **M. P. BATTLE** Rapporteurs
 M. B. RAVEAU

Devant la Commission d'examen formée de :

M. J. ETOURNEAU	Président
M. P. BATTLE	
M. J. DARRIET	
M. G. DEMAZEAU	Examineurs
M. B. RAVEAU	
M. A. ROUSSET	

- 1996 -



*En voulant, on se trompe souvent.
En ne voulant pas, on se trompe toujours.*

Romain ROLLAND.

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée (I.C.M.C.B.), unité propre du CNRS.

J'aimerais tout d'abord exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Qu'il me soit également permis de remercier sincèrement M. Peter BATTLE, Professeur à l'Université d'Oxford, et M. Bernard RAVEAU, Professeur à l'Université de Caen, pour avoir accepté de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse.

Je souhaiterais remercier M. Abel ROUSSET, Professeur à l'Université de Toulouse, pour s'être intéressé à ce travail et pour y avoir apporté un regard critique. Je tiens ici à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Gérard DEMAZEAU pour avoir accepté de juger ce travail et je le prie de croire à toute ma gratitude pour me permettre d'effectuer un stage post-doctoral au Japon.

Monsieur Jacques DARRIET, Directeur de Recherche au CNRS, a assuré la direction de ce travail. Je ne saurais trop le remercier de m'avoir fait partager sa passion pour la recherche et sa compétence en cristallographie et en magnétisme. Cette collaboration constitue pour moi une expérience très enrichissante.

Comment n'oublier personne parmi tous ceux qui m'ont aidé, qu'ils appartiennent au groupe "Propriétés Optiques et Luminescentes des Matériaux", au sein duquel j'ai fait mes premiers pas, au groupe "Matériaux Magnétiques et Déterminations Structurales", ou enfin aux groupes "Hautes Pressions, Fluides en Milieu Supercritique et Matériaux Hybrides" et "Ionique du Solide", dans lesquels j'ai été toujours accueilli chaleureusement ? A qui n'ai-je en effet pas demandé un service à un moment ou à un autre, de Talence à Pessac, en passant par Aberdeen ? Je tiens à remercier chacun en espérant avoir pu apporter autant que l'on m'a apporté...

Je tiens également à remercier tout particulièrement Jean-Paul PERES, Glenn MATHER, et Fabien GRASSET et Virginie NAZABAL pour leur soutien moral de tous les instants. Qu'ils sachent par ces simples lignes tout le plaisir qu'ils m'ont apporté.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>Chapitre I : Les techniques expérimentales</u>	3
I.1 Introduction	3
I.2 Diffraction X	3
1) Diffraction sur poudre. Méthode de Rietveld.	4
2) Diffraction et détermination structurale sur monocristal	6
I.3 Microscopie électronique à transmission	7
1) Diffraction électronique	7
2) Image Haute Résolution	8
I.4 Absorption X	9
I.5 Mesures magnétiques	10
I.6 Détermination des densités	10
I.7 Analyse thermogravimétrique	10
<u>Chapitre II : Rappel sur les perovskites</u>	12
II.1 Réseau type ReO_3 . Rotation des octaèdres.	12
II.2 Empilement de couches AO_3 . Les polytypes hexagonaux.	14
Environnement du cation A	14
Polytypes hexagonaux	15
Cas particuliers : $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$ et $\text{K}_4\text{Zr}_5\text{O}_{12}$	18

Chapitre III : Le système BaBiO₃-BaRuO₃.	19
III.1 Rappels sur les structures de BaBiO₃ et de BaRuO₃	19
1) Structure de BaBiO ₃	19
2) Structure de BaRuO ₃	21
III.2 Conditions expérimentales de synthèse	21
III.3 La solution solide Ba₂Bi_{2-3x}Ru_xO₆ 0 ≤ x ≤ 2/3	22
1) Détermination et évolution des paramètres cristallins	22
2) Affinement de la structure par la méthode de Rietveld pour la composition x = 2/3 (Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆)	24
3) Mesures magnétiques	27
4) Absorption X	28
5) Conclusion	32
III.4 Le composé Ba₂BiRuO₆	33
1) Détermination de la maille cristalline. Microscopie électronique à transmission.	33
2) Affinement de la structure par la méthode de Rietveld	38
3) Propriétés magnétiques	43
4) Comparaison avec d'autres composés de formule Ba ₂ M'M''O ₆ contenant du bismuth ou du ruthénium	45
5) Conclusion	47
III.5 La phase Ba₃BiRu₂O₉	48
Détermination de la maille cristalline. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld.	48
III.6 Propriétés catalytiques	54

Chapitre IV : Le système Ba-Ru-O	58
IV.1 La phase Ba₄Ru₃O₁₀	60
1) Synthèse	60
2) Structure de Ba ₄ Ru ₃ O ₁₀	60
a) Indexation et affinement de la structure	60
b) Description de la structure	62
3) Propriétés magnétiques	67
4) Modèle structural en termes d'empilement compact de couches déficitaires en anions. Filiation structurale.	68
5) Ba ₄ Ru ₃ O ₁₀ : membre n = 1 de la série A _{2n+2} M _{2n+1} X _{6n+4} .	75
IV.2 La phase Ba₅Ru₃O₁₂	78
1) Synthèse	78
2) Indexation du diagramme X de poudre	78
3) Structure cristalline de Ba ₅ Ru _{3-x} Pt _x O ₁₂ (x = 0,2)	81
4) Propriétés magnétiques	86
IV.3 La phase Ba₅Ru₂O₁₀	90
1) Synthèse. Paramètres cristallins.	90
2) Structure cristalline de Ba ₅ Ru ₂ O ₁₀	93
3) Propriétés magnétiques	99
4) Discussion	101
IV.4 La phase Ba₇Ru₃O_{14,5}	107

<u>Chapitre V : La phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$</u>	110
1) Synthèse	110
2) Structure cristalline de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$	112
3) Discussion : la série $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$	121
 <u>CONCLUSION</u>	 129
ANNEXE	132
REFERENCES	135
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	

Préambule :

Dans ce mémoire, nous avons adopté les conventions suivantes :

- conformément aux Tables Internationales de Cristallographie (Kluwer Academic Publishers, 1989), les vecteurs sont en caractère gras,
- les références sont données entre parenthèses, avec le nom du premier auteur et l'année de parution de la publication. Quand le nom des auteurs est donné dans le texte, seule l'année est entre parenthèses. Toutes les références sont reportées à la fin du manuscrit, par ordre alphabétique du nom du premier auteur.
- les rayons ioniques sont extraits des tables de Shannon (1976).

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La découverte de la supraconductivité dans les composés contenant du bismuth a suscité un vif intérêt au sein de la communauté scientifique mondiale. Avant même la découverte des supraconducteurs à haute température critique contenant du bismuth, le composé, $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{3-y}$ de structure perovskite, avait tout particulièrement retenu l'attention des chercheurs.

La découverte de la supraconductivité à haute température a ensuite renouvelé l'intérêt pour les propriétés métalliques et semi-conductrices des oxydes. Le ruthénate de baryum BaRuO_3 comporte plusieurs caractéristiques des supraconducteurs à haute température critique : un gros cation polarisable, un cation plus petit susceptible d'avoir plusieurs degrés d'oxydation et la structure perovskite. Aucun signe de supraconductivité n'apparaît pour BaRuO_3 au dessus de 4,2 K, mais le composé a une conductivité métallique (Van Loan, 1972). SrRuO_3 et CaRuO_3 ont eux aussi une très bonne conductivité. Celle de RuO_2 est même comparable à celle du cuivre métallique.

Les ruthénates de strontium, SrRuO_3 et Sr_2RuO_4 , ont de ce point de vue été récemment réétudiés en raison de leur faible résistivité, mais aussi de leur compatibilité chimique avec $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les propriétés magnétiques de ces deux ruthénates sont cependant très différentes. SrRuO_3 , de structure perovskite, est ferromagnétique au dessous d'une température de Curie élevée ($T_c \approx 160$ K ; Callaghan *et al.*, 1966), alors que Sr_2RuO_4 , de structure de type K_2NiF_4 , ne montre aucun ordre magnétique, ni même la présence du moment attendu pour l'ion Ru^{IV} ($S = 1$) (Cava *et al.*, 1994). Maeno *et al.* (1994) ont de surcroît montré que cette phase est supraconductrice à environ 1K.

Compte tenu de ces éléments, nous avons cherché des phases contenant simultanément du bismuth et du ruthénium et cristallisant avec une structure perovskite : c'est pour cette raison que nous avons entrepris une étude du système BaBiO_3 - BaRuO_3 . Elle a essentiellement consisté en une investigation structurale des phases mises en évidence, et en leurs caractérisations par des mesures physiques (magnétisme, propriétés catalytiques). La

connaissance globale de toutes les phases de ce système nous a permis d'établir une logique dans l'évolution des types structuraux existant entre ceux de BaBiO_3 et de BaRuO_3 .

La présence de composés intermédiaires apparaissant durant la synthèse des phases du système BaBiO_3 - BaRuO_3 nous a incité à étudier de manière approfondie le système Ba-Ru-O, jusqu'alors mal connu. Nous avons ainsi isolé et caractérisé d'un point de vue cristallographique quatre nouvelles phases de ce système, qui nous ont permis d'établir des filiations structurales, en particulier avec les perovskites.

Ce mémoire est donc articulé autour de cinq parties principales :

⇒ Tout d'abord, un premier chapitre est consacré aux techniques expérimentales et en particulier de diffraction et d'absorption X.

⇒ Il nous est apparu essentiel, dans un second temps, de faire un rappel sur les structures perovskites cubique et hexagonales.

⇒ La troisième partie détaille l'étude des propriétés cristallographiques et magnétiques des phases du système BaBiO_3 - BaRuO_3 .

⇒ La quatrième partie est consacrée à l'étude du système Ba-Ru-O. Nous présenterons successivement les structures de :

- $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, qui appartient à une série structurale dont les membres extrêmes sont K_2NiF_4 et la perovskite hexagonale 2H.
- $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$. Les propriétés magnétiques originales de cette phase ont été modélisées et corrélées à l'existence de groupements isolés $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$.
- $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$, qui résulte de l'empilement de couches mixtes. Le comportement magnétique a aussi été modélisé et confirme l'existence de dimères $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$.

⇒ Dans le dernier chapitre, nous traitons de la structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$, qui résulte de l'empilement hexagonal de couches dérivées des couches $[\text{AO}_3]$ des perovskites.

CHAPITRE I :
TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I.1 Introduction

La première étape de caractérisation consiste en l'analyse de la poudre obtenue par diffraction X. S'il s'avère que le produit est monphasé, on peut alors effectuer une indexation de ce diagramme de diffraction. On affine ensuite les paramètres cristallins et le décalage à l'origine par la méthode des moindres carrés, sur une acquisition avec étalon interne (généralement le silicium). On peut entreprendre une acquisition lente (40 secondes) avec le diffractomètre Philips PW 1050 de l'ICMCB (géométrie Bragg-Brentano), en utilisant la radiation $K\alpha$ de l'anticathode de cuivre. L'échantillon analysé a été préalablement tamisé de façon à éviter toute orientation préférentielle. Sur la base de ces données, un affinement structural par la méthode de Rietveld peut être alors entrepris.

Il est parfois possible d'isoler un monocristal dans la préparation et d'entreprendre une détermination structurale.

La microscopie électronique à transmission permet de conforter les résultats obtenus par diffraction X, mais aussi d'apporter des informations complémentaires. En effet, les électrons étant sensibles au potentiel électrostatique périodique de l'échantillon, il est possible d'observer une surstructure par diffraction électronique que la diffraction X ne permet pas de mettre en évidence.

Dans certains cas, il est nécessaire de recourir à la diffraction neutronique afin de résoudre complètement la structure cristalline ou magnétique d'un composé. Nous n'avons pas eu recours à ce type de technique lors de notre étude.

En revanche, toutes les phases présentées dans ce mémoire ont été caractérisées par des mesures magnétiques, soit avec le susceptomètre MANICS, soit avec le magnétomètre à détecteur SQUID Quantum Design MPMS-5S de l'ICMCB.

I.2 Diffraction X (Van Meersche et Feneau-Dupont, 1973).

La diffraction des rayons X est une technique de base pour toute étude cristallographique et structurale. La longueur d'onde des RX étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, l'organisation périodique des structures cristallines permet l'apparition d'interférences constructives. La répartition spatiale de l'intensité est alors proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité électronique (facteur de structure), mais on ne peut accéder qu'au carré de son module.

1) Diffraction sur poudre. Méthode de Rietveld.

Le programme FULLPROF, qui utilise la méthode de Rietveld (1965), permet, en considérant à la fois les intensités diffractées et le profil du diagramme de poudre, de déterminer les paramètres atomiques, à condition, toutefois, de disposer d'une hypothèse structurale correcte. Grâce aux progrès effectués tant sur les techniques d'acquisition que d'analyse (telles que le synchrotron), la résolution de structures *ab initio* devient envisageable.

La convergence du calcul est atteinte en minimisant $\sum_i w_i ((y_i(\text{calc.}) - y_i(\text{obs.}))^2$ par la

méthode des moindres carrés. Dans cette expression,

- w_i est le poids statistique de chaque réflexion, inversement proportionnel au carré de la variance de leur intensité observée.
- $y_i(\text{obs.})$ l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- et $y_i(\text{calc.})$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_i(\text{calc.}) = S \sum_k L_k F_k^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) A_k P_k + y_{\text{IFC}}$$

S est le facteur d'échelle

L_k , le facteur de Lorentz-Polarisation

F_k , le facteur de structure

$\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$, la fonction de profil tenant compte des paramètres instrumentaux et structuraux

A_k , la fonction d'asymétrie

P_k , la fonction tenant compte de l'orientation préférentielle des cristallites

et y_{IFC} , l'intensité du fond continu.

On peut essentiellement affiner deux types de paramètres :

- les paramètres structuraux, c'est à dire les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes.
- les paramètres de profil de raies : η , u , v , w , le paramètre d'asymétrie et les paramètres de fond continu.

Pour rendre compte de la forme des raies, on utilise la fonction Pseudo-Voigt, combinaison linéaire des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L), η représentant leurs proportions relatives :

$$\Omega = \eta L + (1-\eta) G$$

La loi de variation de la largeur à mi-hauteur est donnée par la loi de Caglioti :

$$H_j^2 = u \operatorname{tg}^2(\theta_i) + v \operatorname{tg}(\theta_i) + w$$

u, v, w étant des constantes caractéristiques de l'échantillon et du dispositif.

On affine aussi le paramètre d'asymétrie qui intervient dans la fonction A_k , et les paramètres de fond continu. Ces derniers s'écrivent sous la forme d'un polynôme de degré 5 en $2\theta_i$, chaque paramètre représentant un coefficient du polynôme de fond.

La qualité d'un affinement est généralement évaluée à partir des facteurs de reliabilité. Cependant, l'élément prépondérant est l'observation du profil différence entre diagrammes observé et calculé.

Ces facteurs sont :

- le résidu du diagramme de poudre : $R_p = \frac{\sum_i |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum_i |y_i(\text{obs})|}$

- le résidu pondéré de diagramme de poudre : $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs})}}$

le résidu de Bragg : $R_i = \frac{\sum_i |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum_i I_i(\text{obs})}$.

On définit aussi : $R_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2(\text{obs})}}$ et $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right)^2$.

Dans les équations ci-dessus, N est le nombre de points utilisés dans l'affinement, P le nombre de paramètres et C le nombre de contraintes. Le degré de liberté du système est donc bien caractérisé par $N - P + C$.

2) Diffraction et détermination structurale sur monocristal (Ouahes, 1990).

La détermination structurale sur monocristal ne peut être envisagée que si ce dernier est de taille suffisamment importante pour être manipulé, sans néanmoins que les phénomènes d'absorption ne deviennent trop importants (cas des gros cristaux).

Si ces conditions sont satisfaites, on choisit parmi une sélection de cristaux un individu respectant les critères habituels de qualité (mâcles, unicité...). A partir de celui-ci, on détermine les paramètres de maille, la symétrie et le groupe d'espace par les techniques :

- de Laue, pour vérifier la qualité du cristal et déterminer sa symétrie
- du cristal tournant, pour évaluer le paramètre correspondant à l'axe de rotation du cristal
- de Weissenberg, pour obtenir une image déformée du plan réciproque perpendiculaire à l'axe de rotation et pour déterminer les groupes d'espace possibles
- de Buerger, pour obtenir une image non déformée d'un plan réciproque perpendiculaire au faisceau de rayons X.

On peut ensuite procéder à l'enregistrement des intensités des réflexions à l'aide du diffractomètre quatre-cercles automatique CAD-4 ($\text{Mo K}\alpha$) d'Enraf-Nonius, muni d'un monochromateur avant à lame de graphite. A partir de quelques réflexions, les paramètres de maille et une matrice d'orientation (ou matrice de passage entre les référentiels du diffractomètre et du cristal) peuvent désormais être calculés.

On choisit également la vitesse de balayage et un domaine angulaire pour mesurer les intensités des taches de diffraction de façon à trouver, en tenant compte de la symétrie de la maille cristalline, le meilleur compromis entre vitesse de mesure et nombre de réflexions mesurées. Les données sont enfin traitées par le programme SDP (Structure Determination Package) en les corrigeant des effets de Lorentz-Polarisation et d'absorption. Seules les mesures significatives sont moyennées en tenant compte de la classe de Laue.

Pour déterminer la structure, deux cas peuvent se présenter :

- soit on affine directement les paramètres cristallographiques à partir d'une hypothèse structurale. SHELXL-93 (Sheldrick) minimise alors la différence entre les carrés des facteurs de structure observés et calculés, par une méthode des moindres carrés.
- soit la structure est inconnue. Il est alors possible de déconvoluer la carte de Patterson (représentant la transformée de Fourier de l'intensité) à partir des intensités observées et de trouver ainsi la position des atomes lourds. Celles des atomes plus légers peuvent ensuite être

déduites par une synthèse de Fourier-différence. La carte de Patterson peut être interprétée directement, ou à l'aide du programme SHELX-86 (Sheldrick, 1990).

A la suite des affinements des paramètres structuraux, l'accord entre les facteurs de structure calculés et observés est contrôlé par les facteurs de reliabilité :

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

en tenant compte d'un schéma de pondération du type

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP} \quad \text{avec } P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

a, b étant des variables affinées.

L'agitation thermique anisotrope est donnée par la relation :

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

et le facteur d'agitation thermique isotrope équivalent par :

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij}(a_i, a_j) = \frac{8\pi^2}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33} + U_{12} \cos\gamma + U_{13} \cos\beta + U_{23} \cos\alpha).$$

I.3 Microscopie électronique à transmission (Portier, 1992)

1) Diffraction électronique

Les études par diffraction électronique ont été réalisées en collaboration avec F. WEILL, avec le microscope JEOL 2000 FX, équipé d'un porte-échantillon à double-inclinaison du CREMEM.

L'interaction des électrons avec la matière est très intense. L'observation est par conséquent limitée aux cas où les échantillons sont suffisamment minces. Les hypothèses de l'approximation cinématique (l'intensité d'un faisceau diffracté ne correspond qu'à une faible proportion de celle du faisceau transmis) ne sont pas respectées. On peut définir en diffraction électronique un facteur de structure égal à la transformée de Fourier du potentiel électrostatique de la maille cristalline, mais la relation entre celui-ci et l'intensité est gouvernée par la théorie dynamique.

Comme pour tout phénomène de diffraction (rayons X, électrons et neutrons), le phénomène de diffraction associe une réflexion à chaque famille de plans (hkl) lorsqu'un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald. Or du fait, d'une part de la très faible longueur d'onde, de l'ordre du picomètre, associée à des électrons accélérés sous une tension de 200 kV et d'autre part, de la très faible épaisseur des échantillons perpendiculaires au faisceau des électrons, il y a relâchement des conditions de diffraction. Ainsi, le diagramme obtenu correspond à l'image non déformée d'un plan réciproque.

Après avoir obtenu différents plans réciproques en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe de référence (généralement celui qui correspond au paramètre le plus élevé), le principe d'exploitation d'une série de clichés de diffraction électronique se fait suivant la méthodologie suivante :

- 1) Reconstruction de l'ensemble du réseau réciproque.
- 2) Détermination d'une maille cristalline et de son réseau de Bravais, permettant d'indexer toutes les réflexions observées.
- 3) Vérification de la concordance entre les distances et les angles observés et calculés.

2) Imagerie Haute Résolution

Le microscope électronique à transmission permet également l'obtention d'images. Celles-ci sont formées par le faisceau transmis par l'échantillon et/ou un ou plusieurs faisceaux diffractés. Ces faisceaux d'électrons sont sélectionnés à l'aide d'un diaphragme, l'information présente dans l'image dépend donc de la nature des faisceaux sélectionnés.

Une image à Haute Résolution est formée lorsqu'un diaphragme suffisamment large pour laisser passer le faisceau transmis et plusieurs faisceaux diffractés est utilisé. L'image observée est alors une image d'interférences qui correspond à la projection du potentiel électrostatique de l'objet multiplié par la fonction de transfert du microscope. L'interprétation de ces images peut nécessiter de comparer l'image observée avec des images simulées pour diverses conditions d'utilisations du microscope.

I.4 Absorption X

La réalisation des études par spectroscopie EXAFS a été effectuée en collaboration avec A. DEMOURGUES, au laboratoire de Daresbury (Grande-Bretagne). Le plan (111) d'un cristal de silicium permet d'obtenir un faisceau monochromatique.

L'enregistrement des spectres d'absorption (XANES et EXAFS) a été réalisé sur la station 7.1, avec des courants de faisceau compris entre 150 et 250 mA. L'ensemble des données ont été traitées à l'aide du programme EXCURV, développé au laboratoire de Daresbury.

EXAFS

L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique utilisant le rayonnement émis par des électrons accélérés à une vitesse proche de celle de la lumière dans un anneau de stockage (rayonnement synchrotron).

Quand un faisceau de rayonnement X traverse la matière, son intensité est atténuée suivant une loi classique : $I = I_0 \exp(-\mu x)$, dans laquelle I_0 est l'intensité incidente, μ le coefficient d'absorption linéaire de l'élément variant en fonction de l'énergie incidente et x l'épaisseur de l'échantillon. L'électron de la couche profonde sélectivement excité provoque alors une augmentation brusque du coefficient d'absorption μ . Il y a alors éjection de ce photoélectron qui peut être rétrodiffusé par les atomes voisins. L'onde électronique émise par l'atome absorbeur interfère avec celle qui est rétrodiffusée, provoquant des oscillations du coefficient d'absorption. Ce sont ces modulations qui constituent le signal EXAFS. L'amplitude et la fréquence d'un tel signal dépendent en fait de nombreux paramètres tels que le nombre d'atomes voisins ou encore leurs distances à l'atome central.

XANES

A l'intérieur d'un domaine d'énergie qui s'étend de 10 eV jusqu'à 40 eV autour de la discontinuité d'absorption, les structures du spectre sont riches en informations chimiques et structurales. Cette région dite XANES est traditionnellement divisée en trois parties que sont le préseuil, avant la discontinuité, le seuil qui comprend la rampe d'absorption et le sommet du seuil, et enfin le post-seuil. Les structures du préseuil et du seuil résultent de transitions

d'un spectre XANES, de l'état d'oxydation formel de l'atome absorbeur, de la symétrie des liaisons chimiques, de la géométrie de coordination, des distances métal-ligandes et de la nature des ligandes. La comparaison des spectres des composés inconnus avec ceux des composés modèles permet d'obtenir rapidement des informations qualitatives concernant l'état électronique de l'absorbeur et son environnement atomique immédiat. L'analyse des structures du préseuil et du seuil est complémentaire de l'EXAFS ("X-Ray Absorption", 1988).

I.5 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur poudre entre 4,2 et 700°C à l'aide d'un susceptomètre MANICS, à montage pendulaire, sous un faible champ magnétique constant.

Un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) a également été utilisé, dans un domaine de température compris entre 2 et 300 K et pour des champs appliqués compris entre 0 et 50 kGauss.

I.6 Détermination des densités

Les mesures de densité sont une excellente méthode de vérification des caractères cristallographiques d'une phase. Elles ont été effectuées par J. VILLOT.

Les mesures sont effectuées suivant une méthode basée sur la détermination de la poussée hydrostatique que subit l'échantillon plongé dans un liquide de densité connue (le bromobenzène).

La relation entre le nombre de motifs par maille (Z) s'exprime à l'aide de la formule :

$$Z = \frac{NVd}{M}$$

dans laquelle V est le volume de la maille cristalline et M la masse molaire du composé.

I.7 Analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

Les expériences de thermogravimétrie ont été entreprises en collaboration avec L. RABARDEL et J. VILLOT.

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

La nacelle contenant l'échantillon à étudier est suspendue à l'un des bras du fléau d'une balance, l'autre bras supportant une nacelle contrepoids. L'asservissement électronique de la balance délivre un signal stable, utilisé comme référence des variations de masse de l'échantillon.

CHAPITRE II :
RAPPEL SUR LES PEROVSKITES.

De très nombreux composés, qu'il s'agisse d'oxydes, d'halogénures ou de chalcogénures, cristallisent dans la structure perovskite. Elle constitue donc une des structures de base de la chimie du solide. Elle peut être décrite de deux façons, suivant l'aspect structural que l'on veut développer.

II.1 Réseau type ReO_3 . Rotation des octaèdres.

La perovskite, de formule générale ABO_3 , peut être décrite comme dérivant de la structure ReO_3 dans laquelle les cations A occupent les sites cuboctaédriques. Le réseau de type ReO_3 est un réseau d'octaèdres BO_6 à sommets communs dans les trois directions de l'espace (figures II.1 et II.2). La symétrie de la maille est cubique avec les cations A occupant

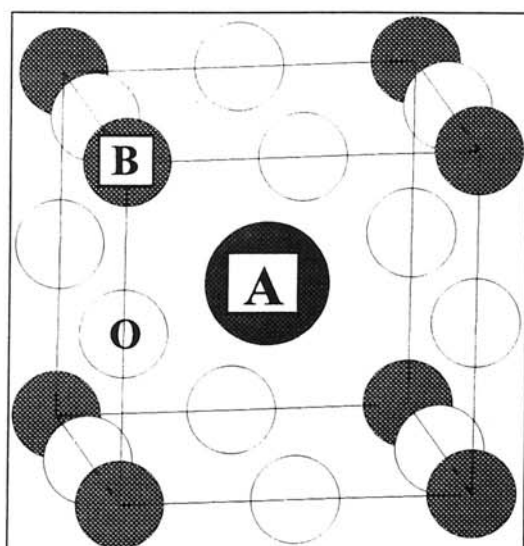


Figure II.1 - Structure perovskite ABO_3 .

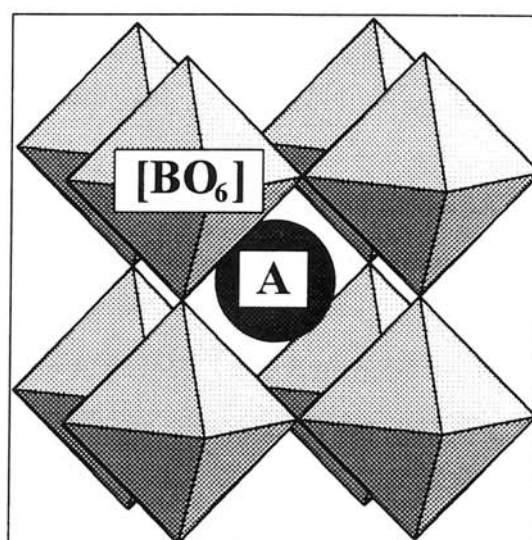


Figure II.2 - Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la perovskite.

le centre du cube et les cations B à l'origine du réseau.

Dans la perovskite cubique idéale (Groupe d'espace : $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$), tous les atomes occupent des positions particulières : A est en position $1b$ ($1/2, 1/2, 1/2$), B en $1a$ ($0, 0, 0$) et O en $3c$ ($1/2, 0, 0$), les longueurs des liaisons sont donc directement reliées au paramètre "a" de la maille par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = a\sqrt{2} / 2$$

$$d_{B-O} = a / 2$$

Cependant, ces relations ne sont pas toujours respectées et pour mesurer cet écart à l'idéalité, on définit le facteur de Goldschmidt, t , ou facteur de tolérance :

$$t = \frac{d_A - o}{\sqrt{2}d_B - o}$$

Géométriquement, la valeur idéale de t est 1. Cependant, l'existence d'une phase de ce type nécessite également que le cation A accepte un environnement cuboctaédrique et le cation B un environnement octaédrique.

Lorsque la valeur de t diffère légèrement de 1, plusieurs types de déformations peuvent être observés :

- si t est supérieur à 1 et le cation B trop petit pour le site $1a$, l'élément B est déplacé par rapport au centre de l'octaèdre. Si, de plus, ce déplacement s'effectue de façon coopérative, la structure peut être polarisée et peut donner lieu à des propriétés ferroélectriques (cas de BaTiO_3).
- si t est supérieur à 1 et si l'élément A trop gros pour le site cuboctaédrique : il peut y avoir un déficit cationique sur le site A, et distorsion du réseau, comme dans le cas des bronzes de tungstène.
- enfin, si t est inférieur à 1 et l'élément A est trop petit pour le site cuboctaédrique : le réseau BO_3 se déforme pour minimiser les distances A-X grâce à une rotation coopérative des octaèdres BO_6 .

Plusieurs auteurs (Glazer *et al.*, 1972 ; O'Keefe *et al.*, 1977) ont étudié ce dernier type de déformation en considérant les différentes possibilités de rotation. Glazer propose un modèle où sont définis trois symboles a , b , c qui représentent l'amplitude des rotations des octaèdres BO_6 par rapport aux directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$. Les signes $+$ et $-$ leur sont affectés pour indiquer le sens de la rotation de l'octaèdre. Ces rotations sont à l'origine de l'abaissement de symétrie du réseau : rhomboédrique, tétragonale, orthorhombique... Si on se limite à un doublement de la périodicité par rapport à la perovskite idéale et à des amplitudes de rotation identiques dans les trois directions de l'espace, il en résulte quatre possibilités définies par les symboles $a^-a^-a^-$, $a^+a^-a^-$, $a^+a^+a^-$, $a^+a^+a^+$. Les groupes spatiaux correspondants sont respectivement $\text{Im}\bar{3}$, $\text{R}\bar{3}c$, Pnma et $\text{I}4/\text{mmm}$.

II.2 Empilement de couches compactes AO_3 . Les polytypes hexagonaux.

Une autre approche de la description de la structure perovskite a été développée : elle résulte de couches compactes formées pour 75 % d'anions O et pour 25 % de cations A. Ces plans de composition AO_3 ont un arrangement de type AuCu_3 (figure II.3) et sont empilés suivant la direction $[111]$ de la maille cubique (figure II.4). Les cations B occupent tous les sites octaédriques anioniques disponibles du réseau. Il en résulte la composition globale ABO_3 .

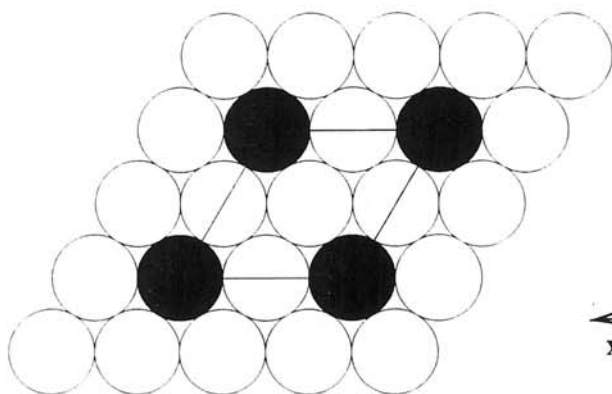


Figure II.3 - Couche $[\text{AO}_3]$.

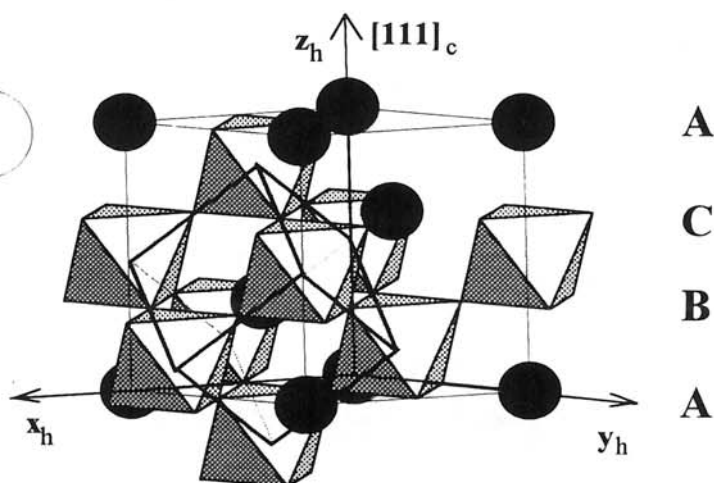


Figure II.4 - Relation entre les mailles cubique et hexagonale.

Si on se place dans la maille hexagonale, les plans AO_3 s'empilent suivant la direction $[001]$. L'empilement compact de ces couches conduit à la formation d'un octaèdre d'anions O par couche AO_3 . A partir d'une couche A, il y a deux possibilités pour une autre couche (B ou C) de se positionner de façon à former un empilement compact. L'empilement selon la séquence de couches ABCABC entraîne la formation d'octaèdres MO_6 à sommets communs et il en résulte une maille cubique. On parle alors de "couche cubique" lorsque les octaèdres partagent un sommet commun et on la symbolise par la lettre "c" et réciproquement, on parle de "couche hexagonale" (symbole "h") pour une couche où les octaèdres MO_6 partagent une face commune (empilement ABAB).

Environnement du cation A

L'environnement du cation A est cuboctaédrique dans les perovskites cubiques. Grâce à cette description de la structure perovskite sous forme de couches, on peut déduire cet environnement de la façon suivante (figure II.5) :

Trois oxygènes de chacune des couches AO_3 immédiatement supérieure et inférieure (respectivement notée A et C sur la figure II.5) forment un antiprisme autour du cation A. Un hexagone, formé par les six oxygènes premiers voisins de A et appartenant à la même couche AO_3 que le cation A (couche B sur la figure II.5), entoure ce prisme dans le plan médian.

En revanche, dans la perovskite hexagonale de type 2H, où la séquence des couches est ABAB, les trois oxygènes de chacune des couches AO_3 immédiatement supérieure et inférieure (notées A) forment un prisme, avec comme précédemment un hexagone d'oxygènes dans le plan médian (issu de la couche B). On parle parfois dans ce cas d'environnement anticuboctaédrique (figure II.6).

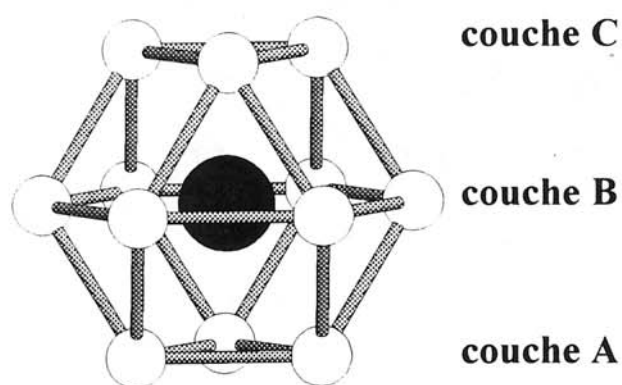


Figure II.5 - Environnement du cation A dans la perovskite cubique 3C.

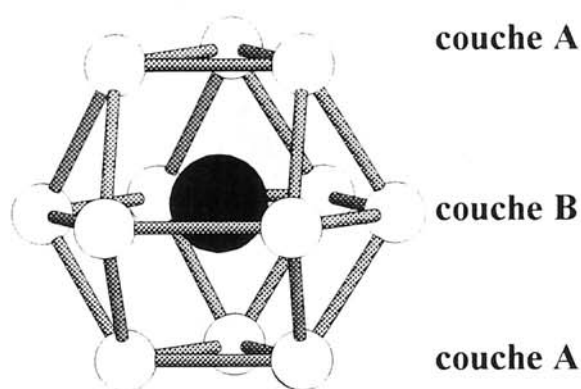


Figure II.6 - Environnement du cation A dans la perovskite hexagonale 2H.

Polytypes hexagonaux

On peut considérer des séquences de couches qui sont des cas intermédiaires entre la perovskite hexagonale (2H) et la perovskite cubique. Des études exhaustives ont été menées dans ce domaine (Patterson *et al.*, 1965). Certains "polytypes" sont rassemblés dans le tableau II.1 et les plus courants schématisés figures II.7. Sur la gauche de chaque représentation structurale, les lettres A, B, C schématisent comment les couches sont agencées entre elles, tandis que, sur la droite, les lettres "h" et "c" indiquent s'il s'agit de couches "hexagonale" ou "cubique". Il s'en suit une séquence de couches caractéristiques pour chaque polytype. On peut ainsi en déduire le pourcentage de couches "cubiques" par rapport au nombre total de couches. Ces informations sont indiquées en légende de chaque dessin, accompagné du nom du type structural (Le nombre et la lettre représentent respectivement le nombre de couches

nécessaires pour caractériser une maille complète et le système cristallin compatible avec l'agencement des octaédres (H : hexagonal ; R : rhomboédrique ; C : cubique)) et d'un exemple bien connu.

Type struct.	Séquence couches	Exemple	Paramètres a (Å) c (Å)		Groupe d'espace	Référence
2H	h ₂	BaNiO ₃	5,629	4,811	P6 ₃ mc	Takeda <i>et al.</i> , 1976.
3C	c ₃	SrTiO ₃	3,905		Pm $\bar{3}$ m	Meyer <i>et al.</i> , 1978.
4H	(hc) ₂	BaMnO ₃	5,643	9,232	P6 ₃ /mmc	Chamberland <i>et al.</i> , 1970.
5H	hhccc	Ba ₅ Ta ₄ O ₁₅	5,776	11,86	P $\bar{3}$ m1	Shannon <i>et al.</i> , 1970.
6H	(hcc) ₂	BaTiO ₃	5,735	14,05	P6 ₃ /mmc	Burbank <i>et al.</i> , 1948.
8H	(hccc) ₂	Ba ₂ CrTaO ₆	5,738	18,783	P6 ₃ /mmc	Choy <i>et al.</i> , 1993.
8H	h ₂ c ₆	Ba ₈ Ti ₃ Ta ₄ O ₂₄	5,791	18,865	P6 ₃ /mmc	Mössner <i>et al.</i> , 1986 a.
9R	(hhc) ₃	BaRuO ₃	5,75	21,6	R $\bar{3}$ m	Donohue <i>et al.</i> , 1965.
10H	(hcccc) ₂	Ba ₁₀ W ₆ Li ₄ O ₃₀	5,760	23,742	P6 ₃ mc	Negas <i>et al.</i> , 1973.
10H	(hhhcc) ₂	Cs ₄ Ni ₃ CdF ₁₂	6,238	25,362	P6 ₃ /mmc	Dance <i>et al.</i> , 1984.
11H	h ₄ ch ₂ ch ₂ c	Ba ₁₁ Re _{7/4} Nb _{7/4} W _{7/2} O ₃₃	5,872	25,660	P $\bar{3}$ m1	Mössner <i>et al.</i> , 1986 a.
12R	(hhcc) ₃	Ba ₄ ZrRu ₃ O ₁₂	5,788	28,776	R $\bar{3}$ m	de Vreugd <i>et al.</i> , 1984.
12H	(hhhccc) ₂	BaCoO _{2.6}	5,671	28,545	P6 ₃ /mmc	Jacobson <i>et al.</i> , 1980.
14H	(hchccc) ₂	BaVO ₃	5,650	32,467	P6 ₃ /mmc	Chamberland <i>et al.</i> , 1971.
18R	(h ₂ c ₄) ₃	Ba ₆ Nb ₄ TiO ₁₈	5,777	42,460	R $\bar{3}$ m	M. Mössner <i>et al.</i> , 1985.
21R	(h ₂ c ₅) ₃	Ba ₇ Nb ₄ Ti ₂ O ₂₁	5,767	49,485	R $\bar{3}$ m	Mössner <i>et al.</i> , 1986 b.
24R	(h ₄ ch ₂ c) ₃	Ba ₈ Re ₂ W ₃ O ₂₄	5,810	55,520		Kemmler-Sack <i>et al.</i> , 1980.
27R	((hc) ₃ hcc) ₃	BaCrO ₃	5,652	62,75	R $\bar{3}$ m	Haradem <i>et al.</i> , 1980.
27R	(h ₂ c ₃ h ₂ c ₂) ₃	Ba ₉ Nb ₆ WO ₂₇	5,793	63,410	R $\bar{3}$ m	Kemmler-Sack <i>et al.</i> , 1980.

Tableau II.1 - Exemples de polytypes de la perovskite.

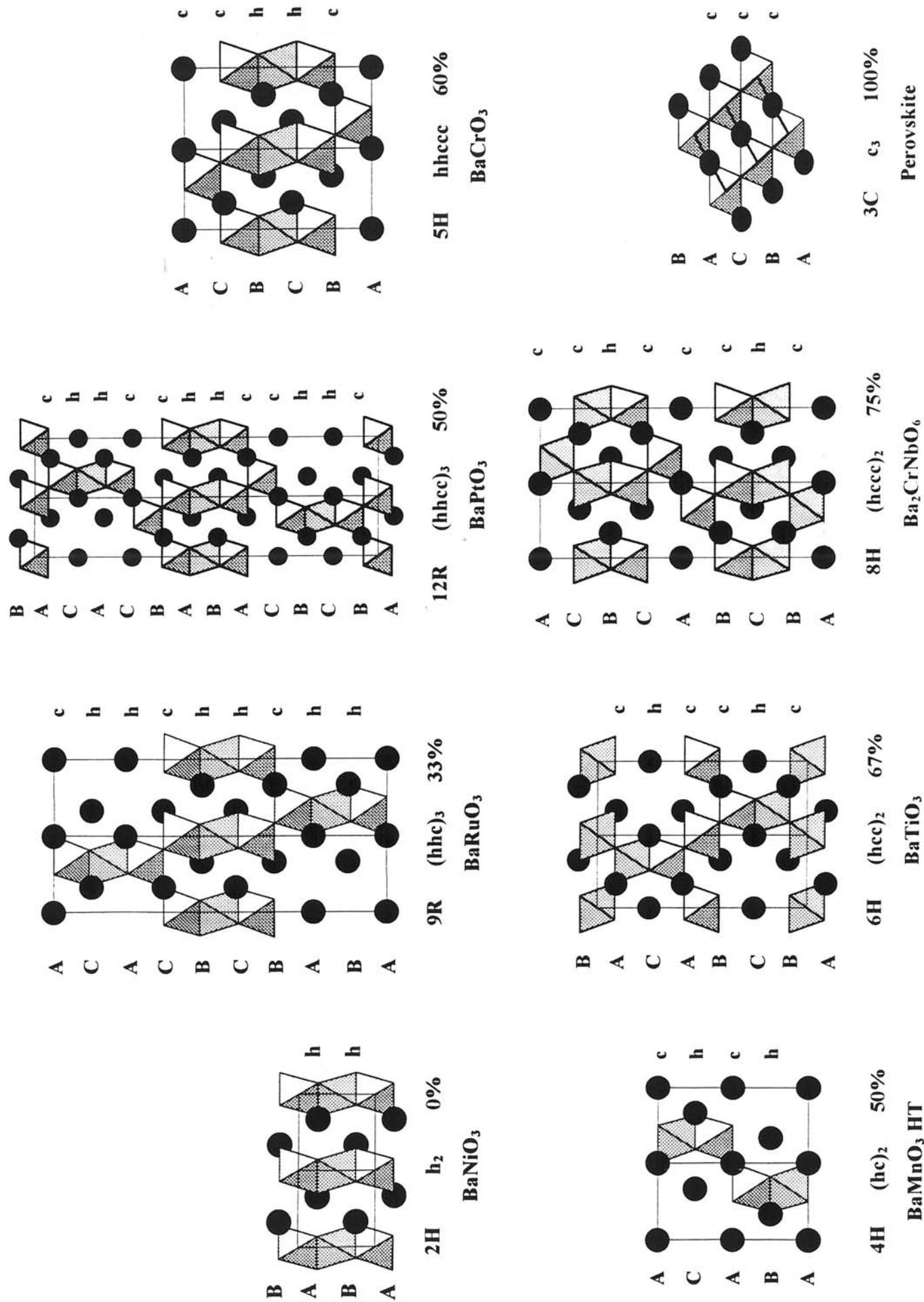


Figure II.7 - Représentation de certains polytypes de la perovskite (projection selon $[110]$).

Cas particuliers : les structures des phases $Ba_3Ln_4O_9$ et $K_4Zr_5O_{12}$.

Dans les polytypes des perovskites, l'empilement est tel que deux couches successives sont toujours de types différents. Ceci implique qu'il n'existe qu'un site, octaédrique, pour les cations B entre deux couches $[AO_3]$.

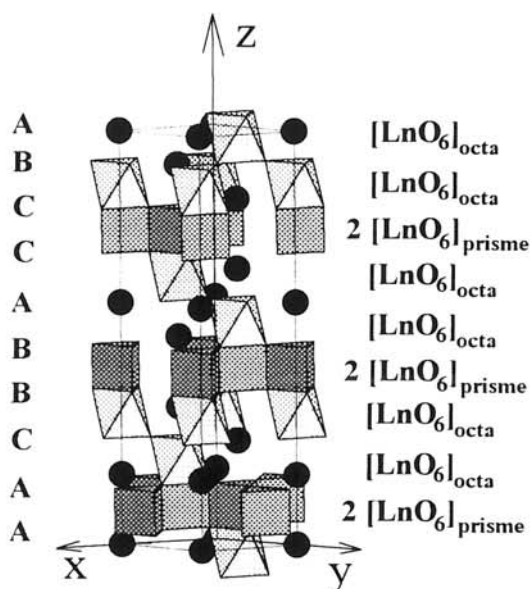


Figure II.8 - Structure des phases $Ba_3Ln_4O_9$ (Ln = Sc, Gd → Lu).

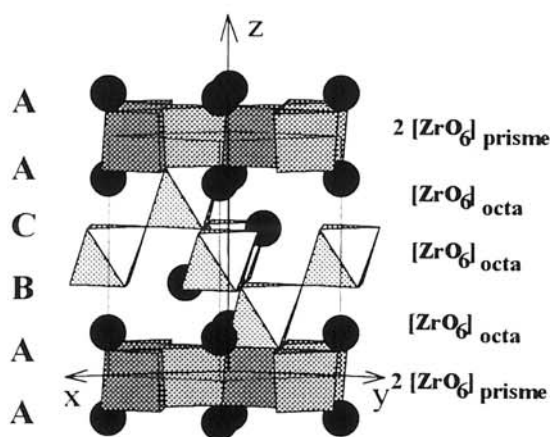


Figure II.9 - Structure de $K_4Zr_5O_{12}$.

Les structures des phases $Ba_3Ln_4O_9$ (Kovba *et al.*, 1970 ; Krüger *et al.*, 1983 et 1984 ; Müller-Buschbaum *et al.*, 1990 a et 1993, figure II.8) et $K_4Zr_5O_{12}$ (Gatehouse *et al.*, 1980, figure II.9) peuvent elles aussi être décrites respectivement par l'empilement de neuf et quatre couches $[AO_3]$ le long de l'axe c, mais dans lequel deux couches successives sont périodiquement du même type. Il existe deux sites prismatiques (partageant une arête entre eux et une face avec un octaèdre) entre deux couches $[AO_3]$ successives de même type. Les cations occupant ces sites prismatiques doivent avoir une taille suffisamment importante pour minimiser les forces coulombiennes entre les deux couches de même type.

Partant de ces analogies structurales et se basant sur les mêmes principes d'empilement, on peut imaginer d'autres types structuraux qui aurait pour formule générale $A_nB_{n+1}O_{3n}$. A notre connaissance, il n'existe jusqu'à présent que les membres $n = 3$ ($Ba_3Ln_4O_9$) et $n = 4$ ($K_4Zr_5O_{12}$) de cette famille.

CHAPITRE III :

LE SYSTEME $BaBiO_3$ - $BaRuO_3$.

Déjà amorcée lors de la mise en évidence de la supraconductivité de BaPb_{1-x}Bi_xO₃ (Sleight *et al.*, 1975), la découverte de la supraconductivité dans les composés Ba_{1-x}K_xBiO_{3-y} (Cava *et al.*, 1988) a renouvelé l'intérêt porté à l'étude des systèmes à base de BaBiO₃.

Bien que les structures des composés BaBiO₃ et BaRuO₃ soient bien connues, le système BaBiO₃-BaRuO₃ n'avait jamais été étudié auparavant. Nous avons donc entrepris une étude de ce système ; notre but étant de mettre en évidence de nouveaux composés présentant en particulier des propriétés électroniques intéressantes. Trois nouvelles phases ont été isolées dans nos conditions de préparation :

- une solution solide, de formule générale Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆ pour x compris entre 0 et 2/3 et
- les composés définis Ba₂BiRuO₆ et Ba₃BiRu₂O₉.

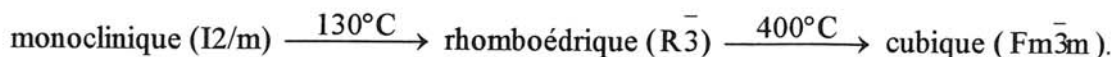
III.1 Rappels sur les structures de BaBiO₃ et de BaRuO₃

1) Structure de BaBiO₃

La structure cristalline de BaBiO₃ a été décrite simultanément par Cox et Sleight (1976, 1979) ainsi que par Thornton et Jacobson (1978). Elle dérive de celle de la perovskite ordonnée (elpasolite) Ba₂B'B''O₆, dans laquelle les deux sites cristallographiques distincts B' et B'' sont occupés par le même élément (le bismuth), à deux degrés d'oxydation différents (III et V) et ceci en accord avec la configuration électronique du bismuth ([Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p³).

A 25°C, les paramètres de la maille sont $a = 6,181 \text{ \AA}$; $b = 6,136 \text{ \AA}$; $c = 8,670 \text{ \AA}$ et $\beta = 90,17^\circ$ (I2/m). Les distances B'-O et B''-O sont très différentes et correspondent respectivement aux degrés d'oxydation III ($d(\text{Bi}^{\text{III}}-\text{O}) = 2,28 \text{ \AA}$) et V ($d(\text{Bi}^{\text{V}}-\text{O}) = 2,12 \text{ \AA}$).

Cox et Sleight ont par ailleurs montré l'existence de deux modifications structurales en fonction de la température, à 130°C et 400°C selon le schéma :



Ces transitions correspondent à un changement de l'axe de rotation de l'octaèdre rigide [BiO₆] (Cox et Sleight, 1979).

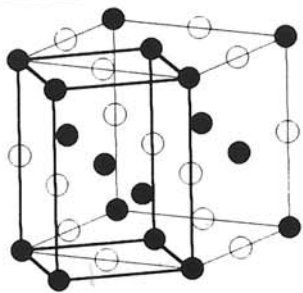
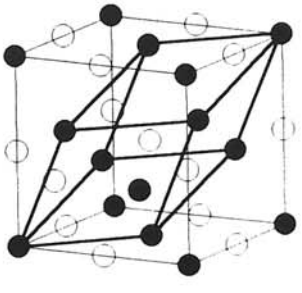
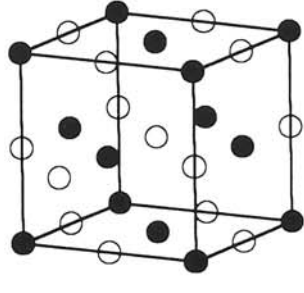
		
Maille monoclinique $I2/m$	Maille rhomboédrique $R\bar{3}$	Maille cubique $Fm\bar{3}m$
$a_m \approx b_m \approx \sqrt{2} a_o$ $c_m \approx 2 a_o$ $\beta_m \approx 90^\circ$	$a_r \approx \sqrt{2} a_o ; \alpha_r \approx 60^\circ$ $(a_h \approx \sqrt{2} a_o ; c_h \approx 2\sqrt{3} a_o)$	$a = b = c = 2 a_o$
a_o représente le paramètre de la phase cubique de la perovskite. Les sites B' et B'' sont respectivement représentés par des cercles noirs et blancs.		

Figure III.1 : a) Relation entre les mailles monoclinique (traits gras) et cubique (traits fins).
 b) Relation entre les mailles rhomboédrique (traits gras) et cubique (traits fins).
 c) Perovskite ordonnée de type elpasolite.

Les relations matricielles entre les différentes mailles cristallines (Figure III.1) sont les suivantes :

$$P_{c \rightarrow m} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad P_{c \rightarrow r} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad P_{c \rightarrow h} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ \bar{1} & 1 & 2 \\ 0 & \bar{1} & 2 \end{pmatrix}$$

En conclusion, le point important sur le plan structural est l'existence de deux sites indépendants pour le bismuth avec pour corollaire la formulation détaillée Ba₂Bi^{III}Bi^VO₆.

2) Structure de BaRuO₃

BaRuO₃ cristallise selon une structure perovskite hexagonale de type 9R ($a = 5,75 \text{ \AA}$; $c = 21,60 \text{ \AA}$; $R\bar{3}m$; Donohue *et al.*, 1965). Sa structure peut être décrite comme un empilement de 9 couches $[BaO_3]$ perpendiculaires à l'axe c et selon la séquence $(hhc)_3$.

Elle résulte de l'agencement tridimensionnel d'entités $[Ru_3O_{12}]^{12-}$, constituées de 3 octaèdres à faces communes, ces entités étant liées entre elles par un sommet commun (figure III.2).

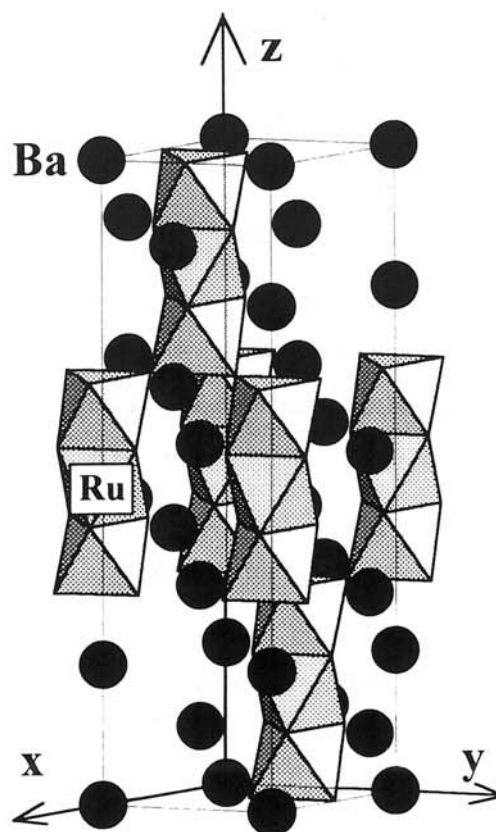


Figure III.2 - Représentation spatiale de la structure de BaRuO₃.

III.2 Conditions expérimentales de synthèse

Les différentes compositions du système Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆ pour $0 < x < 2$ ont été préparées par réaction à l'état solide à partir de mélanges appropriés de BaBiO₃ et BaRuO₃.

BaBiO₃ a été préalablement préparé, par réaction à l'état solide, à partir d'un mélange intime de BaCO₃ et de Bi₂O₃, chauffé à l'air à 750°C pendant 24 heures, puis à 850°C pendant 3 jours.

De même, BaRuO₃ a été obtenu à partir de BaCO₃ et de RuO₂ chauffés à l'air, pendant 24 heures à 850°C, puis pendant 10 jours à 1100°C.

Les mélanges réactionnels sont chauffés sous courant d'oxygène pendant des périodes très longues pouvant atteindre une vingtaine de jours entrecoupés de broyages afin d'homogénéiser les réactions. Au cours de ces étapes, l'évolution des produits réactionnels est suivie par diffraction X. En fin de réaction, lorsqu'aucune évolution du diagramme X n'est observée, les produits sont refroidis lentement selon le profil thermique du four.

Pour $0 < x < 2/3$, l'analyse des diagrammes de diffraction X révèle l'existence d'une solution solide de type BaBiO₃. La température de préparation est de 850°C et le temps de chauffe de 15 jours.

Pour $x = 1$, le composé défini Ba₂BiRuO₆ a été préparé à la température de 1000°C pendant vingt jours.

Enfin, pour $x = 4/3$, la phase Ba₂Bi_{2/3}Ru_{4/3}O₆ qui, sur le plan structural correspond à la formulation Ba₃BiRu₂O₉, a été isolée à la température de 1000°C (10 jours). Pour les compositions intermédiaires, les diagrammes de RX révèlent l'existence de domaines biphasés.

III.3 La solution solide Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆ $0 \leq x \leq 2/3$.

1) Détermination et évolution des paramètres cristallins.

Les diagrammes de diffraction X correspondant aux compositions 0,2 0,4 0,5 0,6 et 0,67 ont été plus particulièrement analysés. Ceux-ci montrent clairement que cette solution solide ($0 \leq x \leq 0,67$) est isotype de BaBiO₃. Le simple examen de ces diagrammes ne permet pas de distinguer entre les variétés rhomboédrique ($R\bar{3}$) et monoclinique centrée (I2/m). Les paramètres cristallins correspondant à ces deux possibilités sont rassemblés dans le tableau III.1. L'indexation de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ est donnée dans le tableau III.2 en considérant la maille rhomboédrique.

L'évolution du volume de la maille cristalline (I2/m) est représentée dans la figure III.3. La substitution du ruthénium au bismuth s'accompagne d'une diminution monotone du volume de la maille. Ceci peut être expliqué par la plus petite taille des ions ruthénium (IV ou V) par rapport au bismuth (III ou V) en site octaédrique ($r_{Ru}^{IV} = 0,62 \text{ \AA}$; $r_{Ru}^V = 0,57 \text{ \AA}$; $r_{Bi}^{III} = 1,03 \text{ \AA}$; $r_{Bi}^V = 0,76 \text{ \AA}$).

Groupe d'espace	$R\bar{3}$	I2/m
a (Å)	6,055(1)	6,037(1)
b (Å)		6,049(1)
c (Å)	14,761(1)	8,557(1)
β (°)		90,313(6)

Tableau III.1 - Paramètres de la phase Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ dans les groupes d'espace $R\bar{3}$ et I2/m.

I/I_0	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I_0	$h\ k\ l$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$
3	1 0 1	4,94	{4,94	28	3 0 0	1,746	{1,748
	0 0 3		4,92		2 1 4		1,746
6	0 1 2	4,27	4,27	7	2 2 0	1,512	1,513
100	1 1 0	3,018	{3,027	9	2 0 8	1,509	1,509
	1 0 4		3,018				
3	1 1 3	2,575	{2,578	10	1 3 4	1,352	1,353
	0 1 5		2,573	10	1 2 3	1,350	1,350
27	0 2 4	2,136	2,137	3	4 0 4	1,235	1,235
1	2 1 1	1,960	{1,960	2	0 0 12	1,231	1,230
	2 0 5		1,956				
2	1 2 2	1,909	{1,914				
	1 1 6		1,909				

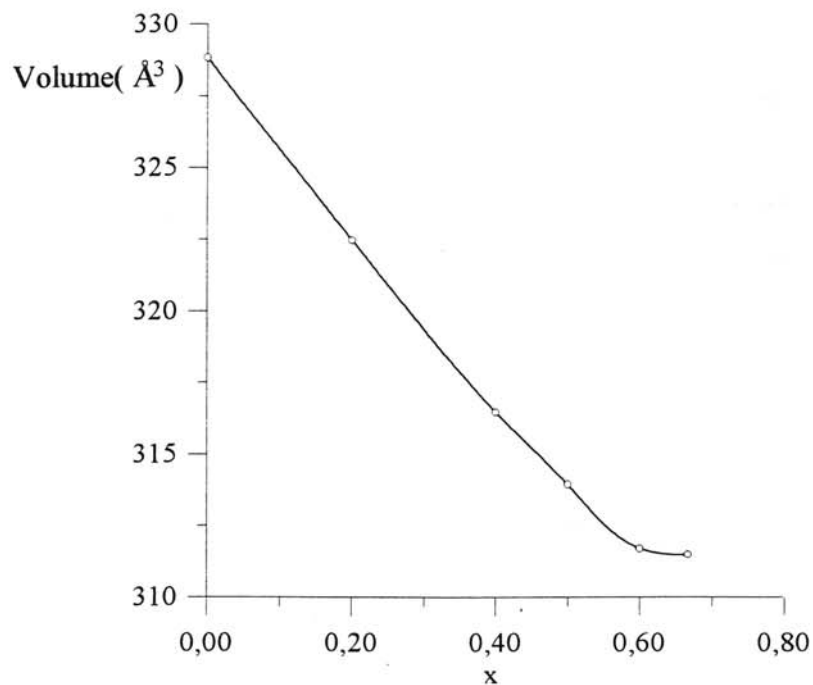
Tableau III.2 - Intensités relatives et indexations de Ba₂(Bi_{4/3}Ru_{2/3})O₆ ($\bar{R}3$).

Figure III.3 - Variation du volume de la maille en fonction du taux de substitution du ruthénium au bismuth.

2) Affinement de la structure par la méthode de Rietveld pour la composition $x = 2/3$ (Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆).

L'affinement du diagramme de diffraction X a été réalisé en considérant les trois possibilités de variétés allotropiques de BaBiO₃. Les valeurs finales des facteurs de reliabilité sont rassemblées dans le tableau III.3. Il apparaît clairement que le modèle cubique (Fm $\bar{3}$ m) donne des facteurs de confiance nettement plus élevés, ce qui nous a conduit à rejeter cette hypothèse, et ceci d'autant plus que la variété cubique correspond à la forme haute température de BaBiO₃.

L'obtention de facteurs de reliabilité très proches dans le cas des symétries rhomboédrique (R $\bar{3}$) et monoclinique (I2/m) ne permet pas de trancher clairement entre ces deux hypothèses (Tableau III.3).

Groupe d'espace	R _i (%)	R _p (%)	R _{wp} (%)
Fm $\bar{3}$ m	8,83	11,96	15,78
R $\bar{3}$	3,22	7,71	10,7
I2/m	3,28	7,39	10,5

Tableau III.3 - Facteurs de reliabilité pour les groupes d'espace Fm $\bar{3}$ m, R $\bar{3}$ et I2/m.

L'affinement du taux d'occupation de ruthénium dans les sites B' et B'', et le calcul des distances interatomiques qui en découle (tableaux III.4 et III.5), montrent sans ambiguïté que cet élément n'occupe que le plus petit site octaédrique (B''). L'accord entre les profils expérimental et calculé peut être observé sur la figure III.4.

Atome	Position	x	y	z	B (Å ²)
Ba	4i	0,502(1)	0	0,253(2)	0,23(4)
2/3 Ru + 1/3 Bi	2c	0	0	1/2	0,55(7)
Bi	2a	0	0	0	0,29(7)
O ₁	4i	-0,024(12)	0	0,262(8)	0,06(60)
O ₂	8j	0,247(6)	0,305(9)	0,057(6)	0,06(60)

Tableau III.4 - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique dans l'hypothèse monoclinique de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆.

Atome	Position	x	y	z	B (Å ²)
Ba	6c	0	0	0,250(5)	0,25(4)
2/3 Ru + 1/3 Bi	3b	0	0	1/2	0,53(7)
Bi	3a	0	0	0	0,32(7)
O	18f	0,540(4)	0,561(4)	0,057(6)	0,60(54)

Tableau III.4 bis - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique dans l'hypothèse rhomboédrique de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆.

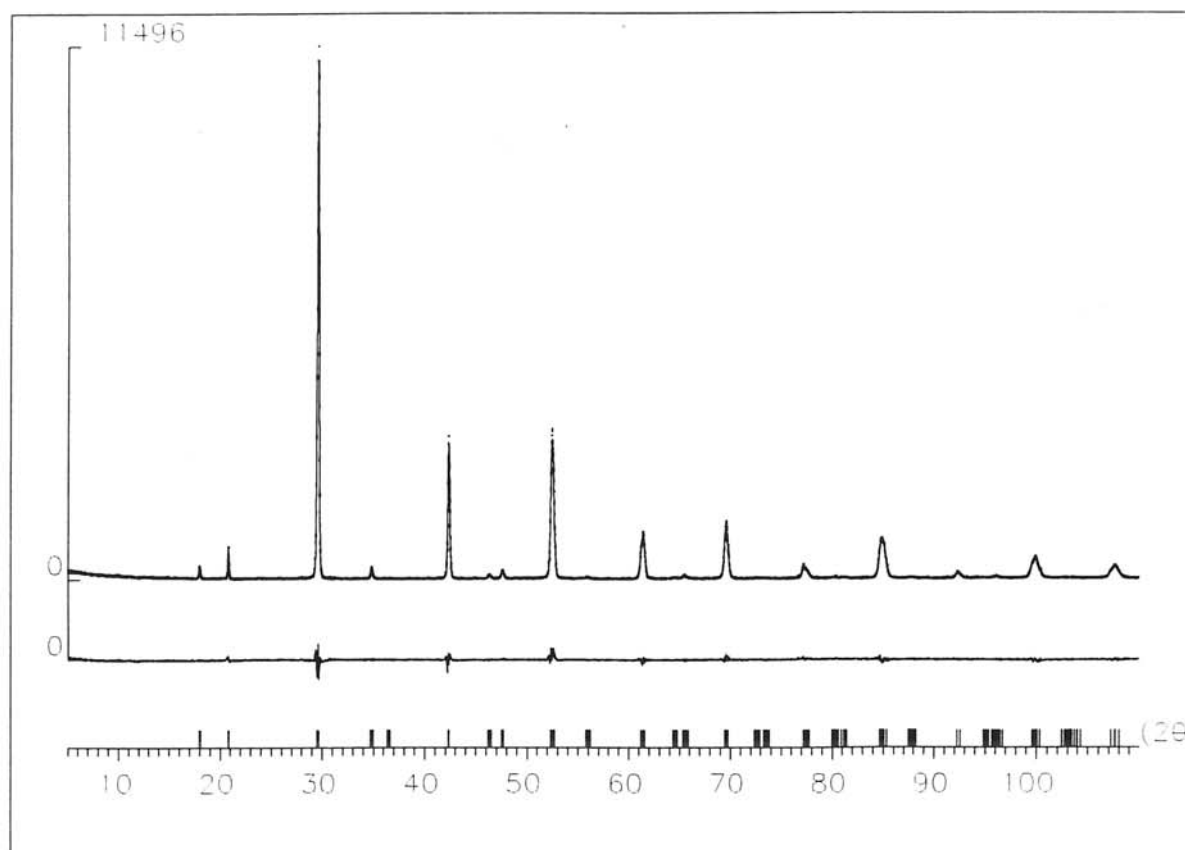


Figure III.4 - Profils des diagrammes observé (...), calculé (-) et différence de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ (R3).

La structure cristalline (figure III.5) peut donc être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres à sommets communs, alternativement occupés par les seuls atomes de bismuth d'une part et par M d'autre part (M représente $2/3$ de ruthénium et $1/3$ de bismuth pour $x = 2/3$).

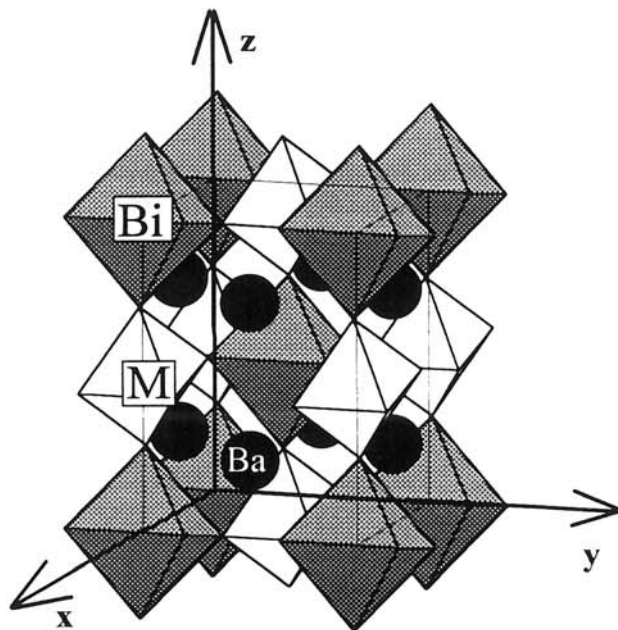
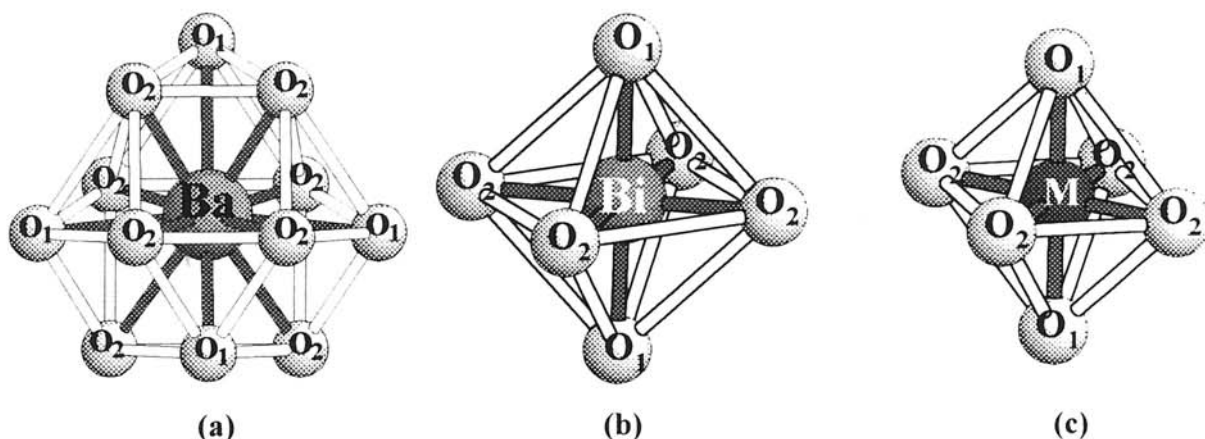


Figure III.5 - Représentation spatiale de la structure de $\text{Ba}_2\text{Bi}_{4/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_6$.

Les valeurs des distances moyennes Bi-O pour le bismuth placé à l'origine (site B' : figures III.5 et III.6 b) sont respectivement $2,32 \text{ \AA}$ pour l'hypothèse rhomboédrique et $2,34 \text{ \AA}$ pour le modèle monoclinique (Tableau III.5 et III.5 bis). Ces valeurs sont très proches de celles observées pour BaBiO_3 ($2,31 \text{ \AA}$; Thornton *et al.*, 1978) pour le bismuth trivalent. La distance moyenne M-O observée ($1,98 \text{ \AA}$, hypothèse monoclinique ; $2,00 \text{ \AA}$, hypothèse rhomboédrique) s'explique par la substitution du ruthénium au bismuth pentavalent dans le site B" (figure III.6 c).

L'atome de baryum occupe un site cuboctaédrique (figure III.6 a), avec une distance moyenne Ba-O de l'ordre de $3,04 \text{ \AA}$, quelque soit l'hypothèse considérée. La valeur observée est en bon accord avec la coordinence 12 du baryum ($r_{\text{Ba}}^{2+} = 1,61 \text{ \AA}$).



Figures III.6 - Représentations des environnements du baryum, du bismuth et de M ($M = 2/3 \text{ Ru} + 1/3 \text{ Bi}$) dans l'hypothèse monoclinique.

Ba-O ₁	2 × 3,030 (4)	Ba-O ₂	2 × 2,647 (44)	M-O ₁	2 × 2,040 (69)
Ba-O ₁	2,864 (75)	Ba-O ₂	2 × 3,025 (46)	M-O ₂	4 × 1,957 (43)
Ba-O ₁	3,177 (75)	Ba-O ₂	2 × 3,076 (44)	Bi-O ₁	2 × 2,248 (69)
		Ba-O ₂	2 × 3,430 (46)	Bi-O ₂	4 × 2,389 (47)

Tableau III.5 - Principales distances interatomiques (Å) dans l'hypothèse monoclinique de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆.

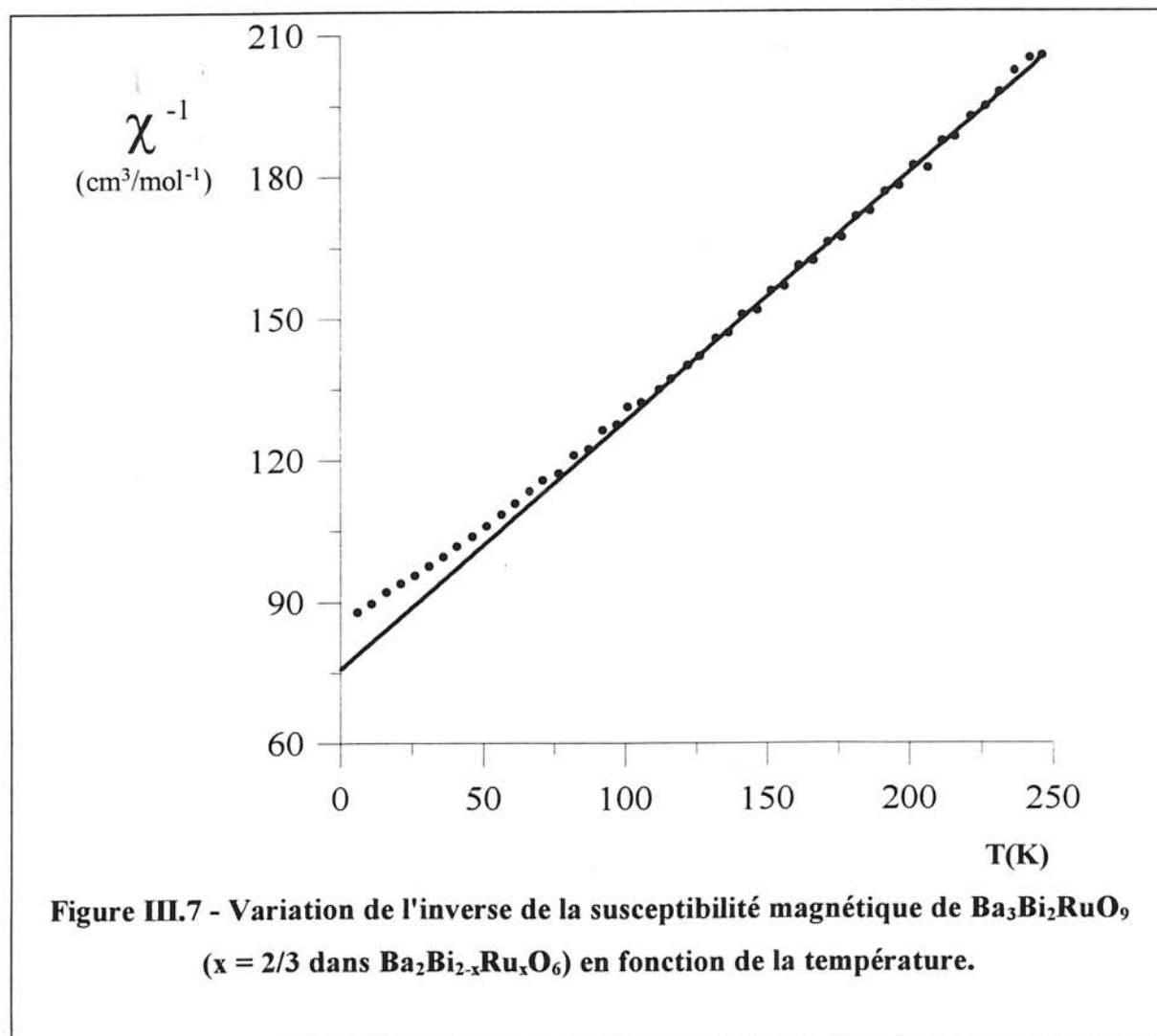
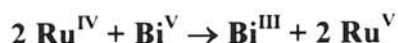
Ba-O	3 × 2,726 (23)	Ba-O	3 × 3,010 (26)	M-O	6 × 2,002 (26)
Ba-O	3 × 3,338 (23)	Ba-O	3 × 3,066 (26)	Bi-O	6 × 2,317 (26)

Tableau III.5 bis - Principales distances interatomiques (Å) dans l'hypothèse rhomboédrique Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆.

3) Mesures magnétiques

La variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ ($x = 2/3$) (figure III.7) suit une loi de Curie-Weiss, avec une constante de Curie expérimentale $C_{\text{exp}} = 1,865 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ pour un atome de ruthénium. Cette valeur est très voisine de celle calculée pour du ruthénium pentavalent en site octaédrique (t_{2g}^3 , $C_{\text{th}} = 1,875 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$) alors que pour du ruthénium tétravalent (t_{2g}^4), la constante de Curie serait

voisine de $C = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$. On peut donc penser que dans tout le domaine de la solution solide, il se produit un transfert de charge entre le ruthénium et le bismuth selon le schéma :



4) Absorption X

Des expériences d'absorption X (XANES et EXAFS) au seuil L_{III} du bismuth ont été effectuées sur les phases Bi₂O₃, BaBiO₃, Ba₂Bi_{3/2}Ru_{1/2}O₆, Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ ainsi que sur une série de composés Ba₂Bi_{2-x}A_xO_{6-x/2} (A = Ca, Sr ; $x = 1/3, 2/3, 1$), de façon à avoir une large série de phases dans lesquelles le degré d'oxydation du bismuth varie de V (Ba₂CaBiO_{5.5} ; Ba₂SrBiO_{5.5}) à III (Bi₂O₃). Ces expériences nous ont permis de confirmer la valence mixte du bismuth mais également des informations sur l'environnement local de cet ion. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec A. DEMOURGUES.

Les composés Ba₂Bi_{2-x}A_xO_{6-x/2} (A = Ca, Sr ; x = 1/3, 2/3 et 1) ont été préparés, à partir de l'oxyde de bismuth Bi₂O₃ α, et des carbonates d'ions alcalino-terreux correspondants (Demourgues *et al.*, 1995). Leur structure est de type perovskite ordonnée, cubique ou légèrement distordue, comme celle de BaBiO₃. Comme le suggère leur formule, ils sont d'autant plus sous-stoechiométriques en oxygène que le taux de substitution de l'ion alcalino-terreux est important. L'intérêt de cette étude est d'évaluer les distances Bi^{III}-O et Bi^V-O au sein des composés Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ et Ba₂Bi_{3/2}Ru_{1/2}O₆, par comparaison avec une série de phases isostructurales et comportant un taux variable de Bi^V.

Les spectres XANES (figure III.8) de l'ensemble de ces composés présentent une évolution monotone avec l'accroissement du taux de bismuth pentavalent et un déplacement du seuil L_{III} vers les hautes énergies. En effet, au fur et à mesure que la concentration en Bi^V s'accroît, il y a apparition de trois pics notés α, β et γ, qui caractérisent trois transitions électroniques distinctes.

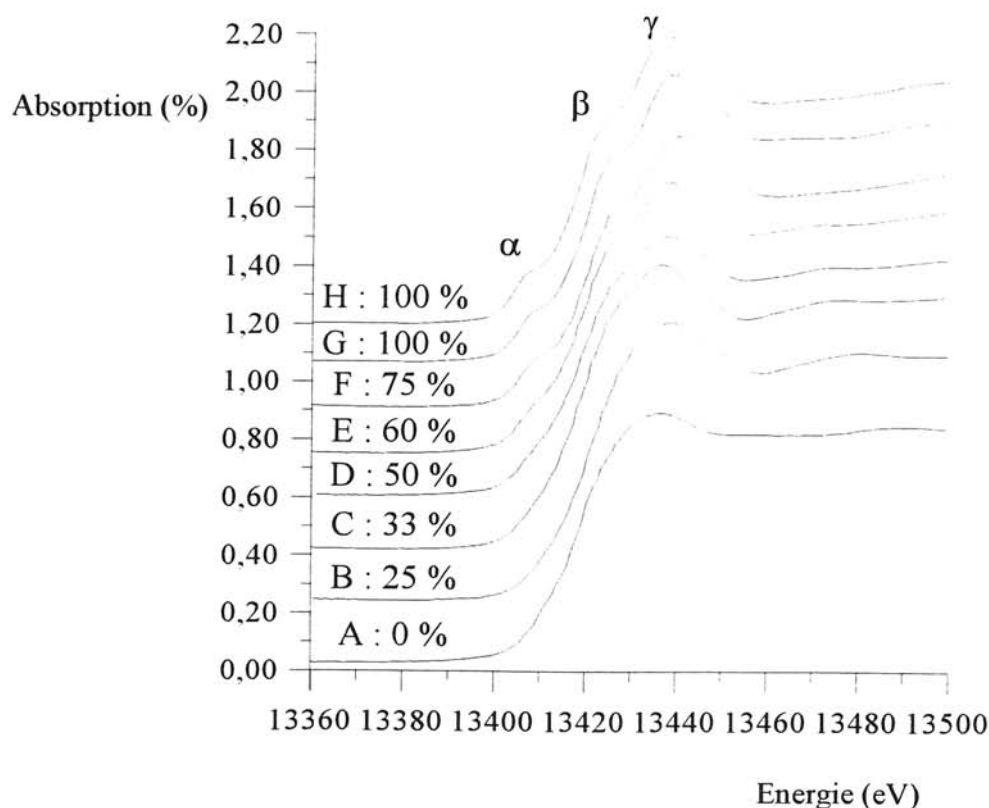


Figure III.8 - Comparaison des spectres d'absorption X au seuil L_{III} du bismuth de :
 Bi₂O₃ (A), Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆ avec x = 2/3 (B) et 1/2 (C), BaBiO₃ (D), Ba₂Bi_{2-x}Ca_xO_{6-x/2}
 avec x = 1/3 (E), x = 2/3 (F), x = 1 (G) et Ba₂SrBiO_{5,5} (H).

Le prépic de plus basse énergie noté α , qui n'est clairement mis en évidence que pour de très fortes concentrations en bismuth pentavalent, est attribuable à la transition $2p_{3/2} \rightarrow 6s$. Celle-ci n'est en effet permise que si le bismuth est pentavalent, la bande $6s$ étant dans ce cas précis complètement vide. Cet épaulement est caractéristique de l'absence du doublet $6s^2$ et permet donc de distinguer le bismuth trivalent du bismuth pentavalent.

Les deux autres prépics, β et γ , sont attribués aux transitions $2p_{3/2} \rightarrow 6d$, le champ cristallin levant la dégénérescence de ce dernier niveau en deux sous-niveaux t_{2g} non liant et e_g antiliant. L'écart énergétique entre les deux pics β et γ est d'autant plus important que le taux de bismuth pentavalent est élevé et rend compte de l'accroissement du champ cristallin.

Dans un premier temps, un affinement EXAFS pour la phase BaBiO₃ a été réalisé. Il nous a permis d'établir des corrélations entre la nature des liaisons Bi-O (Bi^V-O et Bi^{III}-O) et les facteurs d'agitation thermique associés. Dans un deuxième temps, ces résultats ont servi de référence à l'affinement des distances radiales, du nombre de voisins et des facteurs de Debye-Waller de l'ensemble des composés analysés et comportant un taux variable de Bi^V.

Les résultats de l'affinement de BaBiO₃ sont reportés dans le tableau III.6 et comparés aux données de diffraction X (Demourgues *et al.*, 1995). On peut noter un écart significatif entre les valeurs des facteurs d'agitation thermique relatifs aux distances Bi^{III}-O et Bi^V-O.

Couches Bi	Analyse des données EXAFS	Analyse des données de diffraction X
Bi ^V -O	$6 \times 2,13 \text{ \AA}$ $2 \sigma^2 = 0,008 \text{ \AA}^2$	$6 \times 2,12 \text{ \AA}$
Bi ^{III} -O	$6 \times 2,33 \text{ \AA}$ $2 \sigma^2 = 0,029 \text{ \AA}^2$	$6 \times 2,33 \text{ \AA}$
Bi-Ba	$8 \times 3,71 \text{ \AA}$ $2 \sigma^2 = 0,008 \text{ \AA}^2$	$8 \times 3,77 \text{ \AA}$
Bi-Bi	$6 \times 4,42 \text{ \AA}$ $2 \sigma^2 = 0,008 \text{ \AA}^2$	$6 \times 4,37 \text{ \AA}$

Tableau III.6 - Comparaison des données d'affinements EXAFS et de diffraction X pour le composé de référence BaBiO₃ (Demourgues *et al.*, 1995).

Les transformées de Fourier des oscillations EXAFS relatives aux phases $\text{Ba}_2\text{Bi}_{4/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_6$, $\text{Ba}_2\text{Bi}_{3/2}\text{Ru}_{1/2}\text{O}_6$, BaBiO_3 et $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($x = 1/3, 2/3$ et 1) sont reportées dans la figure III.9. L'amplitude de la fonction de distribution radiale (FDR) de la première sphère de coordination augmente avec le taux de calcium (ou de strontium) ou encore avec la diminution du taux de ruthénium, en parfait accord avec l'accroissement du taux de bismuth V. De plus, on peut observer un déplacement des spectres vers les fortes distances interatomiques en bon accord avec l'évolution du degré d'oxydation du bismuth.

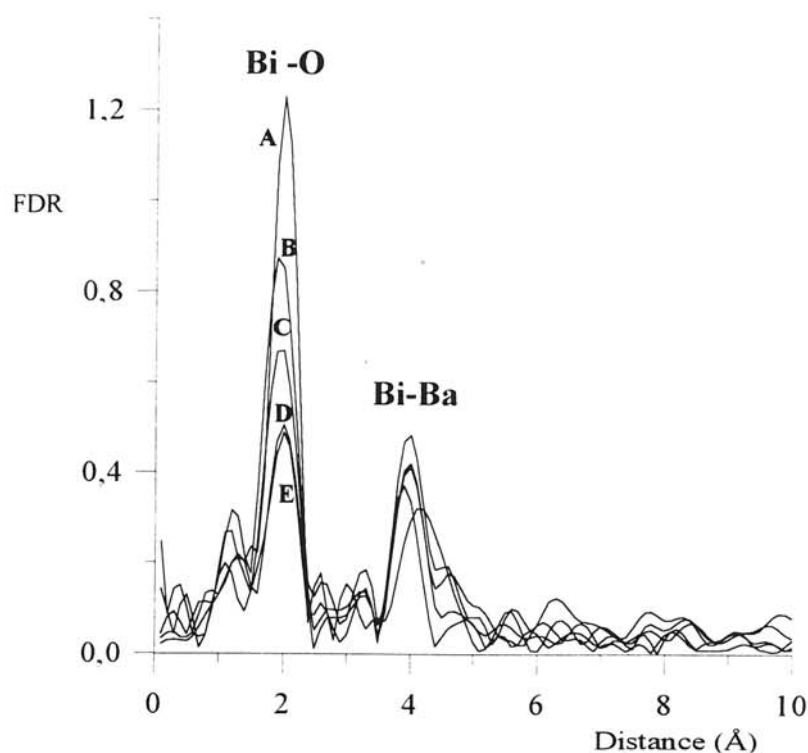


Figure III.9 - Transformées de Fourier associées aux spectres EXAFS au seuil L_{III} du bismuth des phases : $\text{Ba}_2\text{A}_x\text{Bi}_{2-x}\text{O}_{6-x/2}$ $x = 1$ (A) ; $x = 2/3$ (B) ; $x = 1/3$ (C) ; BaBiO_3 (D) et $\text{Ba}_2\text{Bi}_{3/2}\text{Ru}_{1/2}\text{O}_6$ (E).

Les données relatives à l'environnement oxygéné du bismuth ont été analysées pour chacune des phases $\text{Ba}_2\text{Bi}_{4/3}\text{Ru}_{2/3}\text{O}_6$ et $\text{Ba}_2\text{Bi}_{3/2}\text{Ru}_{1/2}\text{O}_6$ et comparées à celles des séries $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x\text{O}_{6-x/2}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$) ainsi qu'à celle de BaBiO_3 (tableau III.7). La distance moyenne Bi-O diminue lorsque le taux d'ion alcalino-terreux (calcium ou strontium) augmente en accord avec l'accroissement du taux de bismuth V. Une évolution similaire peut être observée dans une bien moindre mesure, avec la diminution du taux de ruthénium. Les valeurs des distances $\text{Bi}^{III}\text{-O}$ affinées confirment celles obtenues par affinement structural sur la base des diagrammes de diffraction des rayons X. De plus, l'ensemble du nombre de voisins

corrobore l'existence d'un environnement octaédrique autant pour le cation Bi^{III} que pour Bi^V, dans les deux phases Ba₂Bi_{3/2}Ru_{1/2}O₆ et Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆.

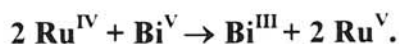
Composé	Taux de Bi ^V	Couche Bi ^V -O			Couche Bi ^{III} -O			<d _{Bi-O} > (Å)
		CN	d _{Bi^V-O} (Å)	2σ ² (Å ²)	CN	d _{Bi^{III}-O} (Å)	2σ ² (Å ²)	
Ba ₂ CaBiO _{5,5}	100 %	5	2,06	0,006	-	-	-	2,06
Ba ₂ Ca _{2/3} Bi _{4/3} O _{5,67}	75 %	5,66	2,06	0,008	5	2,24	0,018	2,10
Ba ₂ Ca _{1/3} Bi _{5/3} O _{5,87}	60 %	6	2,08	0,007	5,5	2,27	0,018	2,15
Ba ₂ SrBiO _{5,5}	100 %	5,5	2,06	0,008	-	-	-	2,06
BaBiO ₃	50 %	6	2,13	0,008	6	2,33	0,029	2,23
Ba ₂ Bi _{3/2} Ru _{1/2} O ₆	33 %	6	2,13	0,007	6	2,28	0,032	2,23
Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆	25 %	6	2,13	0,010	6	2,27	0,033	2,24

Tableau III.7 - Données EXAFS au seuil L_{III} du bismuth pour les compositions x = 0, x = 1/2 et x = 2/3 de la solution solide Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆ et x = 1/3, 2/3 et 1 de Ba₂Bi_{2-x}A_xO_{6-x/2}.

La valeur élevée du facteur de Debye-Waller relatif à la distribution radiale Bi^{III}-O rend compte d'un important désordre statistique. Ce dernier peut être attribué à la paire libre 6s² (doublet non engagé), qui contribue d'une part à la distorsion du site et d'autre part à une diminution du nombre d'atomes d'oxygène autour du bismuth trivalent.

5) Conclusion

Les mesures magnétiques ont clairement montré la présence de ruthénium pentavalent dans la solution solide Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆. Il en résulte qu'entre le bismuth V et le ruthénium IV s'établit un mécanisme de transfert de charge selon le schéma :



S'il en est ainsi et comme il a été observé expérimentalement ($x \leq 2/3$), le domaine de la solution solide doit être limité aux valeurs de x inférieures à 1.

La diffraction X ne permet d'accéder qu'à une valeur moyenne de la distance M-O. En revanche, l'absorption des rayons X au seuil L_{III} du bismuth, qui est une sonde atomique locale, a permis, d'une part, d'accéder à la distance Bi^V-O (2,15 Å) et d'autre part, de confirmer la valeur de la distance Bi^{III}-O.

III.4 Le composé Ba₂BiRuO₆.

L'analyse par diffraction X de composition proche de $x = 1$ du système Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆ montre l'existence de la nouvelle phase Ba₂BiRuO₆.

1) Détermination de la maille cristalline. Microscopie électronique à transmission.

Le diagramme de diffraction X de Ba₂BiRuO₆ (figure III.10) présente de très grandes analogies avec ceux des perovskites hexagonales ; les raies les plus intenses pouvant être indexées avec les paramètres $a \approx 6 \text{ \AA}$ et $c \approx 20,3 \text{ \AA}$. Cette valeur du paramètre c suggère une structure de type 8H et ceci compte tenu que le paramètre c est directement relié au nombre n de couches compactes [BaO₃] de la maille par la relation : $c \approx n \times 2,5 \text{ \AA}$. La valeur $2,5 \text{ \AA}$ est la distance moyenne caractéristique de deux couches [BaO₃] successives. Dans BaRuO₃, cette distance est de l'ordre de $2,4 \text{ \AA}$.

Un examen plus détaillé du diagramme X montre l'existence de raies de faibles intensités et un dédoublement de certains pics principaux, qui ne peuvent pas être indexés dans cette maille hexagonale (figure III.10 encart).

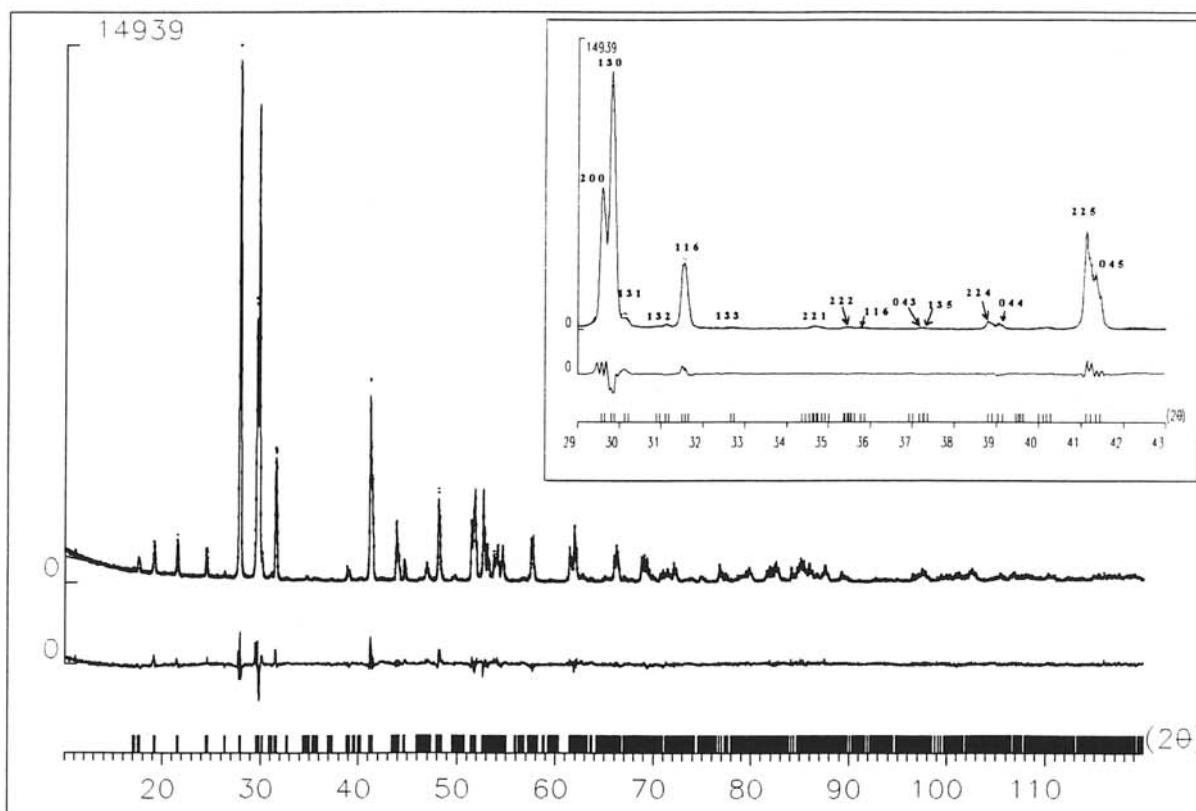


Figure III.10 - Profils expérimental, calculé et différence de Ba₂RuBiO₆.

Il a donc été envisagé une distorsion orthorhombique de la maille cristalline selon les relations vectorielles :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_o &= \mathbf{a}_h \\ \mathbf{b}_o &= 2 \mathbf{b}_h + \mathbf{a}_h \Rightarrow b_o \approx \sqrt{3} \cdot a_h \\ \mathbf{c}_o &= \mathbf{c}_h \end{aligned}$$

Le diagramme de diffraction X a pu être indexé avec les paramètres : $a = 6,037(1) \text{ \AA}$; $b = 10,355(2) \text{ \AA}$; $c = 20,299(3) \text{ \AA}$ (Tableau III.8). Le réseau de Bravais est centré (type C) et laisse présager une structure déformée de type 8H avec la séquence (hccc)₂. Un des sous-groupes compatibles avec le groupe P6₃/mmc (pour une structure idéale 8H (hccc)₂) serait le groupe spatial Cmcm. Une étude par microscopie électronique à transmission a été entreprise afin de confirmer cette hypothèse.

Microscopie électronique à transmission

L'étude de diffraction électronique menée en collaboration avec F. WEILL confirme entièrement l'analyse de diffraction X. Les clichés de diffraction présentés (figure III.11) ont été obtenus par la méthode de sélection d'aire.

Le premier (a) contient les rangées [110]* et [001]* ; l'axe de zone correspondant est donc $[\bar{1}\bar{1}0]$. Les clichés (b), (c), (d) et (e) ont été obtenus par rotation autour de l'axe c* d'un angle de 29, 40, 45 et 59°. Les indexations, les axes de zone, les angles observés et calculés correspondants sont reportés sur chaque cliché (figures III.11).

Nous avons pu ainsi reconstruire l'ensemble du réseau réciproque (f) et confirmer le mode C de la maille orthorhombique.

Nous n'avons observé aucune tâche supplémentaire permettant d'envisager l'existence d'une surstructure. De surcroît, on observe un angle droit sur chaque cliché. Cela nous permet donc de confirmer l'angle β de 90° et de conclure à l'absence de distorsion monoclinique.

I/I ₀	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)
3	1 1 0	5,21	5,21	38	2 2 5	2,193	2,194
5	1 1 1	5,05	5,05	20	0 4 5	2,182	2,182
	0 2 1		5,01	12	2 2 6	2,064	2,065
8	1 1 2	4,63	4,63	6	0 4 6	2,055	2,055
	0 2 2		4,61	5	0 0 10	2,029	2,029
9	1 1 3	4,13	4,13	4	1 3 8	1,936	1,936
	0 2 3		4,11	2	1 5 2	1,923	1,923
7	1 1 4	3,63	3,63	18	1 1 10	1,891	1,891
	0 2 4		3,62	1	1 5 4	1,827	1,827
2	0 0 6	3,382	3,383	12	3 1 5	1,776	1,776
100	1 1 5	3,200	3,203	14	2 4 5	1,768	1,768
53	2 0 0	3,018	3,018	16	1 5 5	1,764	1,764
83	1 3 0	2,994	2,996	17	3 3 0	1,738	1,738
6	1 3 1	2,963	2,964	7	0 6 0	1,725	1,725
1	1 3 2	2,874	2,873	6	3 1 6	1,706	1,706
25	1 1 6	2,834	2,836	5	2 4 6	1,700	1,699
1	1 3 3	2,739	2,739	7	1 5 6	1,694	1,695
2	2 2 0	2,607	2,607	4	2 0 10	1,684	1,684
2	2 2 1	2,586	2,586	7	1 3 10	1,680	1,680
1	2 2 2	2,526	2,525	1	1 5 7	1,622	1,623
1	0 4 2	2,505	2,508	2	0 2 12	1,608	1,608
1	0 4 3	2,415	2,418	8	2 2 10	1,601	1,601
3	2 2 4	2,319	2,319	8	0 4 10	1,597	1,597
2	0 4 4	2,305	2,305	7	4 0 0	1,509	1,509
1	2 0 6	2,251	2,252	11	2 6 0	1,498	1,498
1	1 3 6	2,243	2,243				

Tableau III.8 - Indexations du diagramme de poudre de Ba₂BiRuO₆.

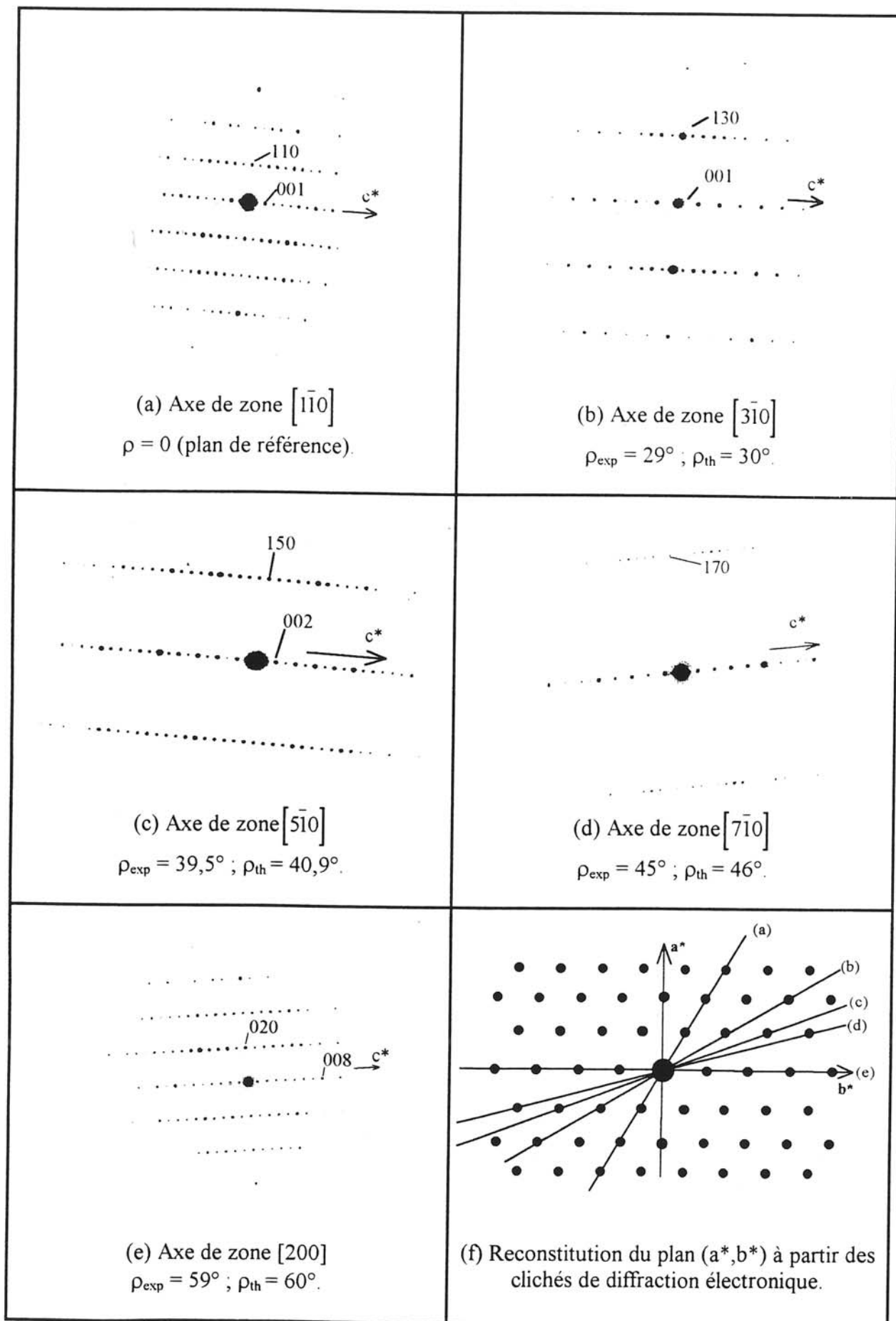


Figure III.11 - Clichés de diffraction électronique en sélection d'aire de $\text{Ba}_2\text{RuBiO}_6$.

ρ correspond à l'angle entre les différents plans.

Les images à Haute Résolution montre une structure régulière, sans intercroissance entre le polytype 8H et d'autres polytypes. Celle correspondant à la figure III.12 montre une projection de la structure suivant la direction [200].

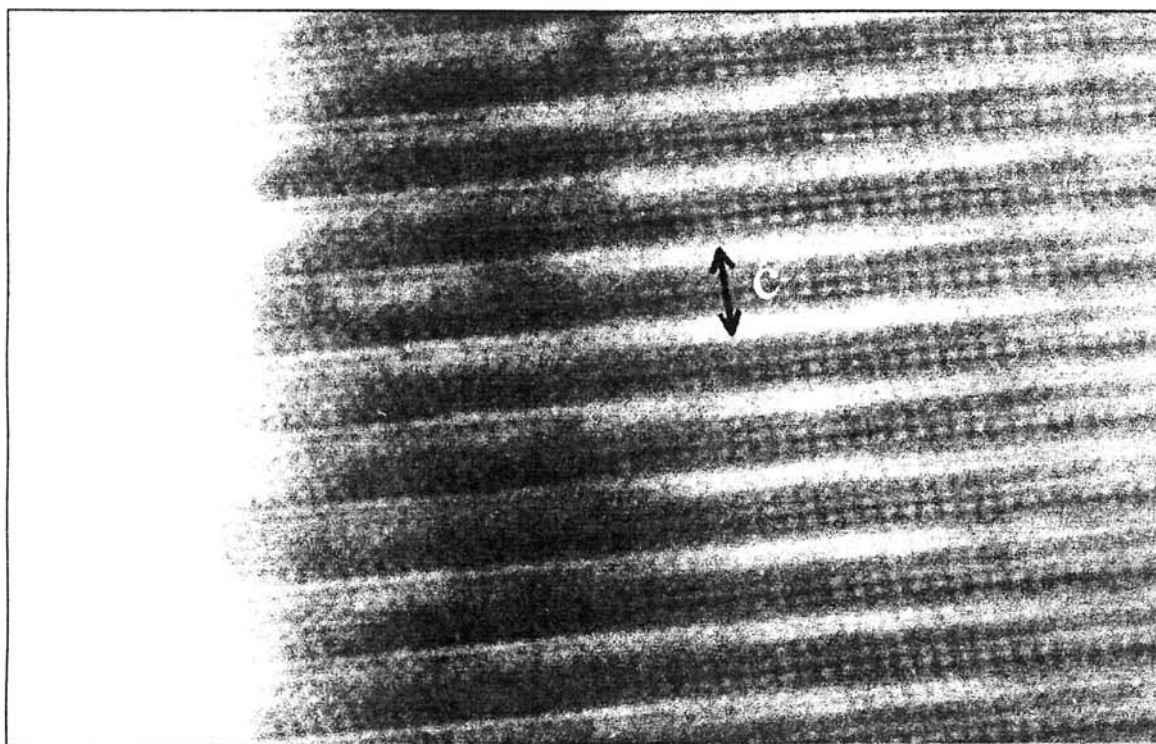


Figure III.12 - Image Haute Résolution de $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$ suivant la direction [200] (Grossissement $\times 5.10^6$).

2) Affinement de la structure par la méthode de Rietveld.

Le diagramme de diffraction X a été enregistré de 10 à 120° (2θ) avec un pas de 0,02° et des temps de comptage de 40 secondes.

Les positions atomiques ayant servi d'hypothèse de départ pour l'affinement ont été déduites de celles du polytype hexagonal idéal 8H, de séquence (hccc)₂ en tenant compte des relations matricielles entre les deux mailles cristallines.

L'affinement de la structure a été fait dans le groupe d'espace centrosymétrique Cmc_m. Des essais pour les groupes non centrosymétriques C2cm et Cmc2₁ n'ont pas permis d'améliorer de façon notable les résultats.

Diverses répartitions du bismuth et du ruthénium dans les sites octaédriques (position 8f) ont été envisagées et il apparaît que le meilleur résultat est obtenu pour la répartition ordonnée. Les facteurs de reliabilité correspondants sont : $R_1 = 7,07 \%$; $R_p = 8,68 \%$; $R_{wp} = 11,5 \%$. Les autres hypothèses d'ordre cristallographique conduisent à une augmentation des facteurs de reliabilité de 2 à 5 %.

Le tableau III.9 résume les conditions d'acquisition et d'affinement des données du diagramme de poudre. Les positions atomiques et les facteurs d'agitation isotropes sont rassemblés dans le tableau III.10. L'accord entre les profils expérimentaux et calculés peut être observé à la figure III.10.

La structure de Ba₂BiRuO₆ est de type 8H déformé. Les atomes de ruthénium forment des dimères isolés [Ru₂O₉] dans lesquels deux octaèdres partagent une face commune (figure III.13). Ces entités sont séparées les unes des autres par des doubles couches d'octaèdres [BiO₆] à sommets communs (figure III.13).

Symétrie	Orthorhombique
Groupe d'espace	Cmcm
Paramètres de maille a, b, c (en Å)	6,037(1) ; 10,355(2) ; 20,299(3)
Domaine angulaire (°)	$10 \leq 2\theta \leq 110$
Pas de comptage (°)	0,02
Temps de comptage	40 secondes.
Longueurs d'onde	CuK α 1 : 1,5406 Å ; CuK α 2 : 1,5443 Å.
Nombre de paramètres affinés	38
Nombre de réflexions	1079
Bruit de fond	Polynome de degré 5.
Fonction de profil	Pseudo-Voigt ($\eta = 0,17(3)$)
Paramètres de profil	U = 0,0268(32) V = -0,0225(33) W = 0,0171(8) X = 0,0095(7)
Facteurs de reliabilité	R _I = 7,07 %. R _P = 8,68 %. R _{WP} = 13,1 %. $\chi^2 = 4,42$

Tableau III.9 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour Ba₂BiRuO₆.

Atome	Position	x	y	z	B(Å ²)
Ba ₁	4a	0	0	0	0,89(12)
Ba ₂	8f	1/2	0,1574(4)	0,1446(2)	0,33(8)
Ba ₃	4c	1/2	0,1592(6)	3/4	0,76(13)
Ru	8f	0	-0,0080(6)	0,1837(2)	0,44(9)
Bi	8f	1/2	0,1720(3)	0,5587(1)	0,33(6)
O ₁	8d	1/4	1/4	0	2,74(35)
O ₂	4b	1/2	0	0	2,74(35)
O ₃	16h	0,291(4)	0,409(3)	0,133(1)	2,74(35)
O ₄	4c	1/2	0,669(4)	0,146(3)	2,74(35)
O ₅	8f	1/2	0,625(6)	3/4	2,74(35)
O ₆	8g	0,277(7)	0,410(3)	3/4	2,74(35)

Tableau III.10 - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique dans Ba₂RuBiO₆.

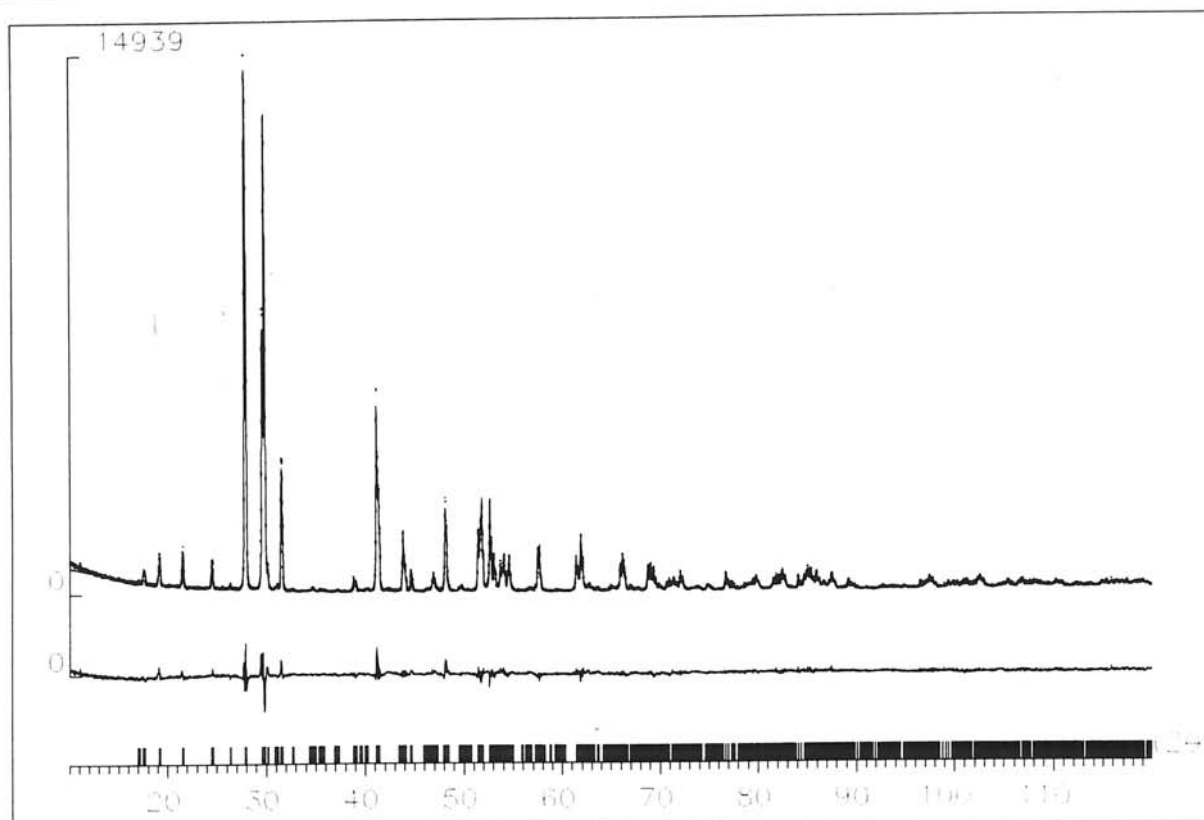


Figure III.10 - Profils expérimental, calculé et différence de $\text{Ba}_2\text{RuBiO}_6$ (rappel).

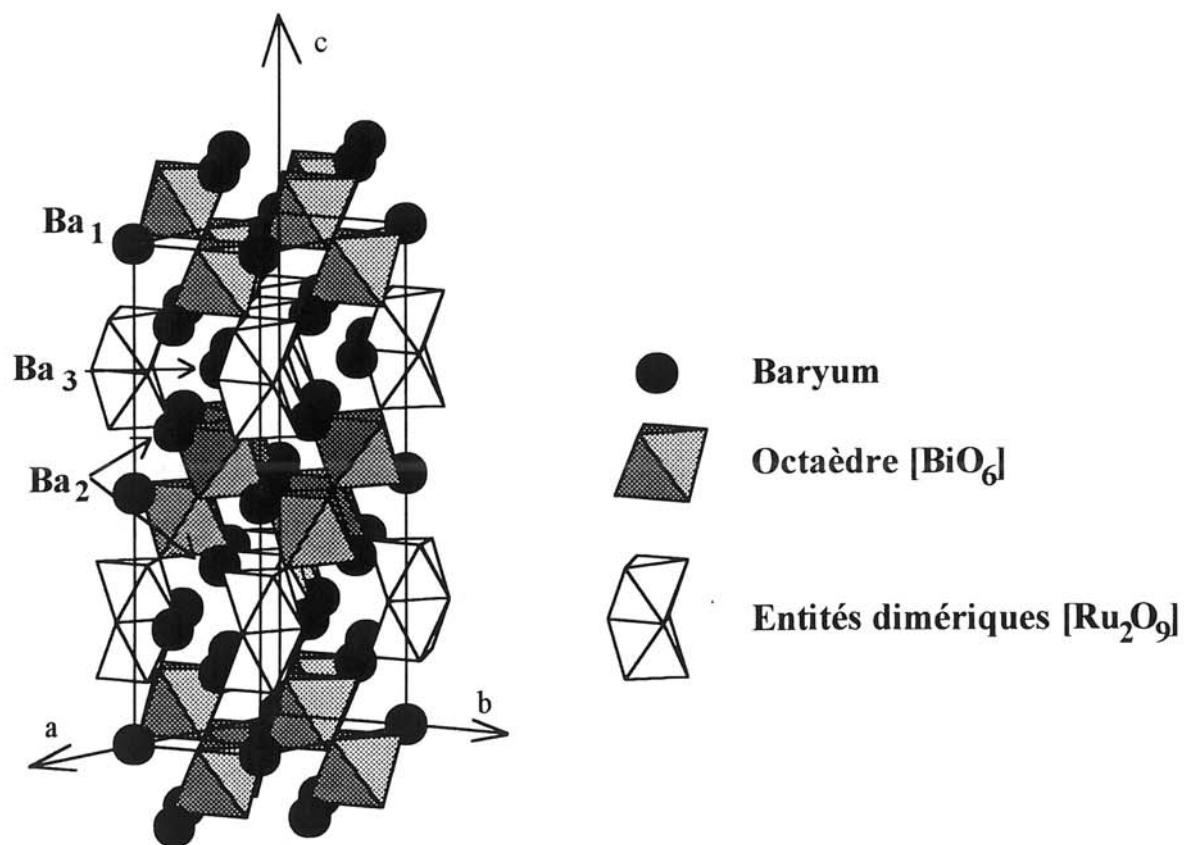
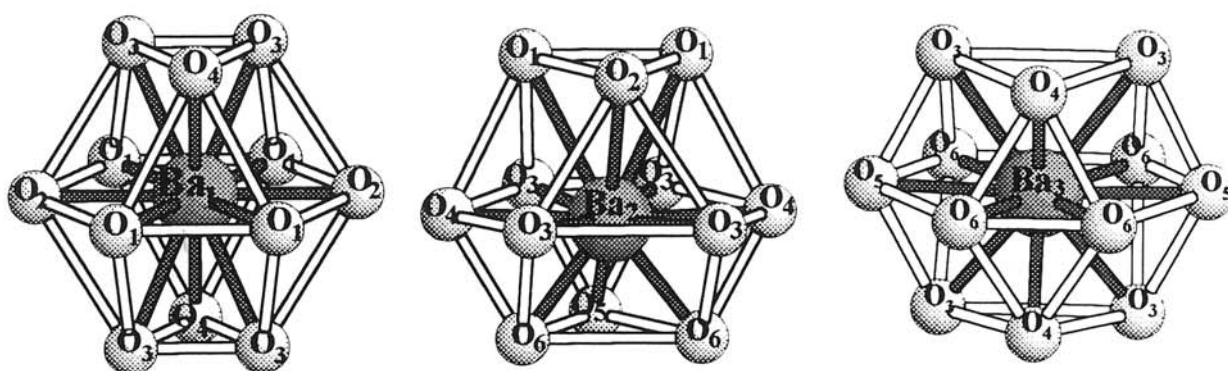


Figure III.13 - Structure de $\text{Ba}_2\text{RuBiO}_6$.



Figures III.14 - Environnements des atomes de baryum.

$\text{Ba}_1\text{-O}_1$	$4 \times 2,996(1)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_1$	$2 \times 3,437(4)$	$\text{Ba}_3\text{-O}_3$	$4 \times 3,046(27)$
$\text{Ba}_1\text{-O}_2$	$2 \times 3,018(1)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$	$3,357(4)$	$\text{Ba}_3\text{-O}_4$	$2 \times 2,757(49)$
$\text{Ba}_1\text{-O}_3$	$4 \times 3,116(27)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_3$	$2 \times 2,903(30)$	$\text{Ba}_3\text{-O}_5$	$2 \times 3,046(27)$
$\text{Ba}_1\text{-O}_4$	$2 \times 3,447(51)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_3$	$2 \times 3,126(29)$	$\text{Ba}_3\text{-O}_6$	$2 \times 2,929(42)$
		$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	$2 \times 3,021(2)$	$\text{Ba}_3\text{-O}_6$	$2 \times 3,071(42)$
		$\text{Ba}_2\text{-O}_5$	$3,108(43)$		
		$\text{Ba}_2\text{-O}_6$	$2 \times 2,806(26)$		

Tableau III.11 - Principales distances interatomiques baryum-oxygène (en Å).

Plusieurs remarques peuvent être faites concernant les distances métal-oxygènes :

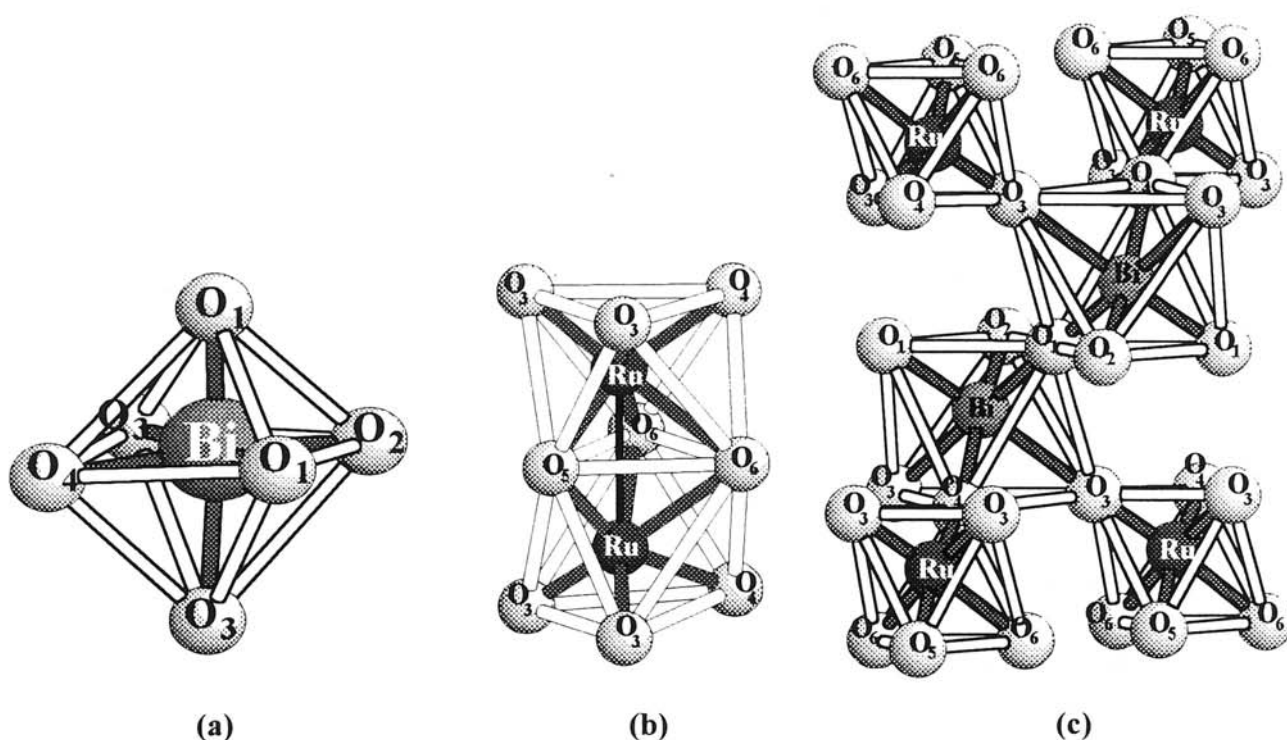
1) Les distances Ba-O varient de 2,76 à 3,44 Å (Tableau III.11).

Les atomes de baryum Ba_1 et Ba_2 occupent des sites cuboctaédriques tandis que l'atome Ba_3 , qui fait partie d'une couche "hexagonale" a un environnement anticuboctaédrique (Figures III.14).

2) La distance moyenne bismuth-oxygène est de 2,28 Å et peut être attribuée au degré d'oxydation III du bismuth en site octaédrique (figure III.15 a), mais, à travers cette moyenne, on peut remarquer deux types de distances bismuth-oxygène (tableau III.12) :

Pour les trois plus courtes ($2 \times \text{Bi-O}_1$ et Bi-O_2), les oxygènes forment des ponts entre deux ions Bi^{III} équivalents, tandis que pour les trois plus longues, ($2 \times \text{Bi-O}_3$ et Bi-O_4), ils relient un ion Bi^{III} et un ion Ru^{V} (figure III.15 c).

L'écart observé entre ces deux types de distances peut s'expliquer par la différence de charge existant entre les deux atomes métalliques. En effet, le ruthénium, plus chargé et plus petit, forme des liaisons plus covalentes et donc plus courtes, ce qui implique, dans un modèle rigide, des distances Bi-O_3 et Bi-O_4 plus longues.



Figures III.15 - Représentations des sites octaédriques $[\text{BiO}_6]$ et $[\text{RuO}_6]$.

Bi-O_1	$2 \times 2,086(2)$	Ru-O_3	$2 \times 1,846(28)$
Bi-O_2	$2,143(3)$	Ru-O_4	$1,979(42)$
Bi-O_3	$2 \times 2,457(27)$	Ru-O_5	$1,810(40)$
Bi-O_4	$2,428(48)$	Ru-O_6	$2 \times 2,154(32)$
		Ru-Ru	$2,692(6)$

Tableau III.12 - Principales distances au sein des sites octaédriques.

3) La valeur moyenne de la distance Ru-O (1,97 Å) dans les dimères [Ru₂O₉] (figure III.15 b) est en bon accord avec les distances Ru^V-O reportées dans la littérature (Tableau III.13).

4) La distance Ru-Ru de 2,69 Å est très proche des valeurs que l'on observe pour les composés similaires (tableau III.13). Elle est par ailleurs très voisine du ruthénium métal (2,65 Å).

L'ensemble de ces remarques semble indiquer que la formule détaillée est Ba₂Bi^{III}Ru^VO₆.

Composé	d _(Ru^V-O) (Å)	d _(Ru-Ru) (Å)	Références
Ru		2,65	Natl. Bur. Stand., 1955.
Sr ₄ Ru ₂ O ₉	1,958	2,777	§ IV.4
Ba ₅ Ru ₂ O ₁₀	1,947	2,735	§ IV.2
Ba₂BiRuO₆	1,965	2,692	Ce travail
Ba ₃ SrRu ₂ O ₉	1,965	2,676	Zandbergen <i>et al.</i> , 1984.
Ba ₃ (Ca _{0,8} Sr _{0,2})Ru ₂ O ₉	1,952	2,634	Schülter <i>et al.</i> , 1993.
Ba ₃ CaRu ₂ O ₉	1,949	2,648	Wilkens <i>et al.</i> , 1991 a.
			Darriet <i>et al.</i> , 1976.
Ba ₃ MgRu ₂ O ₉		2,680	Darriet <i>et al.</i> , 1976.
Ba ₅ Ru ₂ O ₉ Cl ₂	1,975	2,726	Lang <i>et al.</i> , 1990.
Ba ₅ Ru ₂ O ₉ Cl	1,933	2,763	Rath <i>et al.</i> , 1994.
Ba ₇ Ru ₄ O ₁₅ Br ₂	1,977	2,723	Scheske <i>et al.</i> , 1993.
Ba ₇ Ru ₄ O ₁₅ Cl ₂	1,987	2,725	Wilkens <i>et al.</i> , 1991 b.
Ba ₄ NaRu ₃ O ₁₂	1,975	2,66	Battle <i>et al.</i> , 1992.
Ba ₂ YRuO ₆	1,954		Battle <i>et al.</i> , 1989.
Ba ₂ LuRuO ₆	1,960		Battle <i>et al.</i> , 1989.
Ba ₂ LaRuO ₆	1,957		Battle <i>et al.</i> , 1983.

Tableau III.13 - Exemples de distances Ru^V-O et Ru-Ru dans des composés du ruthénium.

3) Propriétés magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées dans un domaine de température 4,2-700 K, en utilisant un magnétomètre SQUID et un susceptomètre de type MANICS.

La figure III.16 représente l'évolution de la susceptibilité molaire de Ba₂BiRuO₆ en fonction de la température : le large maximum observé autour de 350 K est caractéristique

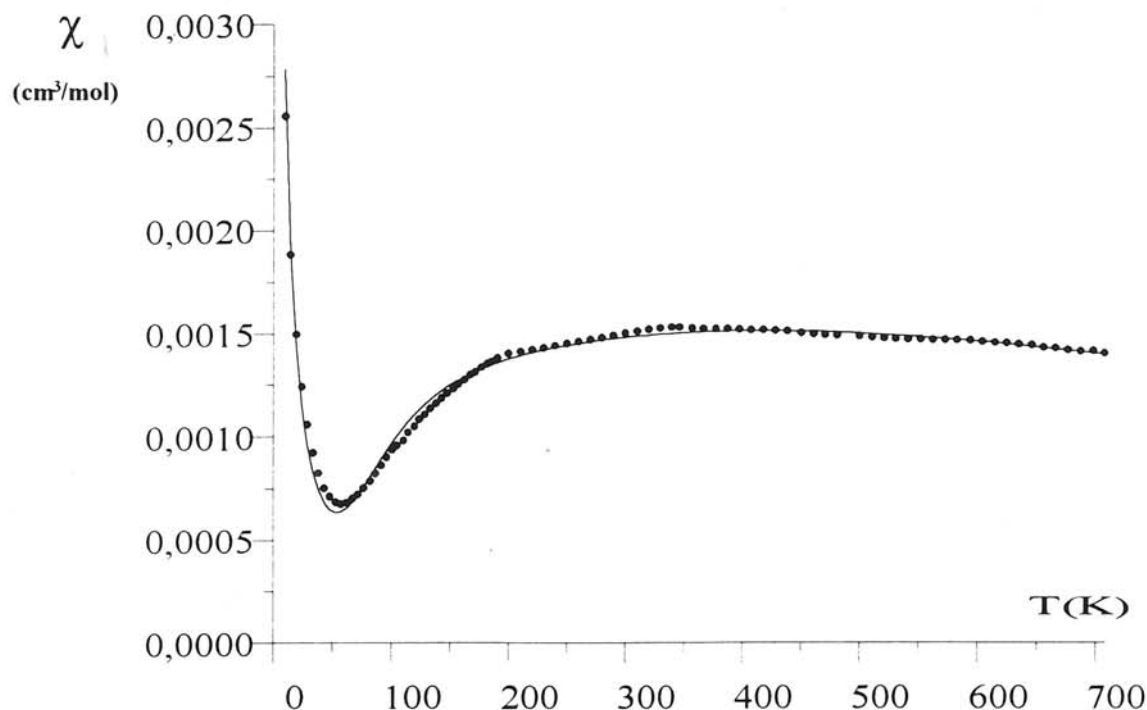


Figure III.16 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique de Ba₂RuBiO₆.

(trait plein : valeurs calculées ; points : valeurs expérimentales)

d'interactions d'échanges antiferromagnétiques au sein de dimères [Ru₂O₉] isolés.

L'augmentation de la susceptibilité observée au dessous de 60 K a été attribuée à la présence d'entités paramagnétiques isolées. Le calcul conduit à une quantité de $15 \cdot 10^{-3}$ ions isolés par mole de Ba₂BiRuO₆ si l'on considère des spins 3/2 (Ru^V).

L'état fondamental de l'ion Ru^V dans un environnement octaédrique est ⁴A_{2g}. L'énergie d'échange peut par conséquent être décrite en utilisant un Hamiltonien de type Heisenberg (annexe) :

$$H_{ech} = -2 J S_1 S_2$$

où J est la constante d'échange,

et S₁, S₂ les opérateurs de spin associés aux ions Ru^V.

Comme il est détaillé dans l'annexe A, l'énergie correspondante est de la forme :

$$E = -J S(S+1)$$

où S est le spin total de l'entité.

Il en résulte l'expression de la susceptibilité :

$$\chi_M = \frac{Ng_0^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{14 + 5\exp(6x) + \exp(10x)}{7 + 5\exp(6x) + 3\exp(10x) + \exp(12x)} \quad \text{avec } x = J/kT.$$

Les données expérimentales ont été affinées par la méthode des moindres carrés à l'aide de cette expression. Le meilleur accord entre valeurs observées et calculées a été obtenu pour une valeur J/k de -146 K et $g = 1,98$ (figure III.16). Ce résultat est conforme aux valeurs obtenues pour des composés similaires, dans lesquels les atomes de ruthénium forment également des groupements [Ru₂O₉] (tableau III.14)

Composés	$d_{(Ru^V-Ru^V)} (\text{\AA})$	$J/k (K)$	Groupe d'espace	Référence
Ba ₃ CdRu ₂ O ₉		-173	P6 ₃ /mmc	Darriet <i>et al.</i> , 1976.
Ba ₃ MgRu ₂ O ₉		-173	P6 ₃ /mmc	Darriet <i>et al.</i> , 1976.
Ba ₃ CaRu ₂ O ₉	2,648	-170	P6 ₃ /mmc	Darriet <i>et al.</i> , 1976.
Ba ₃ SrRu ₂ O ₉	2,676	-138	C2/c	Darriet <i>et al.</i> , 1976.
Ba₂BiRuO₆	2,679	-146	Cmcm	Ce travail
Ba ₅ Ru ₂ O ₁₀	2,729	-90	P6 ₃ /mmc	§ IV.2

Tableau III.14 - Comparaison des distances intermétalliques Ru-Ru et constante de couplage.

4) Comparaison avec d'autres composés de formule Ba₂M'M''O₆ contenant du bismuth ou du ruthénium.

Tous les composés de formule Ba₂BiM''O₆ ont une structure de type perovskite cubique déformée (Tableau III.15) et ceci quelle que soit la taille de l'élément pentavalent considéré. En revanche, selon la taille de M', les phases Ba₂M'RuO₆ peuvent être de type 6H (Tableau III.16). Il est à noter que les données bibliographiques sont parfois contradictoires pour certaines d'entre elles.

La structure de Ba₂RuBiO₆ constitue un cas à part. Rien ne permettait de prédire un tel résultat : ni les considérations de taille des ions, ni celles de volume de la maille. De surcroît, la structure présente une distorsion qui peut être attribuée à la taille et à la symétrie du bismuth trivalent, où le rôle du doublet 6s² est à considérer. Ce type de distorsion est couramment observé pour les structures des composés contenant du bismuth (Tableau III.15).

Il existe cependant d'autres composés de formule Ba₂M^{III}M^VO₆ ayant une structure de type 8H, tels que Ba₂CrNbO₆ et Ba₂CrTaO₆ (Choy *et al.*, 1993), mais la taille des cations en site octaédrique explique la structure adoptée.

Composé	r_M^V (Å)	Paramètres	Volume/Z (Å ³)	Référence
Ba ₂ BiRuO ₆	0,56	$a = 6,0357 \text{ Å} ; b = 10,3529 \text{ Å}$ $c = 20,2943 \text{ Å}$	158,52	Ce travail
Ba ₂ BiVO ₆	0,54	$a \approx c \approx 8,7 \text{ Å} ; b = 8,622 \text{ Å}$ $\beta = 90^\circ 32'$	163,14	Viskov <i>et al.</i> , 1965.
Ba ₂ BiNbO ₆	0,64	$a = 8,63 \text{ Å} ; \alpha = 90^\circ 18'$	160,67	Viskov <i>et al.</i> , 1965.
Ba ₂ BiTaO ₆	0,64	$a = 8,568 \text{ Å} ; \alpha = 90^\circ 13'$	157,24	Viskov <i>et al.</i> , 1965.
Ba ₂ BiSbO ₆	0,60	$a = 6,0675 \text{ Å} ; b = 6,0156 \text{ Å}$ $c = 8,5041 \text{ Å} ; \beta = 90,18^\circ$	155,20	Thornton <i>et al.</i> , 1978.
Ba ₂ Bi ₂ O ₆	0,76	$a = 6,1895 \text{ Å} ; b = 6,1418 \text{ Å}$ $c = 8,6741 \text{ Å} ; \beta = 90,23^\circ$	164,74	Thornton <i>et al.</i> , 1978. Cox <i>et al.</i> , 1979.

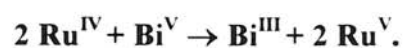
Tableau III.15 - Données cristallographiques des phases Ba₂BiM^VO₆.

Composé	Paramètre(s)	Référence
Ba ₂ LaRuO ₆	$a = 8,545 \text{ Å}$	Greatrex <i>et al.</i> , 1979.
Ba ₂ LaRuO ₆	$a = 6,0087 \text{ Å} ; b = 6,0537 \text{ Å} ; c = 8,5417 \text{ Å}$ $\alpha = 90,54^\circ ; \beta = 90,37^\circ ; \gamma = 89,75^\circ$	Battle <i>et al.</i> , 1983.
Ba ₂ GdRuO ₆	$a = 8,405 \text{ Å}$	Bader <i>et al.</i> , 1980.
Ba ₂ YbRuO ₆	$a = 8,292 \text{ Å}$	Bader <i>et al.</i> , 1980.
Ba ₂ YbRuO ₆	$a = 5,89 \text{ Å} ; c = 14,50 \text{ Å}$ (type 6H)	Donohue <i>et al.</i> , 1977
Ba ₂ YRuO ₆	$a = 8,3198 \text{ Å}$	Battle <i>et al.</i> , 1989.
Ba ₂ YRuO ₆	$a = 5,86 \text{ Å} ; c = 14,56 \text{ Å}$ (type 6H)	Donohue <i>et al.</i> , 1977
Ba ₂ LuRuO ₆	$a = 8,2619 \text{ Å}$	Battle <i>et al.</i> , 1989.
Ba ₂ ScRuO ₆	$a = 5,795 \text{ Å} ; c = 14,226 \text{ Å}$ (type 6H)	Bader <i>et al.</i> , 1980.
Ba ₂ InRuO ₆	$a = 5,8610 \text{ Å} ; c = 14,40 \text{ Å}$ (type 6H)	Schaller <i>et al.</i> , 1981.

Tableau III.16 - Paramètres cristallins des composés Ba₂M^RRuO₆.

5) Conclusion

La structure de Ba₂BiRuO₆ correspond à un nouveau type de séquences parmi les phases Ba₂M'M''O₆ contenant du bismuth ou du ruthénium. Les images de Haute Résolution ont montré que la séquence d'empilement est constituée de l'enchaînement de deux octaèdres à faces communes avec deux octaèdres à sommets communs. L'analyse de distances métal-oxygène et les propriétés magnétiques indiquent la formation de bismuth trivalent et de ruthénium pentavalent. Ceci implique que, comme pour la solution solide de type BaBiO₃, on a le phénomène de transfert de charge :



III.5 La phase Ba₃BiRu₂O₉

Le composé défini Ba₃BiRu₂O₉ correspond à $x = 4/3$ dans la formulation Ba₂Bi_{2-x}Ru_xO₆. C'est la phase la plus riche en ruthénium du système BaBiO₃-BaRuO₃ que nous ayons pu mettre en évidence dans nos conditions de préparation.

Détermination de la maille cristalline. Affinement de la structure par la méthode de Rietveld.

Le diagramme de diffraction X de ce composé (figure III.17) réalisé sur poudre est semblable à ceux de SrIrO₃ (Longo *et al.*, 1971) et de Ba₃SrRu₂O₉ (Zandbergen *et al.*, 1984 ; Darriet *et al.*, 1976). La structure cristalline présente une distorsion monoclinique (C2/c) de la perovskite de type 6H (hcc)₂. La figure III.17 (encart) montre pour exemple l'éclatement dans le domaine angulaire $15^\circ < 2\theta < 28^\circ$.

Le diffractogramme a été complètement indexé par isotypie, avec les paramètres $a = 5,943(1) \text{ \AA}$; $b = 10,282(1) \text{ \AA}$; $c = 14,745(1) \text{ \AA}$ et $\beta = 91,07(1)^\circ$ (tableau III.17).

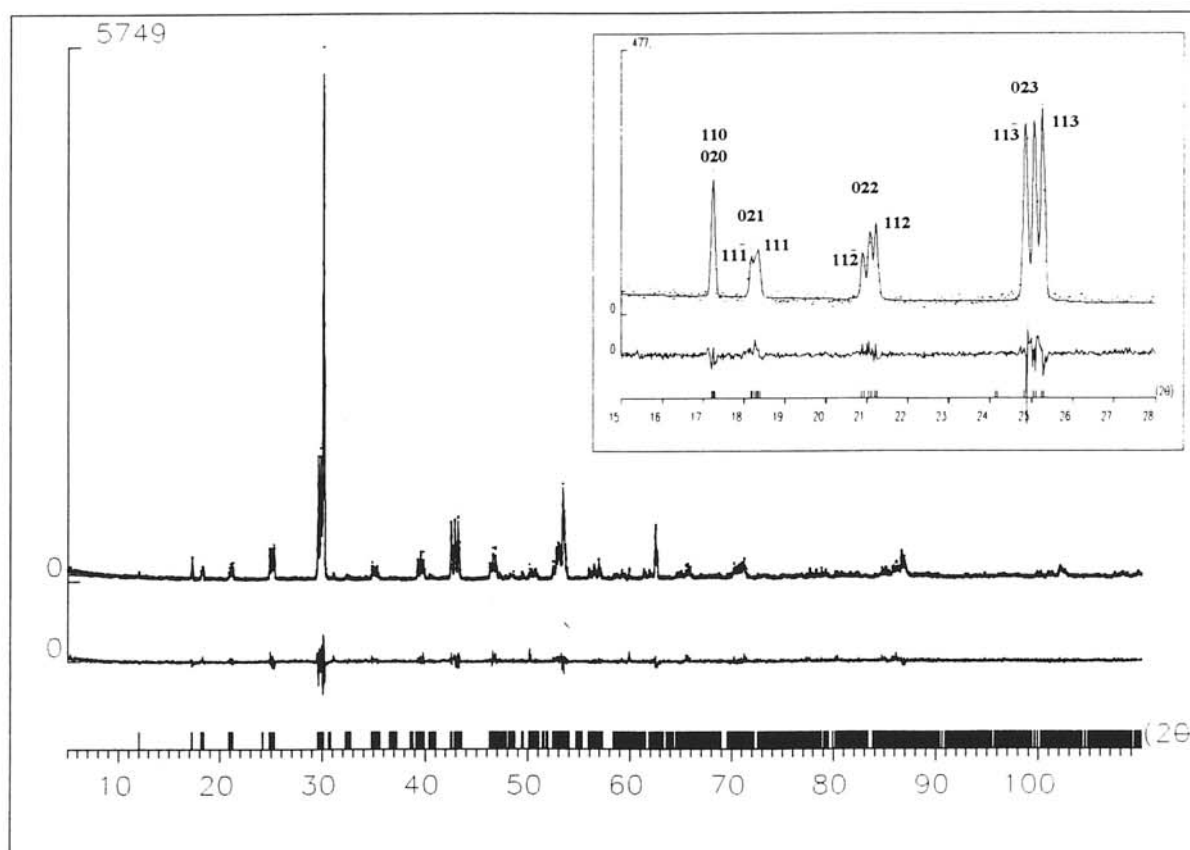


Figure III.17 - Profils des diagrammes observé (...), calculé (-) et différence de Ba₃Ru₂BiO₉.

I/I _o	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I _o	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)
2	0 0 2	7,36	7,37	23	2 2 $\bar{4}$	2,126	2,126
5	1 1 0	5,14	5,14	1	1 4 3	2,120	2,121
	0 2 0		5,14	12	0 4 4	2,108	2,108
2	1 1 $\bar{1}$	4,88	4,88	23	2 2 4	2,093	2,094
3	0 2 1	4,84	4,85	1	1 2 $\bar{6}$	2,089	2,089
	1 1 1		4,83	3	1 1 $\bar{7}$	1,960	1,960
3	1 1 $\bar{2}$	4,25	4,25	3	2 2 $\bar{5}$	1,954	1,954
4	0 2 2	4,22	4,22	6	0 2 7	1,949	1,949
4	1 1 2	4,19	4,19	6	1 1 7	1,938	1,938
6	1 1 $\bar{3}$	3,582	3,583		0 4 5		1,938
6	0 2 3	3,550	3,552	2	2 2 5	1,923	1,923
7	1 1 3	3,524	3,525	1	3 1 2	1,872	1,872
23	1 1 $\bar{4}$	3,018	3,019	2	0 0 8	1,843	1,843
25	0 2 4	2,995	2,995	2	3 1 $\bar{3}$	1,820	1,820
	1 1 4		2,973	3	2 4 $\bar{3}$	1,813	1,815
	2 0 0		2,971	3	1 5 3	1,803	1,803
100	1 3 0	2,969	2,969	2	2 4 3	1,800	1,800
1	2 0 $\bar{2}$	2,773	2,774	2	3 1 3	1,797	1,797
1	1 3 $\bar{2}$	2,763	2,763	5	1 1 $\bar{8}$	1,744	1,744
4	1 1 $\bar{5}$	2,575	2,576	11	0 2 8	1,733	1,734
1	2 2 0	2,571	2,572		3 1 $\bar{4}$		1,733
3	0 2 5	2,557	2,558	14	2 4 $\bar{4}$	1,728	1,728
3	1 1 5	2,540	2,540		1 1 8		1,726
4	2 2 $\bar{3}$	2,294	2,294	7	1 5 $\bar{4}$	1,724	1,723
6	0 4 3	2,277	2,277		3 3 0		1,715
6	2 2 3	2,264	2,264	37	1 5 4	1,715	1,715
1	1 0 6	2,258	2,254		0 6 0		1,714
1	1 1 $\bar{6}$	2,230	2,231				

Tableau III.17 - Indexation du diagramme de diffraction X de Ba₃BiRu₂O₉.

Le passage entre les mailles monoclinique (m) et hexagonale (h) est donné par les relations vectorielles : $\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_h$; $\mathbf{b}_m = 2 \mathbf{b}_h + \mathbf{a}_h$; $\mathbf{c}_m = \mathbf{c}_h$. Il en résulte un paramètre b_m voisin de $a_h \cdot \sqrt{3}$ et β proche de 90° .

Affinement structural

L'affinement de la structure a été réalisé par la méthode de Rietveld, en utilisant le programme FULLPROF (Rodriguez-Carjaval, 1990). Les conditions d'acquisition et d'affinement sont reportées dans le tableau III.18.

Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramètres de maille a, b, c (en Å) et β ($^\circ$)	5,943(1) ; 10,282(1) ; 14,745(1) ; 91,07(1).
Domaine angulaire ($^\circ$)	$5 \leq 2\theta \leq 110$
Pas de comptage ($^\circ$)	0,02
Temps de comptage	40 secondes.
Longueurs d'onde	CuK α 1 : 1,5406 Å ; CuK α 2 : 1,5443 Å.
Nombre de paramètres affinés	43
Nombre de réflexions	1132
Fond continu	Polynôme de degré 5.
Fonction de profil	Pseudo-Voigt ($\eta = 0,08(5)$)
Paramètres de profil	U = 0,0149(26) V = -0,0146(26) W = 0,0097(7) X = 0,0104(11)
Facteurs de reliabilité	$R_I = 8,85 \%$. $R_P = 12,8 \%$. $R_{WP} = 16,6 \%$. $\chi^2 = 2,03$

Tableau III.18 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour Ba₃BiRu₂O₉.

La séquence (hcc)₂ des couches [BaO₃] correspond à un enchaînement suivant c de deux octaèdres à faces communes et d'un octaèdre à sommets communs. Compte tenu des résultats obtenus pour Ba₂BiRuO₆, nous avons supposé que le ruthénium occupait les octaèdres à face commune et le bismuth les octaèdres à sommets communs.

résultats obtenus pour Ba₂BiRuO₆, nous avons supposé que le ruthénium occupait les octaèdres à face commune et le bismuth les octaèdres à sommets communs.

Les positions atomiques de Ba₃SrRu₂O₉ (Zandbergen *et al.*, 1984) ont été choisies comme hypothèse de départ. Les facteurs de reliabilité ont permis de valider cette hypothèse structurale (tableau III.18). Les calculs réalisés sur la base d'ordres cationiques différents ou en considérant un désordre partiel du ruthénium et du bismuth entre les sites 4a et 8f, n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

L'accord entre les profils de diffraction X expérimental et calculé est représenté sur la figure III.17. Les positions atomiques sont reportées dans le tableau III.19.

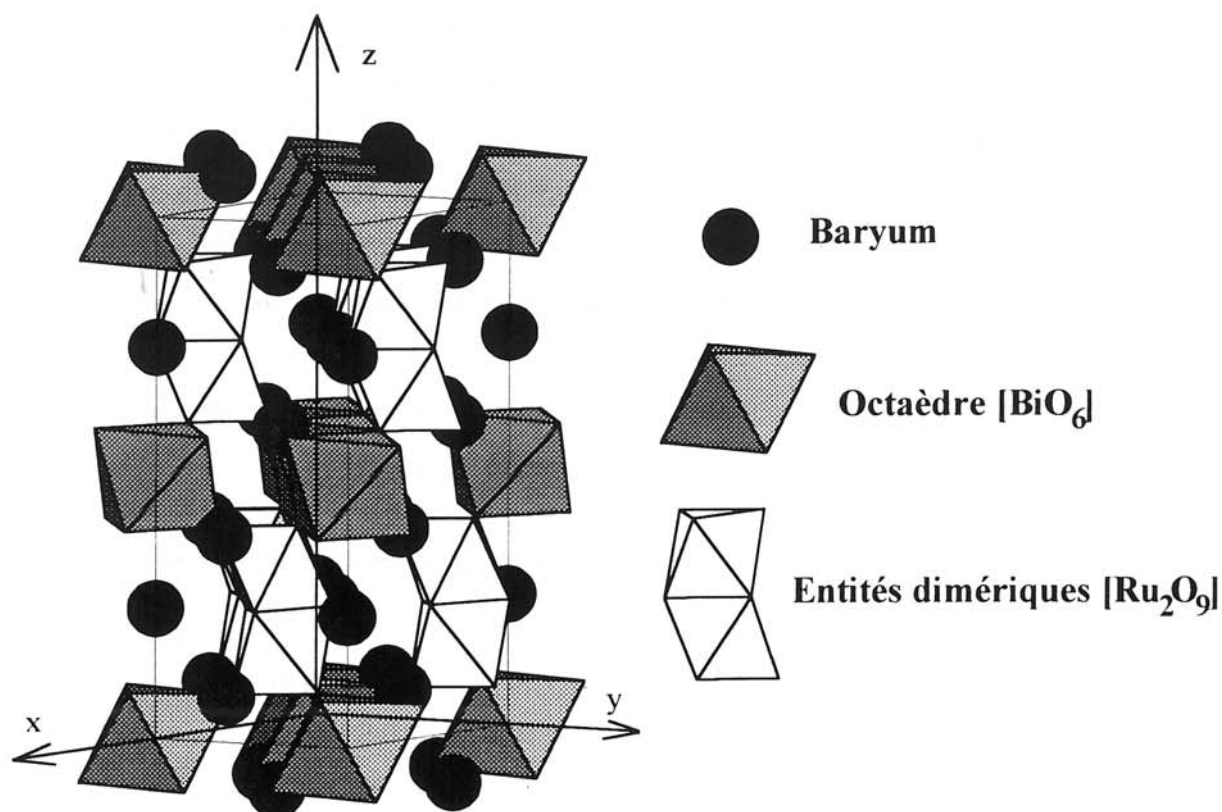
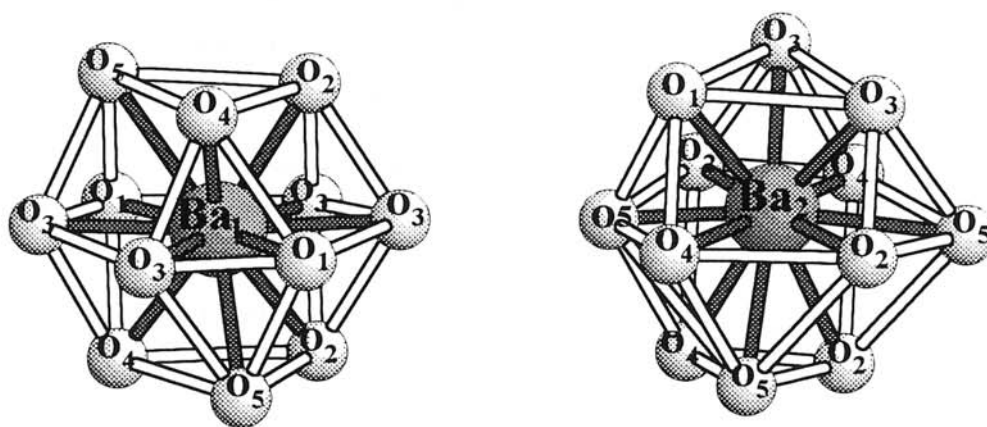
Atome	Position	x	y	z	B(Å ²)
Ba ₁	4e	0	-0,0034(9)	1/4	0,46(17)
Ba ₂	8f	0,0075(8)	0,3336(7)	0,0965(2)	0,48(12)
Ru	8f	-0,0082(8)	0,3331(10)	0,8346(3)	0,26(11)
Bi	4a	0	0	0	0,02(10)
O ₁	4e	0	0,517(7)	1/4	0,95(44)
O ₂	8f	0,511(9)	0,315(5)	0,095(2)	0,95(44)
O ₃	8f	0,267(8)	0,236(4)	0,242(2)	0,95(44)
O ₄	8f	0,764(8)	0,106(5)	0,095(3)	0,95(44)
O ₅	8f	0,674(8)	0,081(5)	0,416(3)	0,95(44)

Tableau III.19 - Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique dans Ba₃BiRu₂O₉.

La structure de Ba₃BiRu₂O₉ consiste donc à des entités [Ru₂O₉] (formées de deux octaèdres à face commune) isolées par les octaèdres [BiO₆] à sommets communs (figure III.18).

L'environnement des atomes de baryum dans Ba₃BiRu₂O₉ est formé de douze oxygènes. Ces derniers forment un anticuboctaèdre si le baryum fait partie d'une couche hexagonale (atome Ba₁) ou un cuboctaèdre si le baryum fait partie d'une couche cubique (atome Ba₂) (figure III.19 et tableau III.20).

La distance moyenne Ru-O (1,93 Å ; tableau III.21) est en bon accord avec celle généralement observée pour ce type d'atome (voir tableau III.13). La distance Ru-Ru (2,499 Å) est inférieure à celle du ruthénium métal (2,65 Å), mais du même ordre de grandeur que pour les phases Ba₃Ru₂MO₉ où M est un ion trivalent (tableau III.22).


 Figure III.18 - Représentation spatiale de la structure de $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$.

 Figure III.19 - Représentation des environnements des baryums Ba_1 et Ba_2 .

$\text{Ba}_1\text{-O}_1$	$2 \times 2,979(5)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_1$	2,948(49)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	2,752(49)
$\text{Ba}_1\text{-O}_2$	$2 \times 2,957(45)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$	2,957(51)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	3,187(42)
$\text{Ba}_1\text{-O}_3$	$2 \times 2,933(47)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$	2,999(51)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	3,287(45)
$\text{Ba}_1\text{-O}_3$	$2 \times 3,017(46)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$	3,206(42)	$\text{Ba}_2\text{-O}_5$	2,769(51)
$\text{Ba}_1\text{-O}_4$	$2 \times 2,884(43)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_3$	2,804(42)	$\text{Ba}_2\text{-O}_5$	2,990(41)
$\text{Ba}_1\text{-O}_5$	$2 \times 3,265(43)$	$\text{Ba}_2\text{-O}_3$	3,084(42)	$\text{Ba}_2\text{-O}_5$	3,220(51)

Tableau III.20 - Principales distances baryum-oxygène.

La valeur de la distance moyenne (2,36 Å) implique que le bismuth est trivalent (tableau III.20). Il en résulte que, formellement, le degré d'oxydation moyen du ruthénium est 4,5. Deux hypothèses peuvent être formulées pour tenir compte de ce degré d'oxydation moyen du ruthénium :

- soit une délocalisation électronique au sein du groupement [Ru₂O₉] (figure III.18)
- soit un ordre entre les ruthéniums tétravalent et pentavalent.

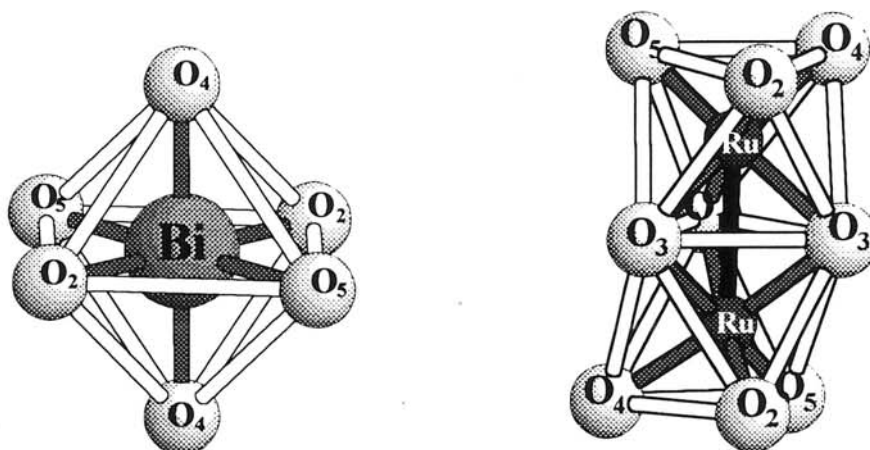


Figure III.20 - Représentation des environnements octaédriques du bismuth et du ruthénium.

Bi-O ₂	2 × 2,365(48)	Ru-O ₁	1,984(60)	Ru-O ₃	2,022(43)
Bi-O ₄	2 × 2,279(46)	Ru-O ₂	1,841(50)	Ru-O ₄	1,959(48)
Bi-O ₅	2 × 2,431(46)	Ru-O ₃	1,971(45)	Ru-O ₅	1,824(45)
				Ru-Ru	2,499(6)

Tableau III.21 - Distances Bi-O et Ru-O dans Ba₃BiRu₂O₉.

Composé	<d _{Ru-O} > (Å)	d _{Ru-Ru} (Å)	Référence
Ba ₃ InRu ₂ O ₉		2,58	Schaller <i>et al.</i> , 1981.
Ba ₃ YRu ₂ O ₉	1,99	2,53	Rath <i>et al.</i> , 1994.
Ba ₃ SmRu ₂ O ₉	1,98	2,53	Müller-Buschbaum <i>et al.</i> , 1996.
Ba ₃ GdRu ₂ O ₉	1,99	2,53	Rath <i>et al.</i> , 1994.
Ba ₃ DyRu ₂ O ₉	1,97	2,53	Müller-Buschbaum <i>et al.</i> , 1996.
Ba ₃ ErRu ₂ O ₉	1,97	2,53	Müller-Buschbaum <i>et al.</i> , 1996.
Ba ₃ YbRu ₂ O ₉	1,98	2,54	Rath <i>et al.</i> , 1994.
Ba ₃ BiRu ₂ O ₉	1,94	2,50	Ce travail.

Tableau III.22 - Distances Ru-O et Ru-Ru dans les composés Ba₃M^{III}Ru₂O₉.

L'hypothèse de l'ordre cristallographique a été envisagée en considérant le groupe d'espace Cc. Les tentatives d'affinement n'ont pas permis d'aboutir à un résultat satisfaisant. Le trop grand nombre de paramètres à affiner entraîne des divergences dans les affinements.

Les résultats obtenus dans le groupe spatial C2/c sont comparables à ceux des phases Ba₃MRu₂O₉, dans lesquelles M est un ion trivalent. Le groupe spatial est P6₃/mmc et le ruthénium (IV et V) occupe également un seul site (tableau III.22).

III.6 Propriétés catalytiques

Certains composés contenant du ruthénium ont été étudiés pour leur activité catalytique. Citons pour exemple les tests effectués sur les perovskites cubiques comme Ba₂LnRuO₆ et Ba₃LnRu₂O₉ (Ln représente une terre rare) pour la réduction des gaz nitreux (NO_x) en azote et en oxygène, ainsi que l'oxydation du monoxyde de carbone (Donohue *et al.*, 1977 ; Treiber *et al.*, 1981). Plus récemment, l'activité catalytique de composés contenant du ruthénium et de l'antimoine de structure perovskite cubique pour la conversion de méthane en éthane et éthène a été étudiée (Battle *et al.*, 1994).

Des études préliminaires ont été entreprises sur nos échantillons dans le groupe de catalyse du Dr. MEHANDJIEV de l'Institut de Chimie Générale de l'Académie Bulgare des Sciences à SOFIA. Ces tests ont porté sur les composés Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆, Ba₂BiRuO₆, Ba₃BiRu₂O₉ et BaRuO₃. Ils ont été effectués dans une cellule à vide statique, connectée à un spectromètre de masse

Chaque échantillon a été soumis au protocole suivant :

- ❶ 150 mg de poudre sont traités à 400°C pendant une heure, sous une pression totale de gaz de 10⁻³ torr.
- ❷ Le gaz nitreux NO est ajouté dans la cellule. Le rapport NO/N₂ est contrôlé par le spectromètre de masse et ceci pendant une heure. On peut alors calculer le degré de conversion η (%), et ainsi contrôler l'avancement de la réaction.
- ❸ Un traitement sous vide à 400°C pendant une heure est à nouveau effectué, puis on ajoute 0,2 à 0,3 torr d'ammoniac pendant une heure à cette température.
- ❹ Après évacuation de NH₃, l'opération décrite en ❷ est répétée.

Par ailleurs, la surface spécifique des composés testés a été mesurée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.). Elle a été estimée à environ 1 m²/g pour chaque échantillon. Elle correspond à une valeur généralement observée pour des échantillons préparés par réaction à l'état solide.

Les figures III.21 montrent le rendement de la réaction catalytique en fonction du temps, avant (haut) et après (bas) le traitement sous ammoniac. Ce dernier améliore très sensiblement les performances des échantillons et plus particulièrement ceux de Ba₂BiRuO₆ et Ba₃BiRu₂O₉.

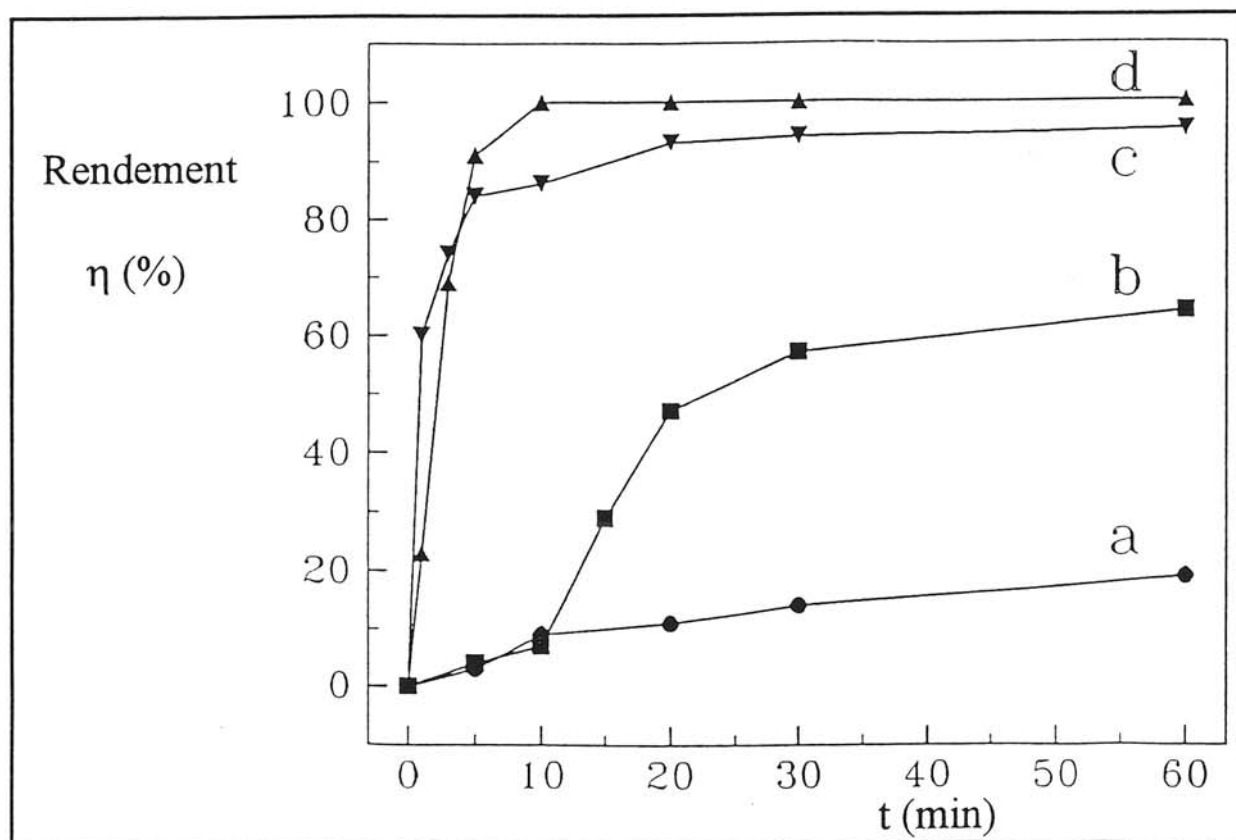
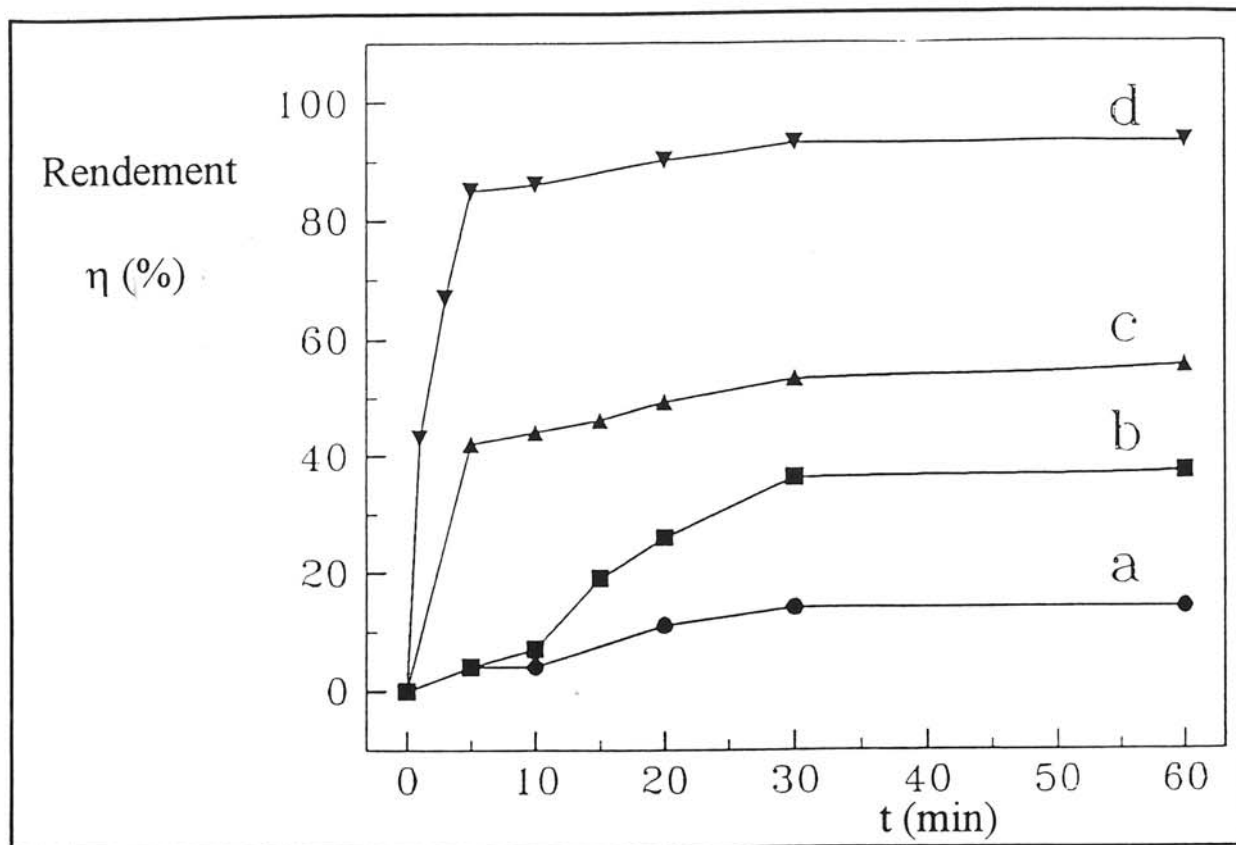
Le but du traitement préalable du produit par un agent réducteur tel que l'ammoniac est de créer des lacunes d'oxygènes qui seront autant de sites actifs pour la décomposition de NO en N₂.

Si on compare la formule des composés et l'activité catalytique, on est tenté de conclure que l'augmentation du rendement est liée à celle du nombre d'atomes de ruthénium par formule unitaire ABO₃. Cependant, le nombre de moles de NO réduites n'est pas proportionnel au nombre de ruthénium. Même s'il joue un rôle important, le taux de ruthénium n'explique pas complètement l'évolution du taux de conversion avec la composition.

Comme nous l'avons montré précédemment, les structures de Ba₂BiRuO₆ (8H), Ba₃BiRu₂O₉ (6H) et BaRuO₃ (9R) sont caractérisées par des octaèdres [RuO₆] à faces communes. Ceux-ci résultent de l'empilement hexagonal compact de couches [BaO₃]. Le pourcentage de couches hexagonales est respectivement de 25 % pour Ba₂BiRuO₆ (8H), 33 % pour Ba₃BiRu₂O₉ (6H) et 67 % pour BaRuO₃ (9R).

La faible activité de Ba₂Bi_{4/3}Ru_{2/3}O₆ (figure III.21), où le pourcentage de couches hexagonales est 0 %, et l'activité croissante en passant de Ba₂BiRuO₆ à BaRuO₃ peuvent s'expliquer par une corrélation avec le nombre de couches hexagonales. On peut penser que les sites actifs sont les groupements d'octaèdres à faces communes [Ru₂O₉] pour Ba₂BiRuO₆ et Ba₃BiRu₂O₉ ou [Ru₃O₁₂] pour BaRuO₃.

Des études complémentaires sur des échantillons de Ba₅Ru₃O₁₂ et Ba₄Ru₃O₁₀ (voir chapitre IV) sont actuellement en cours afin de vérifier la corrélation entre les structures et l'activité catalytique.



Figures III.21 - Rendement catalytique pour la réaction $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ à $T = 400^\circ\text{C}$ pendant une heure avant (haut) et après traitement sous ammoniac (bas) pour (a) $\text{Ba}_2(\text{Bi}_{4/3}\text{Ru}_{2/3})\text{O}_6$, (b) $\text{Ba}_2\text{RuBiO}_6$, (c) $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{BiO}_9$ et (d) BaRuO_3 (9R).

Donohue et Mc Cann (1977) ont montré qu'un bon rendement de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone était obtenu avec des phases comme Ba₂LaRuO₆ de structure perovskite (octaèdres à sommets communs). Les auteurs soulignent le rôle prépondérant du ruthénium pentavalent. On peut penser que des phases comme Ba₂BiRuO₆ et dans une moindre mesure Ba₃BiRu₂O₉, qui sont à la fois caractérisées par des structures ayant des octaèdres à faces communes et du ruthénium pentavalent, seraient de bons candidats pour les réactions simultanées de réduction de NO et d'oxydation de CO en CO₂.

CHAPITRE IV :
LE SYSTEME Ba-Ru-O.

Les travaux antérieurs relatifs au système Ba-Ru-O montrent que ceux-ci portent principalement sur la phase bien connue de type perovskite BaRuO_3 . Il faut surtout retenir les travaux de Longo *et al.* (1968) qui ont fait une étude systématique des différentes variétés allotropiques de BaRuO_3 observées sous hautes pressions. Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, la variété stable de BaRuO_3 à pression ordinaire est de type 9R. Sous l'effet de la pression, deux formes allotropiques ont été identifiées à 1000°C : l'une est de type 4H (à 15 kbars) et la deuxième de type 6H (30 kbars) (figures IV.1 et IV.2).

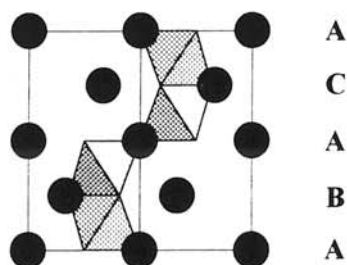


Figure IV.1 - Projection du polytype 4H suivant [110].

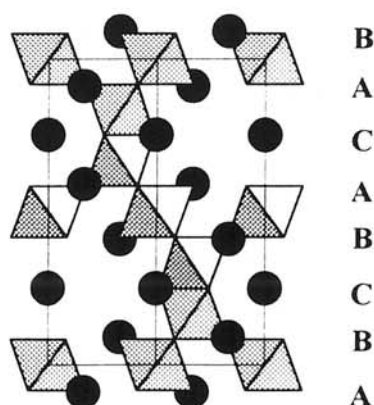


Figure IV.2 - Projection du polytype 6H suivant [110].

Le paramètre pression a pour effet d'augmenter le pourcentage d'octaèdres à sommets communs et donc d'accroître le nombre de couches de type "cubique". Ce phénomène d'évolution structurale est bien connu, et c'est en fait l'étude sous pression de BaRuO_3 qui constitue l'une des premières études menées dans ce domaine.

La deuxième phase bien caractérisée sur le plan structural est Ba_2RuO_4 (Kafalas *et al.*, 1972). Cette phase n'est stable que sous hautes pressions (65 kbars, 1200°C) et sa structure est de type K_2NiF_4 (figure IV.3).

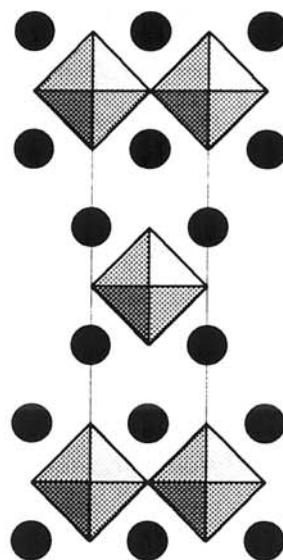


Figure IV.3 - Projection de la structure de Ba_2RuO_4 , de type K_2NiF_4 , suivant [010].

Enfin, il faut signaler l'existence du composé $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$ qui est de type hollandite (Torardi, 1985 ; figure IV.4). Formellement, le ruthénium se trouve aux degrés d'oxydation III et IV.

Pour débiter notre étude systématique du système Ba-Ru-O, nous nous sommes référés à deux publications soviétiques (Popova *et al.*, 1982 et Gadzhiev *et al.*, 1984) qui font état de deux nouvelles phases Ba_2RuO_4 et Ba_3RuO_5 , sans aucune précision tant sur le plan de la synthèse que sur celui des caractérisations

structurales. L'investigation que nous avons entreprise montre que les formulations sont inexactes et correspondent en fait à $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$. Par ailleurs, deux nouvelles phases ont été observées dans nos conditions de préparation : $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ et $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_{14.5}$. Cette dernière ne fera l'objet que des résultats préliminaires puisque nos travaux n'ont pas totalement abouti. En revanche, pour chacune des autres phases originales du système, une étude systématique a été menée sur le plan des propriétés structurales et physiques (magnétiques). Des filiations structurales avec des structures bien connues comme la perovskite ou le type K_2NiF_4 ont été établies et seront développées.

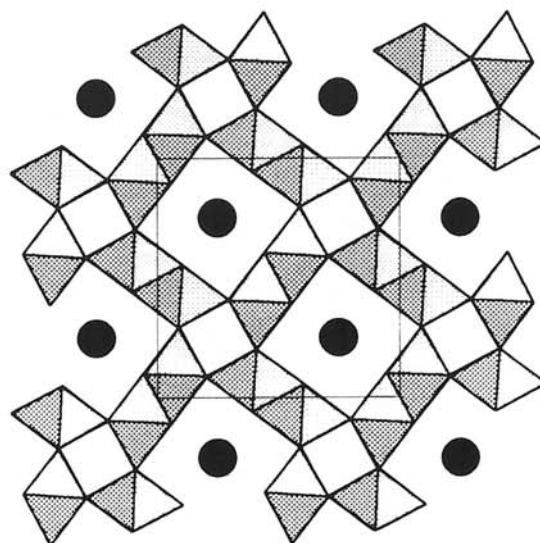


Figure IV.4 - Projection de la hollandite $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$, suivant $[001]$.

IV.1 La phase $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

1) Synthèse

$\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ a été synthétisé à haute température à partir de mélanges intimes de quantités stoechiométriques de RuO_2 et de BaCO_3 . Les mélanges sont tout d'abord chauffés à 600°C pour décomposer le carbonate et pour éviter la volatilisation du ruthénium sous forme de RuO_4 gazeux. Le produit a été ensuite pastillé et recuit à températures croissantes jusqu'à 1400°C . Le traitement final à cette température a été suivi d'un refroidissement lent et programmé (10°C par heure) jusqu'à la température ambiante. La formation de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ a été suivie en analysant après chaque traitement thermique l'évolution du diagramme de rayons X. $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ se présente sous forme de poudre pulvérulente de couleur bleu-noir. Dans nos conditions de préparation, nous n'avons pas pu isoler de monocristaux.

2) Structure de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$

a) Indexation et affinement sur poudre de la structure cristalline

L'indexation du diagramme de poudre de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (tableau IV.1) a été réalisée par isotypie avec $\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$ (Wilkens *et al.*, 1991). Les paramètres cristallins sont $a = 5,776(1) \text{ \AA}$; $b = 13,076(2) \text{ \AA}$; $c = 7,234(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 113,53(3)^\circ$ et le groupe spatial $P2_1/a$. Néanmoins, des raies supplémentaires de très faibles intensités sont observées (figure IV.5 encart) et ont été attribuées à BaRuO_3 (9R) à l'état d'impureté (de l'ordre de 5 % d'après l'affinement Rietveld). La structure cristalline a été affinée par la méthode de Rietveld dans les conditions regroupées dans le tableau IV.2 et conduit aux facteurs de fiabilité ($R_1 = 7,11 \%$; $R_p = 9,16 \%$ et $R_{wp} = 12,00 \%$). Les paramètres atomiques sont reportés dans le tableau IV.3. Compte tenu du nombre important de paramètres et la présence de deux phases, certaines variables d'agitation thermique ont été fixées (tableau IV.3). L'analyse de profil du diagramme X de poudre de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ est donnée à la figure IV.5.

I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	h k l	I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	h k l
7	6,61	6,63	0 0 1	4	2,051	2,053	2 4 $\bar{2}$
4	6,53	6,53	0 2 0	1	2,014	2,014	1 6 0
10	5,90	5,92	0 1 1	3	1,855	1,858	2 5 0
7	4,90	4,90	1 1 0			1,857	2 5 $\bar{2}$
		4,90	1 1 $\bar{1}$	15	1,850	1,850	1 6 1
2	4,65	4,66	0 2 1	4	1,831	1,832	0 4 3
2	4,11	4,11	1 2 0	1	1,820	1,821	0 6 2
		4,11	1 2 $\bar{1}$	1	1,811	1,811	2 4 1
12	3,384	3,387	1 1 $\bar{2}$	1	1,807	1,809	2 4 $\bar{4}$
		3,390	1 1 1	1	1,797	1,797	0 7 1
14	3,361	3,361	1 3 0	2	1,783	1,784	1 1 $\bar{4}$
11	3,312	3,318	0 0 2	1	1,773	1,772	1 5 $\bar{3}$
40	3,262	3,267	0 4 0			1,772	1 5 2
4	3,211	3,216	0 1 2	2	1,748	1,745	3 1 0
100	3,089	3,090	1 2 $\bar{2}$	17	1,739	1,740	3 3 $\bar{2}$
		3,092	1 2 1	15	1,736	1,737	2 6 $\bar{1}$
6	2,951	2,959	0 2 2	18	1,703	1,695	2 2 2
5	2,929	2,931	0 4 1	7	1,688	1,689	0 5 3
55	2,884	2,879	2 0 $\bar{1}$	10	1,682	1,681	2 6 0
14	2,778	2,778	1 4 0	5	1,678	1,680	2 6 $\bar{2}$
		2,778	1 4 $\bar{1}$	2	1,673	1,672	2 5 1
51	2,733	2,733	1 3 1	2	1,668	1,665	1 3 3
		2,732	1 3 $\bar{2}$			1,664	1 3 $\bar{4}$
1	2,645	2,642	2 0 0	11	1,658	1,659	0 0 4
1	2,638	2,640	2 0 $\bar{2}$	4	1,648	1,648	1 7 1
3	2,372	2,372	1 1 2			1,648	1 7 $\bar{2}$
2	2,369	2,370	1 1 $\bar{3}$	5	1,646	1,646	0 1 4
7	2,342	2,342	1 5 0	11	1,635	1,633	0 8 0
6	2,327	2,328	0 4 2			1,633	3 3 0
2	2,210	2,212	0 0 3	8	1,632	1,632	3 3 $\bar{3}$
38	2,177	2,178	0 6 0	1	1,616	1,616	1 6 3
		2,176	2 0 1			1,616	1 6 2
20	2,172	2,173	2 0 $\bar{3}$	1	1,607	1,608	0 2 4
37	2,158	2,160	2 4 $\bar{1}$	8	1,561	1,561	1 8 0
4	2,147	2,146	2 1 1			1,561	1 8 $\bar{1}$
13	2,108	2,108	1 3 $\bar{3}$	1	1,554	1,554	3 0 $\bar{4}$
7	2,095	2,095	1 5 $\bar{2}$	2	1,552	1,552	0 6 3
10	2,069	2,069	0 6 1	5	1,546	1,546	2 4 2
9	2,065	2,064	2 2 1	3	1,544	1,545	2 4 $\bar{4}$
4	2,060	2,062	2 2 $\bar{3}$	4	1,543	1,544	3 1 $\bar{4}$
4	2,056	2,054	2 4 0				

Tableau IV.1 - Indexation du diagramme de poudre de Ba₄Ru₃O₁₀.

b) description de la structure

La structure de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (figure IV.6) est formée par des couches en zig-zag approximativement parallèles au plan (001) et séparées les unes des autres par des atomes de baryum. Ces couches sont constituées de groupements $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ dans lesquels trois octaèdres RuO_6 partagent des faces communes.

La structure se différencie de celle de BaRuO_3 , par l'agencement des trimères $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$, qui sont reliés les uns aux autres par quatre de leurs six sommets, alors que dans BaRuO_3 , ces trimères partagent tous leurs sommets avec six voisins. On observe donc une diminution de la dimensionalité de la structure avec l'augmentation du rapport atomique Ba/Ru qui évolue de 1 pour BaRuO_3 à 4/3 pour $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

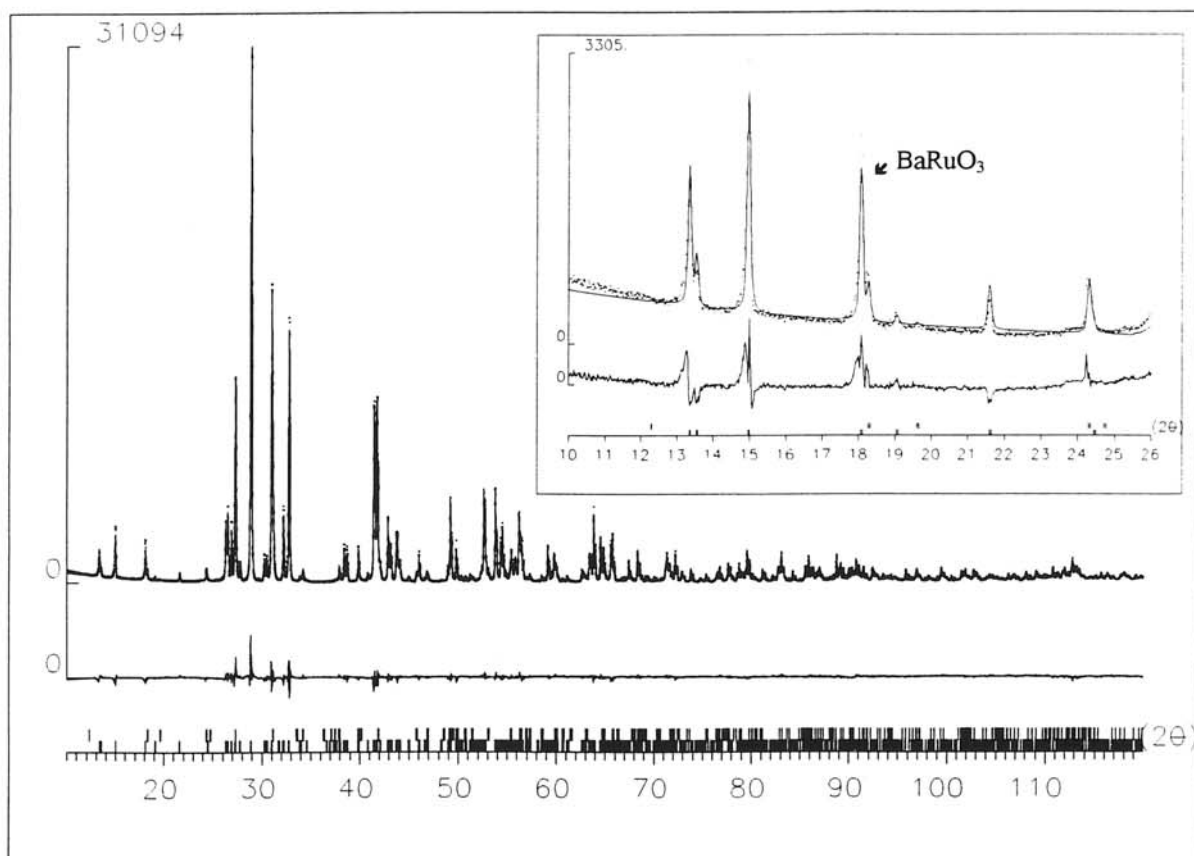


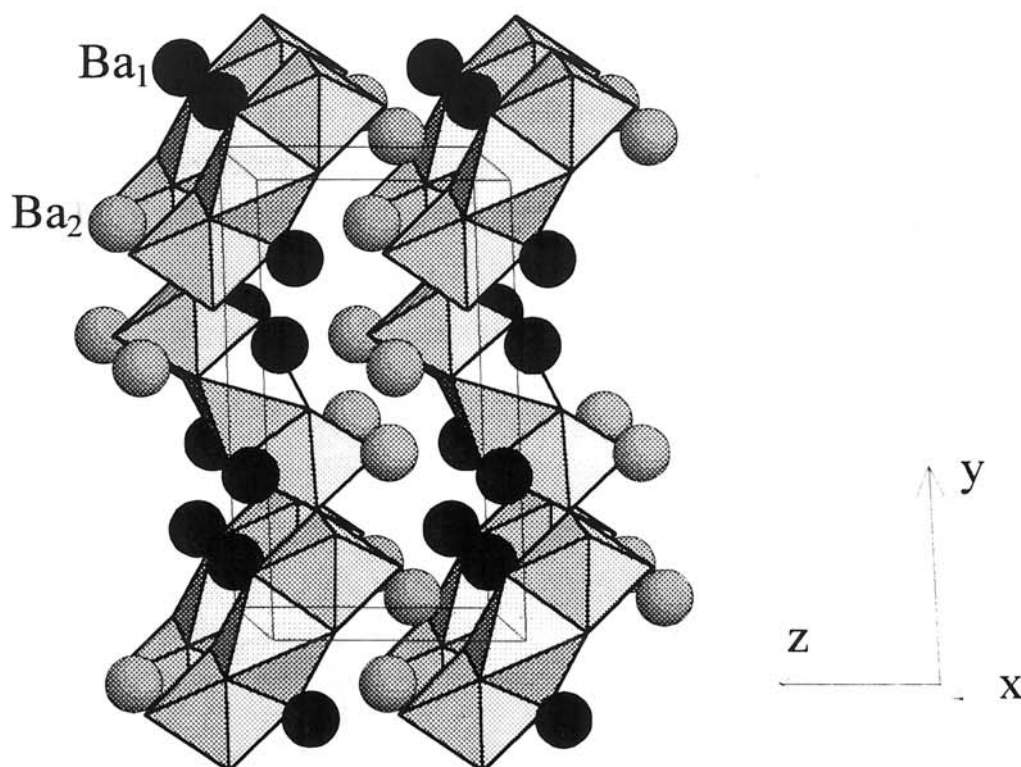
Figure IV.5 - Profils observés, calculés et différence de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

Symétrie	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /a
Paramètres de maille a, b, c (en Å) et β (°)	5,776(1) ; 13,076 (1) ; 7,233 (1) ; 113,53(1)
Domaine angulaire (°)	$10 \leq 2\theta \leq 120$
Pas de comptage (°)	0,02
Temps de comptage	40 secondes
Longueurs d'onde	CuK α 1 : 1,5406 Å ; CuK α 2 : 1,5443 Å.
Nombre de paramètres affinés	50
Nombre de réflexions	1477
Fond continu	Polynome de degré 5.
Fonction de profil	Pseudo-Voigt ($\eta = 0,66(2)$)
Paramètres de profil	U = 0,02167 (11) V = -0,0205(13) W = 0,0121(4) X = 0,0002(5)
Facteurs de reliabilité	R _i = 7,11 %. R _p = 13,0 %. R _{WP} = 15,6 %. $\chi^2 = 9,20$

Tableau IV.2 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour Ba₄Ru₃O₁₀.

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)
Ba ₁	4e	0,5410(12)	0,1386(1)	0,0707(2)	0,11(3)
Ba ₂	4e	0,2690(9)	0,6109(1)	0,5209(3)	0,11(3)
Ru ₁	2a	0	0	0	0,25
Ru ₂	4e	0,1186(15)	0,8499(2)	0,2497(3)	0,25
O ₁	4e	0,0614(50)	0,1504(13)	0,0862(24)	1
O ₂	4e	0,6669(68)	0,0369(35)	0,7910(46)	1
O ₃	4e	0,1089(60)	0,0255(33)	0,7592(58)	1
O ₄	4e	0,7471(93)	0,1429(12)	0,4742(22)	1
O ₅	4e	0,6203(88)	0,2542(30)	0,7550(34)	1

Tableau IV.3 - Positions atomiques dans Ba₄Ru₃O₁₀.


 Figure IV.6 - Représentation spatiale de la structure de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

Le même type d'arrangement d'entités $[\text{M}_3\text{X}_{12}]$ a été observé dans $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ (Babel *et al.*, 1968) et $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$ (Blattern *et al.*, 1948). La symétrie de la maille cristalline est orthorhombique, mais les réseaux monoclinique et orthorhombique (figure IV. 7) peuvent se déduire l'un de l'autre par la relation matricielle :

$$P_{m \rightarrow o} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

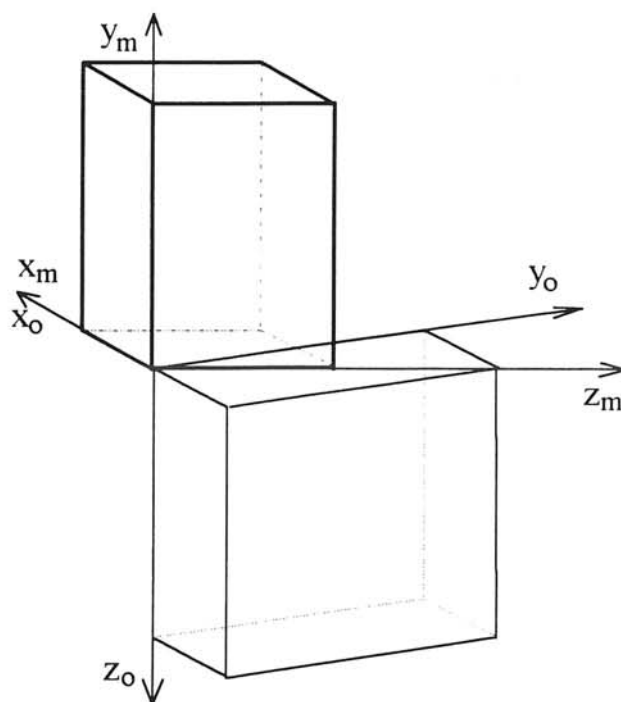
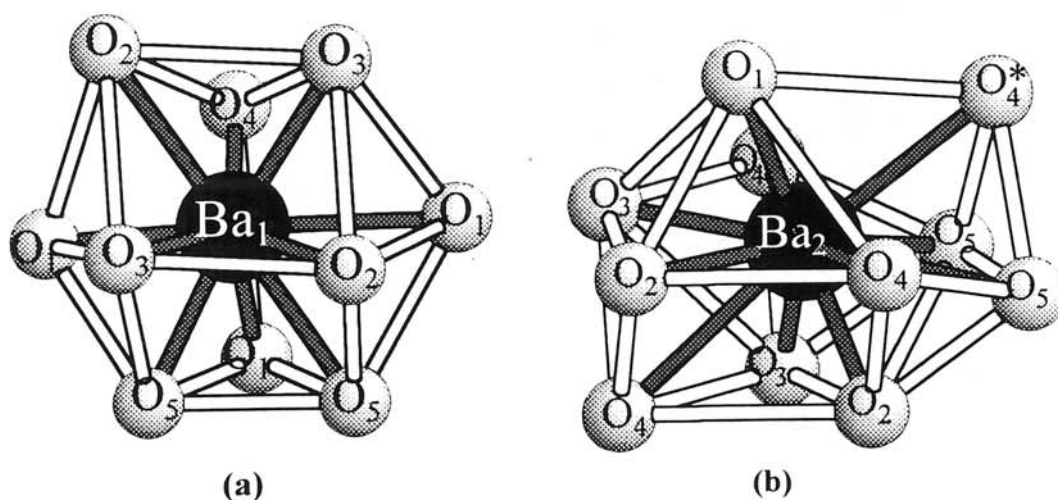


Figure IV. 7- Relations entre les mailles monoclinique (traits gras) et orthorhombique (traits fins).

Environnement du baryum

Les atomes de baryum occupent des sites distincts dans la structure de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (tableau IV.4). L'environnement des atomes Ba_1 (figure IV.8 a) est constitué de dix atomes d'oxygène, et dérive directement de celui des atomes A dans la structure perovskite 2H en enlevant deux atomes adjacents du plan médian. L'environnement des atomes Ba_2 est formé de onze atomes d'oxygène (figure IV.8 b). Ce polyèdre est très distordu et peut être déduit d'un anticuboctaèdre (cas du polytype 2H) par le remplacement de deux oxygènes d'une des faces triangulaires par l'atome O_4^* (figure IV.8 b).



Figures IV.8 - Représentations des environnements des baryums Ba_1 et Ba_2 .

$\text{Ba}_1\text{-O}_1$	2,821(30)	$\text{Ba}_2\text{-O}_1$	3,661(17)
$\text{Ba}_1\text{-O}_1$	2,967(30)	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$	2,798(37)
$\text{Ba}_1\text{-O}_1$	2,761(17)	$\text{Ba}_2\text{-O}_2$	2,970(40)
$\text{Ba}_1\text{-O}_2$	2,751(38)	$\text{Ba}_2\text{-O}_3$	2,644(39)
$\text{Ba}_1\text{-O}_2$	2,944(43)	$\text{Ba}_2\text{-O}_3$	2,703(41)
$\text{Ba}_1\text{-O}_3$	3,001(40)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	3,025(54)
$\text{Ba}_1\text{-O}_3$	2,867(41)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	2,812(54)
$\text{Ba}_1\text{-O}_4$	2,677(15)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	3,333(16)
$\text{Ba}_1\text{-O}_5$	2,923(36)	$\text{Ba}_2\text{-O}_4$	3,221(16)
$\text{Ba}_1\text{-O}_5$	2,942(36)	$\text{Ba}_2\text{-O}_5$	2,995(38)
		$\text{Ba}_2\text{-O}_5$	2,919(38)

Tableau IV.4 - Distances baryum-oxygène (Å) dans $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

Environnement du ruthénium

Les octaèdres $[\text{RuO}_6]$ forment des trimères $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ (figure IV.9). Les distances moyennes $\text{Ru}_1\text{-O}$ (2,04 Å) et $\text{Ru}_2\text{-O}$ (2,01 Å) (tableau IV.5) sont comparables à celles observées pour BaRuO_3 (9R) (2,00 Å). L'octaèdre contenant Ru_2 est distordu, avec une distance $\text{Ru}_2\text{-O}_1$ de 2,23 Å. Cette valeur quelque peu surprenante est plus imputable à l'imprécision de nos résultats qu'à des considérations cristallographiques (nombre important de variables à affiner par rapport au nombre de données).

La distance intermétallique Ru-Ru au sein du trimère est très courte (2,57 Å), mais conforme à celle reportée par exemple pour BaRuO_3 (2,56 Å).

$\text{Ru}_1\text{-O}_1$	$2 \times 2,052(17)$
$\text{Ru}_1\text{-O}_2$	$2 \times 1,974(37)$
$\text{Ru}_1\text{-O}_3$	$2 \times 2,101(39)$
$\text{Ru}_1\text{-O}_{\text{av}}$	2,042
$\text{Ru}_2\text{-O}_1$	2,229(17)
$\text{Ru}_2\text{-O}_2$	2,026(44)
$\text{Ru}_2\text{-O}_3$	2,078(42)
$\text{Ru}_2\text{-O}_4$	1,834(15)
$\text{Ru}_2\text{-O}_5$	1,853(47)
$\text{Ru}_2\text{-O}_5$	2,042(47)
$\text{Ru}_2\text{-O}_{\text{av}}$	2,010
$\text{Ru}_1\text{-Ru}_2$	2,568(2)

Tableau IV.5 - Distances interatomiques Ru-O et Ru-Ru.

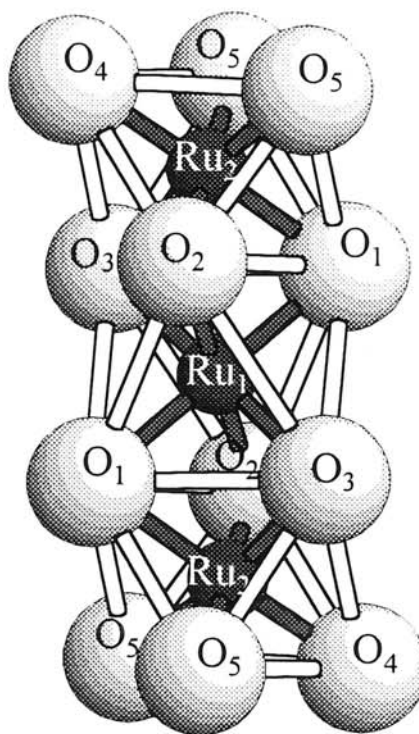


Figure IV.9 - Groupement de trois octaèdres à face commune.

3) Propriétés magnétiques

La variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température (figure IV.10) présente un large minimum observé autour de 200 K, caractéristique d'interactions antiferromagnétiques pour un système bidimensionnel. Cependant, des expériences complémentaires (telles que la diffraction neutronique et des mesures de chaleur spécifique) sont nécessaires afin de conforter cette hypothèse et d'affiner le modèle (en particulier à basse température). On peut cependant noter que le comportement magnétique à haute température correspond à une loi de Curie-Weiss avec $C = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ en bon accord avec la configuration électronique de l'ion $\text{Ru}^{\text{IV}} (t_{2g}^4, S = 1)$.

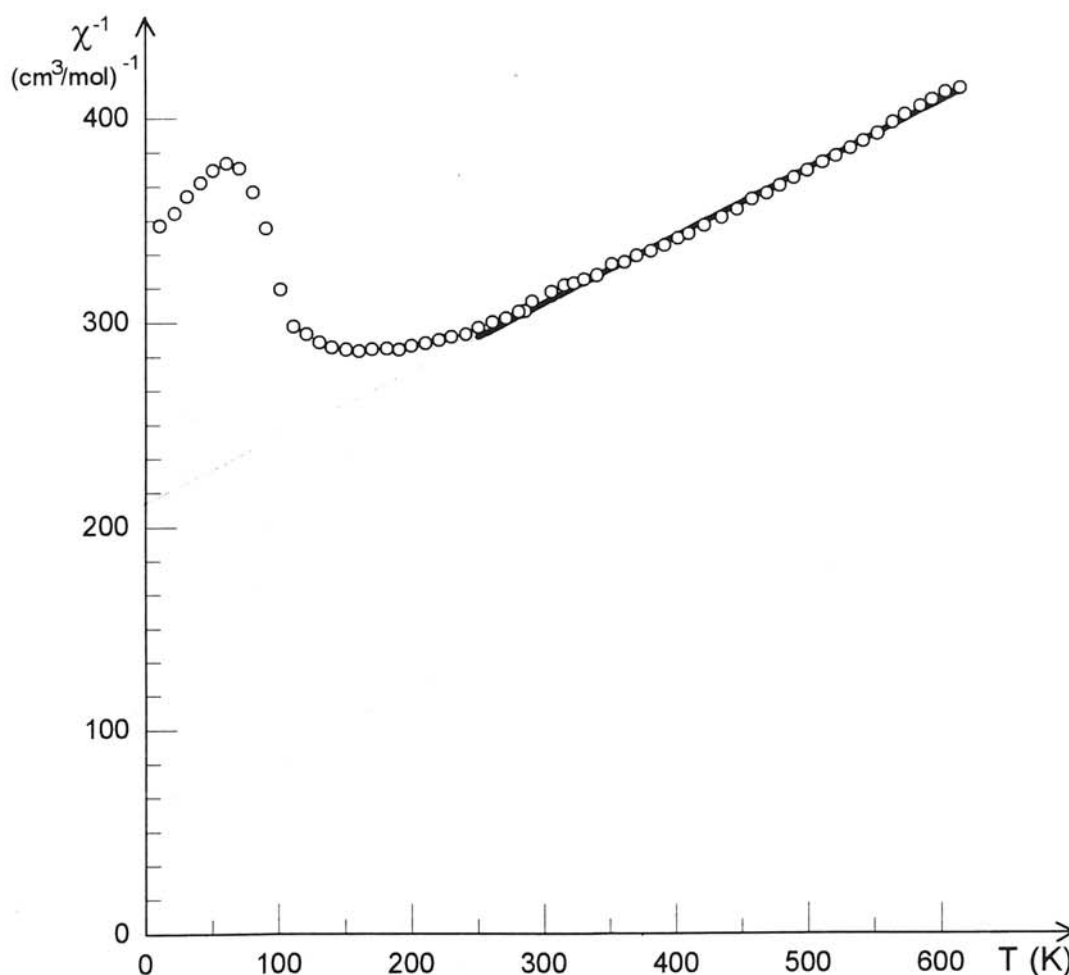


Figure IV.10 - Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.

4) Modèle structural en termes d'empilement compact de couches déficitaires en anions. Filiation structurale.

Fischer et Tillmanns (1981) ont montré que la structure de $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$, et par conséquent celle de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ qui n'en est qu'une déformation monoclinique, dérive de l'empilement hexagonal compact de couches déficitaires en oxygène de composition $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$ où \square représente une lacune en oxygène. Schmidt *et al.* (1992) ont repris cette description pour le composé fluoré isotype $\text{Cs}_4\text{Co}_3\text{F}_{10}$ (tableau IV.6). Une représentation de ce type de couches est donnée à la figure IV.11 dans laquelle les cercles noirs représentent les atomes de baryum et les cercles gris les oxygènes.

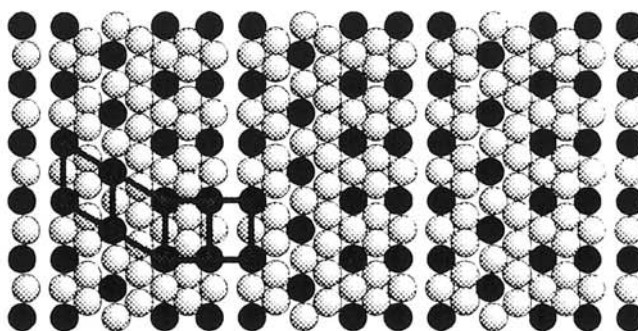


Figure IV.11 - Couche $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$

Ces couches déficitaires sont parallèles au plan (011) de la maille orthorhombique de $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$ (figure IV.12). Il résulte de l'empilement de ces couches que les lacunes d'anions (carrés gris sur la figure IV.12) forment des files parallèles à la direction $[100]$. Comme dans les perovskites lorsqu'elles sont décrites en termes de plans compacts $[\text{AX}_3]$, les ions de transition occupent les sites octaédriques disponibles entre les couches, d'où la formulation $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{10}$ (figure IV.12).

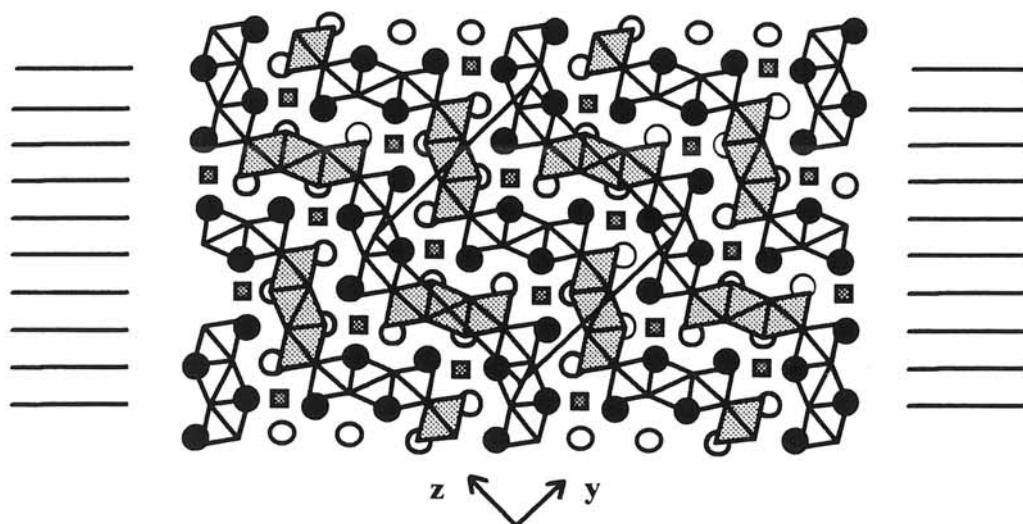


Figure IV.12 - Empilement des couches $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$ dans la structure $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$.
Les carrés représentent les rangées de lacunes et les traits la position des couches.
Les cercles et les octaèdres blancs sont en côte 0 et ceux en gris en côte $\frac{1}{2}$.

Composé	G.E.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Référence
$\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$	$\text{P2}_1/\text{a}$	5,776	13,076	7,234	113,53	Ce travail.
$\text{Ba}_4\text{Ru}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_{10}$	Cmc2_1	5,735	13,148	12,855		Neubacher <i>et al.</i> , 1990.
$\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$	$\text{P2}_1/\text{a}$	5,788	13,222	7,242	112,98	Wilkens <i>et al.</i> , 1991 c.
$\text{Ba}_4\text{Ir}_{1,55}\text{Ti}_{1,45}\text{O}_{10}$	Cmc2_1	5,783	13,362	13,033		Müller-Buschbaum <i>et al.</i> , 1990 b.
$\text{Ba}_4\text{Ir}_2\text{AlO}_{10}$	Cmca	5,778	13,352	13,084		Neubacher <i>et al.</i> , 1991 a.
$\text{Ba}_4\text{Ti}_{1,81}\text{Pt}_{1,19}\text{O}_{10}$	Cmca	5,783	13,368	13,129		Blattern <i>et al.</i> , 1948.
$\text{Cs}_4\text{Zn}_3\text{F}_{10}$	Cmca	6,205	14,547	13,827		Babel <i>et al.</i> , 1968.
$\text{Cs}_4\text{Mg}_3\text{F}_{10}$	Cmca	6,143	14,576	13,650		Steinfink <i>et al.</i> , 1969.
$\text{Cs}_4\text{Fe}_3\text{F}_{10}$	Cmca	6,294	14,507	14,109		Averdunk <i>et al.</i> , 1988.
$\text{Cs}_4\text{Co}_3\text{F}_{10}$	Cmca	6,214	14,513	13,892		Schmidt <i>et al.</i> , 1992.
$\text{Cs}_3\text{TiNi}_3\text{F}_{10}$	Cmca	6,101	14,420	13,668		Averdunk <i>et al.</i> , 1988.
$\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$	Cmca	6,158	14,514	13,736		Babel <i>et al.</i> , 1968.

Tableau IV.6 - Symétrie et paramètres cristallins des phases $\text{A}_4\text{M}_3\text{X}_{10}$.

Partant de cette idée simple d'empilement compact de couches déficitaires, toute une systématique a été établie permettant d'expliquer les filiations structurales entre des phases (oxydes ou fluorures) de compositions très variées (Dussarrat *et al.*, 1995).

Le point de départ est qu'il existe deux façons de créer des couches compactes de composition $[\text{AX}_3]$. L'une appelée $[\text{AX}_3]_{\text{hex}}$ est de type AuCu_3 ; c'est celle que l'on rencontre dans la structure perovskite (figure IV.13). La seconde est relative à Ti_3Al et sera représentée $[\text{AX}_3]_{\text{orth}}$ (figure IV.14). Les couches $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$ observées dans le type structural $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$ résultent simplement de l'association de ces deux types de réseaux $[\text{AX}_3]$ selon la séquence $(2 [\text{AX}_3]_{\text{hex}} + 2 [\text{AX}_3]_{\text{orth}})$ avec deux lacunes d'oxygène dans un des motifs $[\text{AX}_3]_{\text{orth}}$ (figure IV.11). Il en résulte ainsi une composition globale $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$.



Figure IV.13 -
Motif $[AX_3]_{\text{hex}}$



Figure IV.14 -
Motif $[AX_3]_{\text{orth}}$

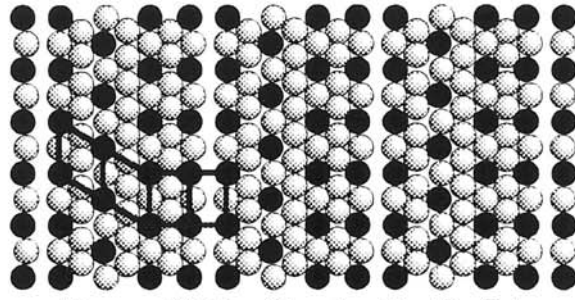
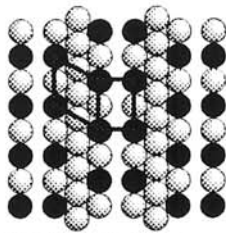
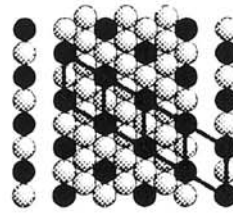


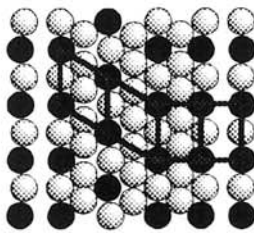
Figure IV.11 - Couche $[Ba_4O_{10}\square_2]$
(Rappel)



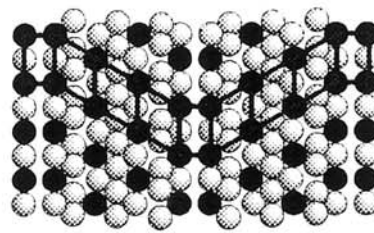
a : K_2NiF_4 (structure T)
($[AX_3]_{\text{hex}} + [AX\square_2]_{\text{orth}}$)



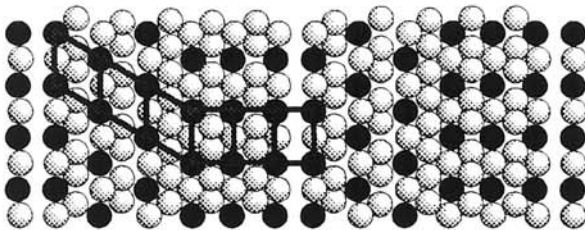
d : Brownmillerite Ca_2FeAlO_5
($3 [AX_3]_{\text{hex}} + [AX\square_2]_{\text{hex}}$)



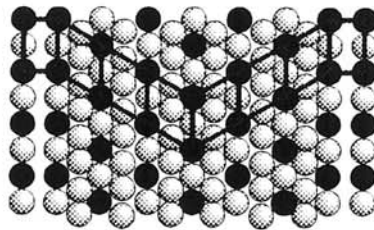
b : $Ba_4Ru_3O_{10}$, $Ba_4Ir_3O_{10}$, $Cs_4M_3F_{10}$
($2 [AX_3]_{\text{hex}} + [AX_3]_{\text{orth}} + [AX\square_2]_{\text{orth}}$)



e : $Cs_4Cu_3F_{10}$ (Kissel *et al.*, 1988)
($3 [AX_3]_{\text{hex}} + [AX\square_2]_{\text{orth}}$)



c : $Cs_6Ni_5F_{16}$
($3 [AX_3]_{\text{hex}} + 2 [AX_3]_{\text{orth}} + [AX\square_2]_{\text{orth}}$)



f : $Cs_7Cu_6F_{19}$, $Ba_7Ir_6O_{19}$ (Lang *et al.*, 1989).
($6 [AX_3]_{\text{hex}} + [AX\square_2]_{\text{orth}}$)

Figures IV.15 - Représentation des différentes couches.

Ayant ainsi défini le mécanisme de construction de ces couches, il est alors possible d'imaginer différentes séquences d'association des deux types de réseaux $[AX_3]$ (figure IV.15) et donc d'imaginer ou de retrouver divers types structuraux. A titre d'exemple, la structure de

$\text{Cs}_6\text{Ni}_5\text{F}_{16}$ (Schmidt *et al.*, 1984) correspond à la séquence $3 [\text{AX}_3]_{\text{hex.}} + 2 [\text{AX}_3]_{\text{orth.}} + [\text{AX}_{1/2}]_{\text{orth}}$ (figure IV.15 c) et constitue l'homologue supérieur du type $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$.

L'exemple le plus simple est celui défini par la séquence $(1 [\text{AX}_3]_{\text{hex.}} + 1 [\text{AX}_{1/2}]_{\text{orth.}})$ et correspond en fait à la structure de type K_2NiF_4 . Par rapport à la représentation bien connue de la structure K_2NiF_4 (figure IV.16 a), il est nécessaire de projeter la structure selon la direction $[1\bar{1}0]$ (figure IV.16 b) pour matérialiser les couches $[\text{K}_2\text{F}_4\Box_2]$. Les cercles blancs et les octaèdres blancs sont en côte 0 par rapport à la direction de projection et ceux en grisé en côte $\frac{1}{2}$. Les plans déficitaires $[\text{K}_2\text{F}_4\Box_2]$ sont parallèles à la famille de plans (114) (figure IV.16 b). La position des lacunes d'oxygène est représentée par des carrés sur la figure IV.16 b et correspond à celle observée dans la phase supraconductrice $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Chaillout *et al.*, 1989).

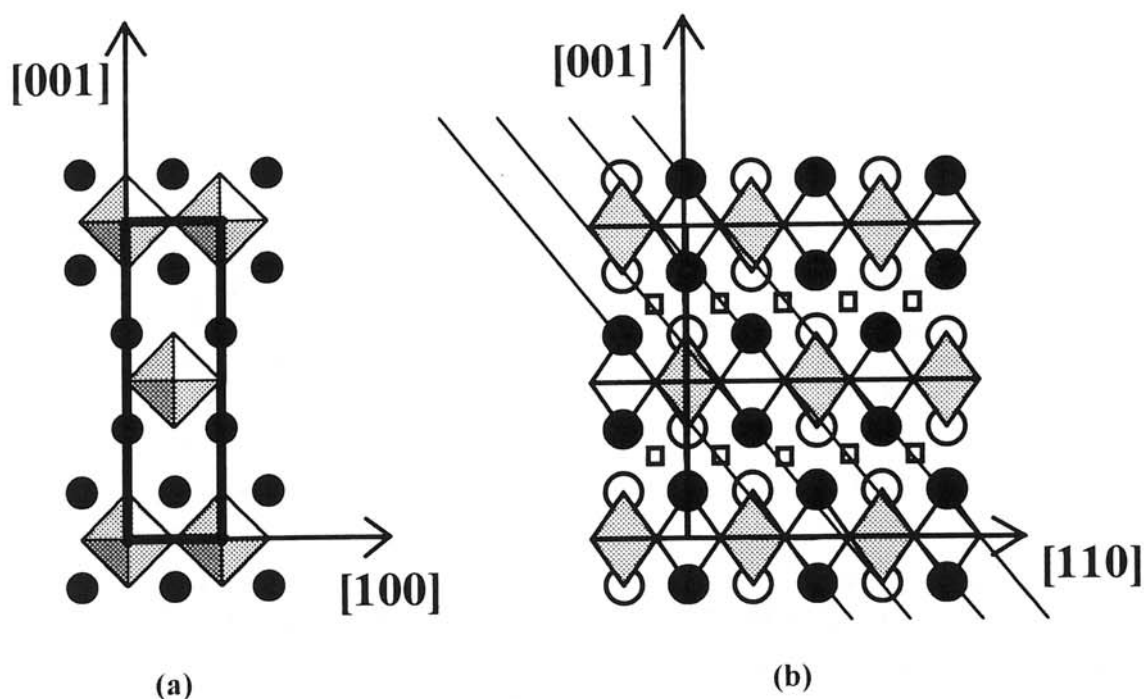


Figure IV.16 - Projections de la structure K_2NiF_4 suivant les projections $[010]$ et $[1\bar{1}0]$.

Les carrés représentent la position des files de lacunes d'oxygène.

De la même façon, la structure de $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ ($\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$) (Demourgues *et al.*, 1993) peut être décrite selon le même mécanisme. Les oxygènes supplémentaires, représentés par des cercles blancs sur la figure IV.17 occupent de façon ordonnée les files de

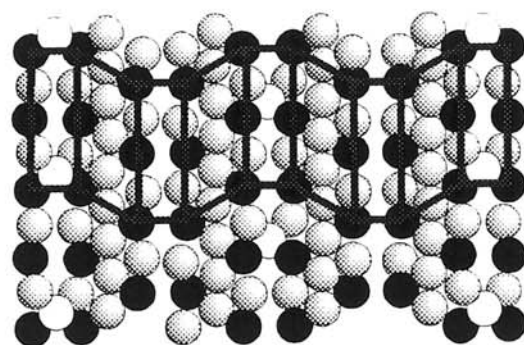


Figure IV.17 - Couche $[\text{La}_8\text{O}_{17}\Box_7]$ dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$.

lacunes. Il en résulte un doublement du motif séquentiel dans la couche selon la répartition $[\text{La}_2\text{O}_6]_{\text{hex.}} + [\text{La}_2\text{O}_2\Box_4]_{\text{orth.}} + [\text{La}_2\text{O}_6]_{\text{hex.}} + [\text{La}_2\text{O}_3\Box_3]_{\text{orth.}}$. D'autres possibilités d'ordres cristallographiques de l'oxygène excédentaire peuvent être imaginées et pourraient expliquer entre autre la composition discrète $\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ mise en évidence dans ce système (Jorgensen *et al.*, 1989 ; Demourgues *et al.*, 1992 ; Mehta *et al.*, 1994).

Ce modèle de description de la structure type K_2NiF_4 peut être étendu aux structures très proches T' et T* (figures IV.18). Pour Nd_2CuO_4 (type T'), le déficit en oxygène est réparti sur les deux types de réseau selon la séquence $[\text{NdO}_2\Box]_{\text{hex.}} + [\text{NdO}_2\Box]_{\text{orth.}}$. Les sites anioniques sont alors isolés les uns des autres (figure IV.18 a). En revanche, pour la structure T*, la situation est intermédiaire entre les deux cas précédents avec à la fois des sites lacunaires isolés (cas de la structure T') et en forme de files (cas des structures T). La séquence au sein de la couche est alors $[\text{AO}_2\Box]_{\text{orth.}} + [\text{AO}_{2.5}\Box_{0.5}]_{\text{hex.}} + [\text{AO}\Box_2]_{\text{orth.}} + [\text{AO}_{2.5}\Box_{0.5}]_{\text{hex.}}$ (figure IV.18 b).

Cette approche structurale des phases T, T' et T* permet de proposer une explication des différents comportements de ces composés vis à vis de l'oxygène. Pour les phases de type T et T*, on peut penser qu'il existe un chemin de diffusion de l'oxygène au sein du réseau, compte tenu de l'existence de files de lacunes et qui expliquerait que la supraconductivité soit de type n (Tokura *et al.*, 1989 ; James *et al.*, 1989). En revanche, pour la structure T', les sites lacunaires sont "isolés", l'intercalation n'a pas été possible et la supraconductivité est de type p (Jorgensen *et al.*, 1988 ; Maeno *et al.*, 1989).

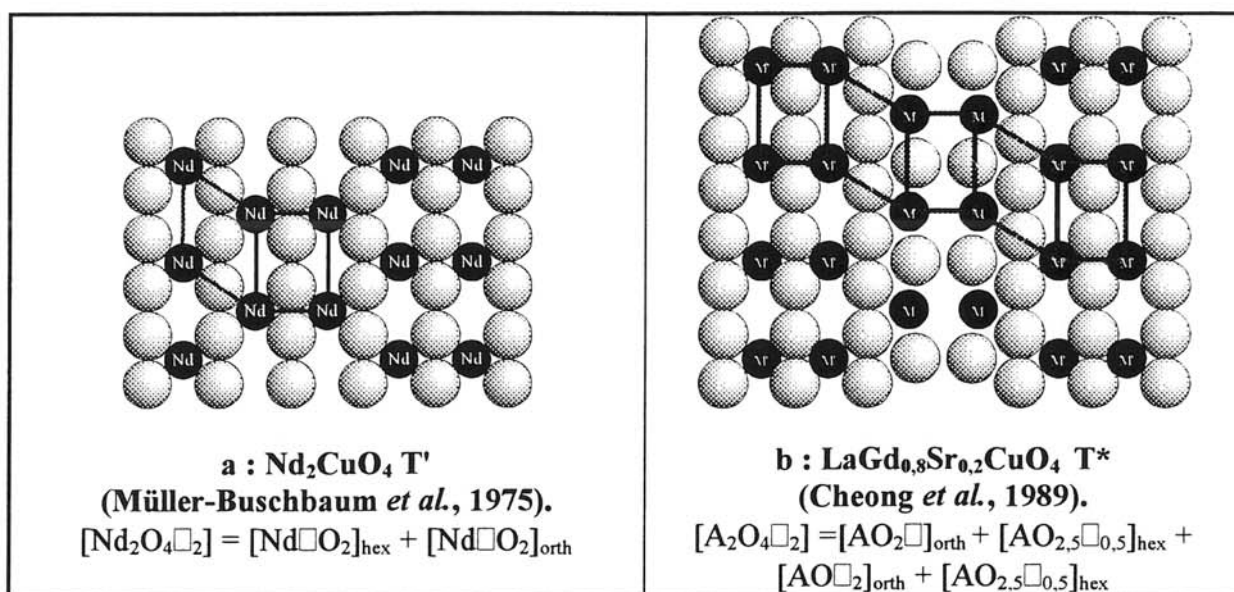


Figure IV.18 - Représentation des couches dans T' et T*.

Il faut noter que l'occupation totale des sites disponibles dans la couche $[A_2X_4\Box_2]$ de la structure T correspond à la formulation globale A_2BX_6 . La structure de Bi_2MoO_6 (Zemann, 1956 ; figure IV.19) peut être assimilée à ce cas, si l'on considère que le doublet $6s^2$ du Bi^{III} joue le rôle de l'atome A des couches $[A_2O_6]$. En effet, le site disponible $[A_2X_4\Box_2]$ est occupé par l'oxygène (en grisé sur la figure IV.19) en côte $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$. Le bismuth est à l'intérieur de son environnement, qui est formé par quatre atomes d'oxygène (figure IV.19). Il est en fait au centre d'une pyramide à base quasi-carrée, dont la base est constituée par les quatre atomes d'oxygène et le sommet par le doublet non engagé ($6s^2$). Celui-ci occupe la position de l'atome A dans les couches $[A_2B_6]$ (figure IV.20). La distance bismuth-doublet $6s^2$ est voisine de 1 Å, comme il est généralement observé ("Inorganic Crystal Structures", § X, p. 259). Les atomes de molybdène occupent les sites octaédriques disponibles et forment des couches comme dans la structure T (K_2NiF_4).

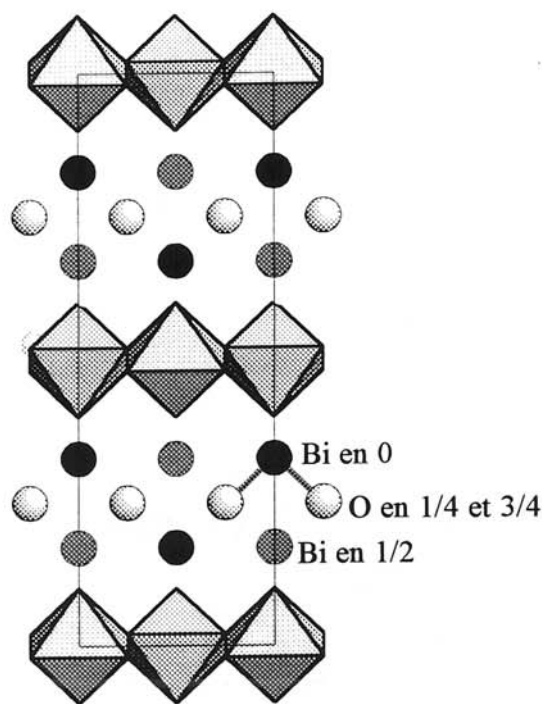


Figure IV.19 - Projection de la structure de Bi_2MoO_6 suivant $[001]$.

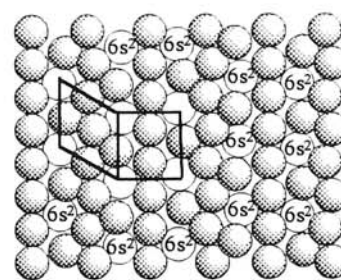


Figure IV.20 - Couche $[6s^2]_2O_6$ dans Bi_2MoO_6 .

Leblanc *et al.* (1980) ont montré que la structure de $Ba_2Ni_3F_{10}$ (figure IV.21) résulte également de couches mixtes $[Ba_xF_y]$ selon une séquence (hhc). La composition des couches "hexagonales" est $[BaF_7]$ (figure IV.22 a) et celle des couches "cubiques" $[Ba_2F_6]$ (figure IV.22 b). Ces dernières correspondent précisément à la séquence 1 $[BaF_3]_{hex.}$ + 1 $[BaF_3]_{orth.}$

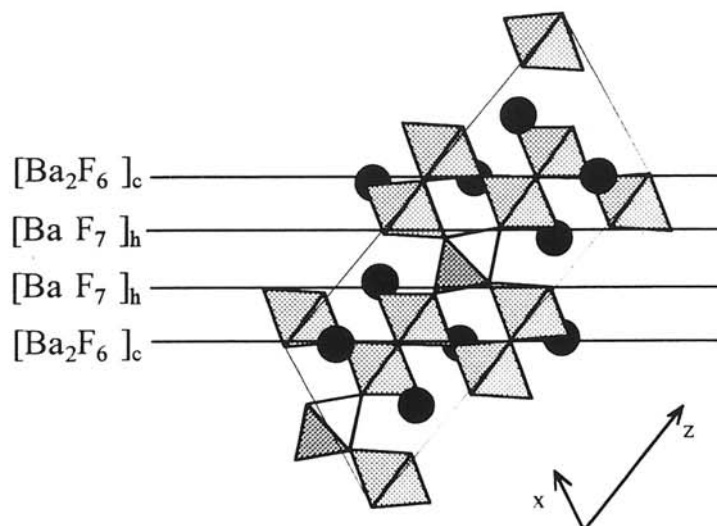


Figure IV.21 - Projection de la structure de $\text{Ba}_2\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ suivant $[010]$.

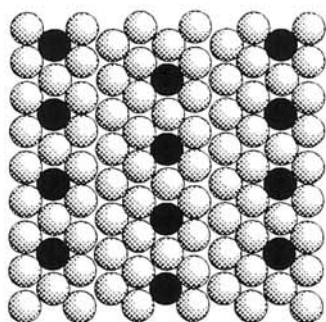


Figure IV.22 a - Couche $[\text{BaF}_7]$ dans $\text{Ba}_2\text{Ni}_3\text{F}_{10}$.

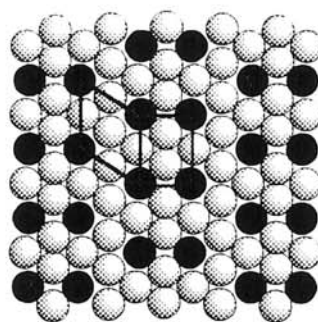


Figure IV.22 b - Couche $[\text{Ba}_2\text{F}_6]$ ($1 [\text{BaF}_3]_{\text{hex.}} + 1 [\text{BaF}_3]_{\text{orth.}}$) dans $\text{Ba}_2\text{Ni}_3\text{F}_{10}$.

Comme il a été mentionné à la figure IV.15 d, la structure de la brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ (Colville, 1971) peut être décrite de la même manière avec une séquence de type $[\text{CaO}_3]_{\text{hex.}} + [\text{CaO}\square_2]_{\text{hex.}}$. Comme précédemment et vu sous cette forme, on peut comprendre aisément l'insertion d'oxygène dans le réseau par des voies de synthèse comme l'électrochimie. Il en résulte la structure cubique de la perovskite compte tenu que les couches ne sont formées que de réseaux $[\text{AX}_3]_{\text{hex.}}$ à empilement cfc. La transformation de $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (brownmillerite) en SrFeO_3 (perovskite cubique) illustre parfaitement cette remarque (Wattiaux *et al.*, 1991).

5) $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$: membre $n = 1$ de la série $\text{A}_{2n+2}\text{M}_{2n+1}\text{X}_{6n+4}$

L'approche précédente de la description de la structure était basée sur la recherche de plans plus ou moins compacts formés par les atomes les plus volumineux, en l'occurrence le baryum et l'oxygène ; les atomes de ruthénium n'occupant que les sites octaédriques disponibles entre ces plans.

Une autre approche peut être envisagée. Elle consiste à s'intéresser en premier lieu au mode d'agencement des octaèdres $[\text{RuO}_6]$ ainsi qu'à la recherche des analogies avec des types structuraux bien connus.

Comme il a été mentionné précédemment, le motif élémentaire de la famille de phases $\text{A}_4\text{B}_3\text{X}_{10}$ (tableau IV.6) est le groupement $[\text{M}_3\text{X}_{12}]$ où trois octaèdres partagent des faces communes. Ces groupements sont associés par des sommets communs de façon à former des couches en zig-zag (figure IV.6).

La projection de la structure du polytype 2H (cas de CsNiF_3) selon la direction $[110]$ sur la famille de plans (110) est donnée à la figure IV.23 d. Cette structure est caractérisée par l'existence de chaînes infinies d'octaèdres à faces communes parallèles à la direction $[001]$. Les côtes indiquées sur la figure IV.23 sont relatives à la direction de projection, c'est à dire que les octaèdres et les cercles (atomes de césium) blancs sont à la côte 0 et ceux en noir à la côte $\frac{1}{2}$ par rapport à $[110]$. Si l'on compare maintenant l'agencement selon l'axe b des trimères $[\text{M}_3\text{X}_{12}]$ et des atomes A du type structural $\text{A}_4\text{B}_3\text{X}_{10}$ (figure IV.23 b) et celui des chaînes infinies du polytype 2H, on peut noter une très grande similitude. La structure du polytype 2H représente le cas limite où le nombre d'octaèdres à faces communes est infini ($n = \infty$).

Réciproquement, l'association des trimères $[\text{M}_3\text{X}_{12}]$ par un sommet commun est analogue à celle des octaèdres formant les couches $[\text{NiF}_4]$ de la structure-type K_2NiF_4 (figure IV.23 a). Les crochets de la figure IV.23 b et c indiquent les motifs de type K_2NiF_4 .

Le modèle structural de type K_2NiF_4 peut donc être associé au cas limite dans lequel aucun octaèdre ne partage de face commune ($n = 0$).

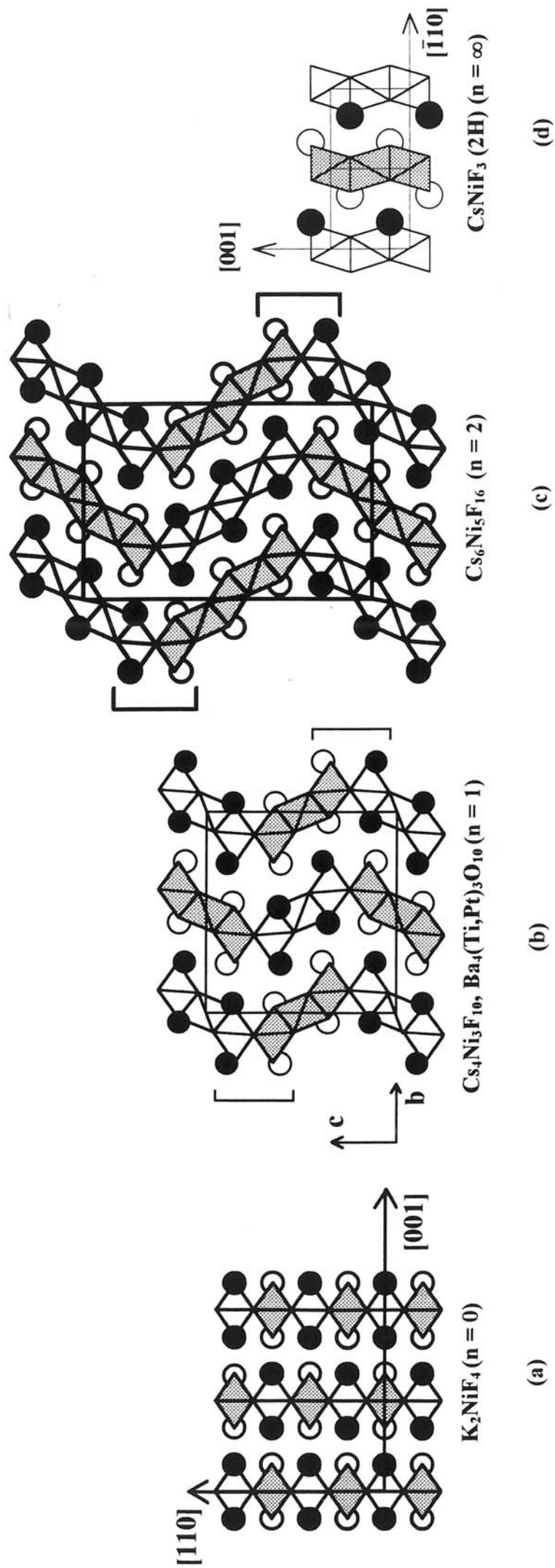


Figure IV.23 - Structures de la série de composés $\text{A}_{2n+2}\text{M}_{2n+1}\text{X}_{6n+4}$ ($n = 0, 1, 2, \infty$)

Le passage entre les deux cas extrêmes (type K_2NiF_4 et type 2H) peut être représenté par la formulation globale $A_{2n+2}M_{2n+1}X_{6n+4}$ où n représente le nombre d'octaèdres ne partageant que des faces communes.

Le membre $n = 1$ correspond au type structural $Ba_4(Ti,Pt)_3O_{10}$ ou $Ba_4Ru_3O_{10}$, et $n = 2$ à $Cs_6Ni_5F_{16}$ (figure IV.23 c).

La filiation entre ces types structuraux a pour corollaire des relations simples entre les paramètres cristallins. A titre d'exemple, nous avons choisi la série des fluorures de césium (tableau IV.7).

n	Composé	Groupe spatial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Référence
0	Cs_2MnF_4	I4/mmm	4,307		14,643	Cousseins, 1964.
1	$Cs_4Ni_3F_{10}$	Cmca	6,158	14,514	13,736	Babel, 1968.
2	$Cs_6Ni_5F_{16}$	Cmca	6,184	14,555	21,451	Schmidt <i>et al.</i> , 1984.
∞	$CsNiF_3$	$P6_3/mmc$	6,236		5,225	Babel, 1969.

Tableau IV.7 - Paramètres de quatre membres de la série $A_{2n+2}M_{2n+1}X_{6n+4}$.

Le paramètre a (ou $a\sqrt{2}$ pour Cs_2MnF_4) est quasi-constant, quelque soit le membre de la série, comme le laisse présager la filiation structurale. Il correspond approximativement à deux fois la distance oxygène-oxygène ($\approx 2 \times 3$ Å).

De même, le paramètre b évolue peu avec n , avec une valeur proche de celle du paramètre c de la structure K_2NiF_4 (Cs_2MnF_4) (tableau IV.7). En revanche, le paramètre c des phases $Cs_4Ni_3F_{10}$ ($n = 1$) et $Cs_6Ni_5F_{16}$ ($n = 2$) est directement relié à la valeur de n , comme le laisse prévoir le modèle structural (figure IV.23).

IV.2 La phase $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$

1) Synthèse

Le composé $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$ a été préparé à partir d'un mélange intime des quantités stoechiométriques de carbonate de baryum et d'oxyde de ruthénium anhydre. Le mélange est chauffé une première fois à 700°C , pour décomposer le carbonate, puis porté progressivement à 1200°C afin d'éviter la perte d'oxyde de ruthénium sous forme de RuO_4 . Le mélange réactionnel est maintenu à cette température pendant deux jours, puis refroidit lentement selon le profil thermique du four.

2) Indexation du diagramme X de poudre de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$

Le diagramme X de poudre de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$ (figure IV.24) présente d'importantes similitudes avec celui de $\text{Ba}_5\text{Ru}_{1.5}\text{Ir}_{1.5}\text{O}_{12}$ (Lang *et al.*, 1990). Il a été indexé par isotypie sur la base d'une maille orthorhombique avec les paramètres cristallins : $a = 10,852(1) \text{ \AA}$; $b = 5,888(1) \text{ \AA}$; $c = 19,771(2) \text{ \AA}$ (tableau IV.8).

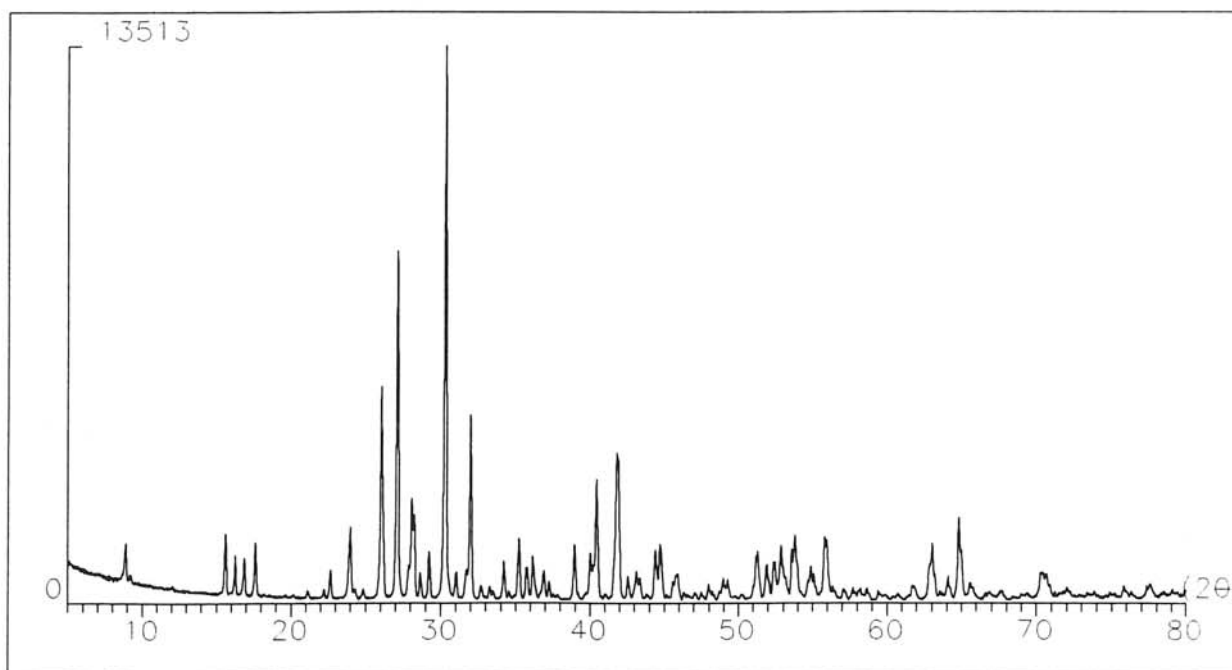


Figure IV.24 - Diagramme de poudre de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$.

I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	h k l	I/I ₀	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	h k l
11	9,90	9,89	0 0 2	22	2,225	2,226	3 0 7
13	5,65	5,64	0 1 1	27	2,155	2,158	3 2 3
9	5,43	5,43	2 0 0			2,158	5 0 1
8	5,24	5,23	2 0 1			2,152	1 2 6
11	5,01	5,01	1 1 1	5	2,119	2,120	5 0 2
3	4,76	4,76	2 0 2	6	2,092	2,095	4 0 6
2	4,39	4,39	0 1 3	7	2,083	2,082	3 1 7
3	3,99	3,99	2 1 0	10	2,035	2,035	2 2 6
6	3,91	3,91	2 1 1	11	2,022	2,022	1 1 9
14	3,70	3,70	2 1 2	5	1,973	1,973	4 1 6
3	3,65	3,65	2 0 4	2	1,948	1,945	1 0 10
39	3,410	3,413	2 1 3	2	1,931	1,928	3 1 8
64	3,284	3,283	0 1 5	2	1,910	1,910	4 2 3
19	3,166	3,171	3 0 3	4	1,893	1,893	0 2 8
5	3,102	3,105	2 1 4	5	1,856	1,858	2 0 10
9	3,044	3,046	3 1 1	4	1,846	1,846	2 3 0
100	2,942	2,943	3 1 2	2	1,812	1,814	2 3 2
5	2,815	2,817	2 0 6	3	1,789	1,787	2 2 8
		2,813	1 2 1	9	1,782	1,781	4 2 5
34	2,790	2,792	3 1 3	9	1,777	1,777	2 3 3
3	2,730	2,733	1 0 7			1,776	3 2 7
3		2,731	1 2 2	7	1,757	1,758	0 3 5
8	2,615	2,615	3 1 4	7	1,742	1,745	4 1 8
12	2,541	2,541	2 1 6	7		1,740	5 2 1
6	2,505	2,505	2 0 7	10	1,727	1,729	6 1 0
		2,503	2 2 2	10	1,704	1,706	2 0 11
8	2,476	2,479	1 1 7	7	1,669	1,669	3 3 3
6	2,432	2,431	3 1 5	11	1,642	1,641	0 2 10
4	2,411	2,409	2 2 3	3	1,610	1,610	2 3 6
	2,373	2,378	4 0 4	3	1,594	1,594	1 3 7
10	2,308	2,308	1 2 5	3	1,571	1,571	2 2 10
8	2,249	2,249	2 0 8				

Tableau IV.8 - Indexation du diagramme X de poudre de Ba₅Ru₃O₁₂.

Acquisition des données (T = 20°C)	
Symétrie	Orthorhombique (Z = 4)
Groupe d'espace	Pnma (n°62)
Paramètres	
a	10,826(4) Å
b	5,879(2) Å
c	19,792(5) Å
Densité calculée	6,33 g/cm ³
Taille du cristal	8,2.10 ⁻⁵ mm ³
Mode de balayage	ω
Ouverture	3 + 2 tg θ
Domaine de collecte des données	2 θ ≤ 60°
Réflexions standards	-3 -1 2, -6 -2 5, 3 -2 -2
Nombre de réflexions mesurées	3926
Limites sur h, k, l	-15 < h < 15 ; -8 < k < 8, -27 < l < 27
Coefficient d'absorption	μ = 209,2 cm ⁻¹
Facteurs de transmission	T _{max} = 0,999 ; T _{min} = 0,918
Conditions d'affinement	
Programme d'affinement	SHELXL-93
Nombre de réflexions	2001 (1637 avec F _o > 0 et 364 avec F _o = 0)
R moyen	0,043
Nombre de réflexions utilisées	1637 (I > 3 σ(I))
Nombre de paramètres affinés	111
Facteur d'extinction secondaire	0,9(3) 10 ⁻⁷
Densité électronique résiduelle maximale	3,09 eÅ ⁻³
Facteurs de reliabilité R ₁ (a) et wR ₂ (b)	R ₁ = 0,035 (1138 données avec F _o > 4σ(F _o)) wR ₂ = 0,060 (1637 données) wR ₂ = 0,074 (2001 données)
Schéma de pondération	c _w = 1/(σ ² (F _o ²) + a P ²) avec a = 0,0199
(a) $R_1 = \sum \ F_o\ - \ F_c\ / \sum \ F_o\ $ (b) $wR_2 = (\sum w(I_o - I_c)^2 / \sum wI_o^2)^{1/2}$ (c) $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Tableau IV.9 - Conditions d'enregistrement des données et résultats de l'affinement de Ba₅Ru_{3-x}Pt_xO₁₂ (x = 0,2).

3) Structure cristalline de $\text{Ba}_5\text{Ru}_{3-x}\text{Pt}_x\text{O}_{12}$

Des monocristaux ont été obtenus par chauffage de la poudre de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$ pendant une semaine dans un creuset de platine à 1200°C suivi d'un refroidissement lent (-5°C/h).

Les données cristallographiques ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique CAD-4 (Enraf-Nonius). Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et de l'absorption selon la méthode empirique du Chi 90 (chaîne de programmes SDP). L'ensemble des conditions d'enregistrement des données est résumé dans le tableau IV.9.

Les positions atomiques de $\text{Ba}_5\text{Ru}_{1,5}\text{Ir}_{1,5}\text{O}_{12}$ ont servi de données de départ pour l'affinement. Après plusieurs cycles d'affinement en considérant la formulation $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$ et en tenant compte de l'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, les facteurs de reliabilité se stabilisent aux valeurs : $R_1 = 0,046$ (basé sur les F_o positifs de 1637 réflexions) et $wR_2 = 0,106$ (basé sur les F_o^2). Cependant, l'agitation thermique du ruthénium dans la position Ru_1 (site $4c$: $x \approx 0,78$; $y = 1/4$; $z \approx 0,56$) est anormalement faible, et de plus, la carte de Fourier différence montre sur cette position, la présence de densité électronique. A ce stade de l'affinement, il a donc été envisagé une substitution partielle du platine au ruthénium sur ce site. De nouveaux cycles d'affinement ont été entrepris et ont conduit à un taux de substitution de l'ordre de 20 % sur ce site Ru_1 . Les facteurs de confiance ont diminué sensiblement pour se stabiliser aux valeurs : $R_1 = 0,035$ et $wR_2 = 0,06$ (tableau IV.9). De plus, les coefficients U_{ij} relatifs à la position $(\text{Ru,Pt})_1$ convergent vers des valeurs raisonnables et comparables à celles des positions Ru_2 et Ru_3 (tableau IV.10). Les positions atomiques sont rassemblées dans le tableau IV.10. Divers essais de répartition parmi les trois positions octaédriques n'ont pas permis d'améliorer les résultats de l'affinement. La composition du cristal étudié correspond à la formulation $\text{Ba}_5\text{Ru}_{3-x}\text{Pt}_x\text{O}_{12}$, avec $x = 0,2$. Ce changement de composition permet d'expliquer la variation des paramètres observés entre la poudre et le cristal étudié.

Atome	Site	x		y		z	
Ba ₁	4c	0,0277(1)		1/4		0,4271(1)	
Ba ₂	4c	0,1854(1)		1/4		0,6300(1)	
Ba ₃	4c	0,5483(1)		1/4		0,6749(1)	
Ba ₄	4c	0,3869(1)		1/4		0,4691(1)	
Ba ₅	4c	0,1992(1)		1/4		0,2546(1)	
(Ru,Pt) ₁	4c	0,7846(1)		1/4		0,5560(1)	
Ru ₂	4c	0,8816(1)		1/4		0,6754(1)	
Ru ₃	4c	0,6948(1)		1/4		0,4300(1)	
O ₁	8d	0,8082(7)		0,0220(13)		0,4826(4)	
O ₂	8d	0,9853(7)		0,4822(14)		0,7067(4)	
O ₃	8d	0,5941(7)		0,4841(15)		0,3963(4)	
O ₄	8d	0,7625(7)		0,0150(13)		0,6300(4)	
O ₅	4c	0,7792(11)		1/4		0,7533(6)	
O ₆	4c	0,8090(10)		1/4		0,3602(6)	
O ₇	4c	0,9617(9)		1/4		0,5813(6)	
O ₈	4c	0,6090(9)		1/4		0,5245(5)	
Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	U _{eq} (Å ²)
Ba ₁	106(5)	75(5)	172(6)	0	-1(4)	0	0,0118(2)
Ba ₂	99(4)	81(5)	84(5)	0	-18(4)	0	0,0088(2)
Ba ₃	105(4)	97(5)	100(5)	0	-5(4)	0	0,0101(2)
Ba ₄	94(5)	75(5)	159(5)	0	11(4)	0	0,0109(2)
Ba ₅	222(5)	71(5)	129(5)	0	61(4)	0	0,0141(2)
(Ru,Pt) ₁	67(5)	34(5)	67(5)	0	4(4)	0	0,0056(3)
Ru ₂	91(6)	47(6)	90(7)	0	18(5)	0	0,0076(3)
Ru ₃	75(6)	60(6)	92(7)	0	6(5)	0	0,0076(3)
O ₁	133(37)	118(40)	90(37)	-22(30)	7(31)	-44(32)	0,011(2)
O ₂	129(39)	114(45)	239(46)	17(35)	9(35)	-14(31)	0,016(2)
O ₃	180(42)	114(45)	218(43)	67(33)	-123(36)	-89(33)	0,017(2)
O ₄	121(36)	122(39)	100(36)	-4(32)	-3(31)	-66(30)	0,011(2)
O ₅	280(68)	137(64)	109(56)	0	55(54)	0	0,018(3)
O ₆	73(51)	198(64)	130(62)	0	69(47)	0	0,013(3)
O ₇	43(49)	85(56)	213(63)	0	22(45)	0	0,011(2)
O ₈	18(46)	89(55)	81(56)	0	-1(42)	0	0,006(2)

Tableau IV.10 - Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique $U_{ij} \times 10^4$ et U_{eq} (Å²) pour la phase Ba₅(Ru_{3-x}Pt_x)O₁₂ (x = 0,2).

Description de la structure

Afin de clarifier la discussion, nous parlerons de structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$, en sachant bien que le cristal étudié correspond à une phase substituée. La structure consiste en groupements isolés $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$, formés de trois octaèdres à faces communes, comme dans BaRuO_3 et $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ (figure IV.25). Ces groupements sont isolés les uns des autres par les atomes de baryum. On constate donc que la dimensionnalité du réseau diminue avec une augmentation du rapport atomique Ba/Ru. Pour BaRuO_3 , les trimères $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ forment un réseau tridimensionnel ; pour $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, il est observé la formation de couches en zig-zag (réseau bidimensionnel) et enfin, pour $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$, les trimères $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ sont isolés les uns des autres (figure IV.25).

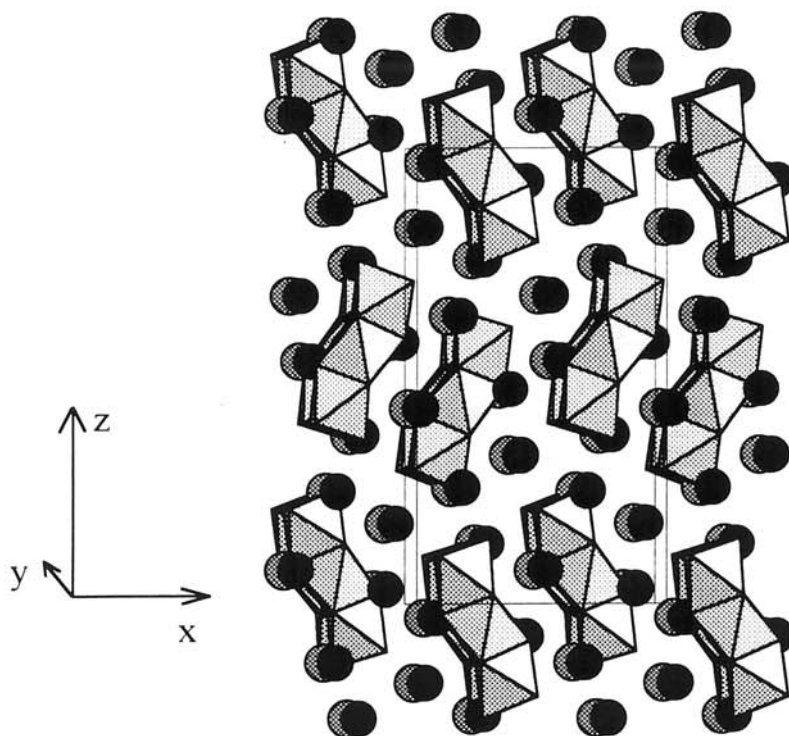
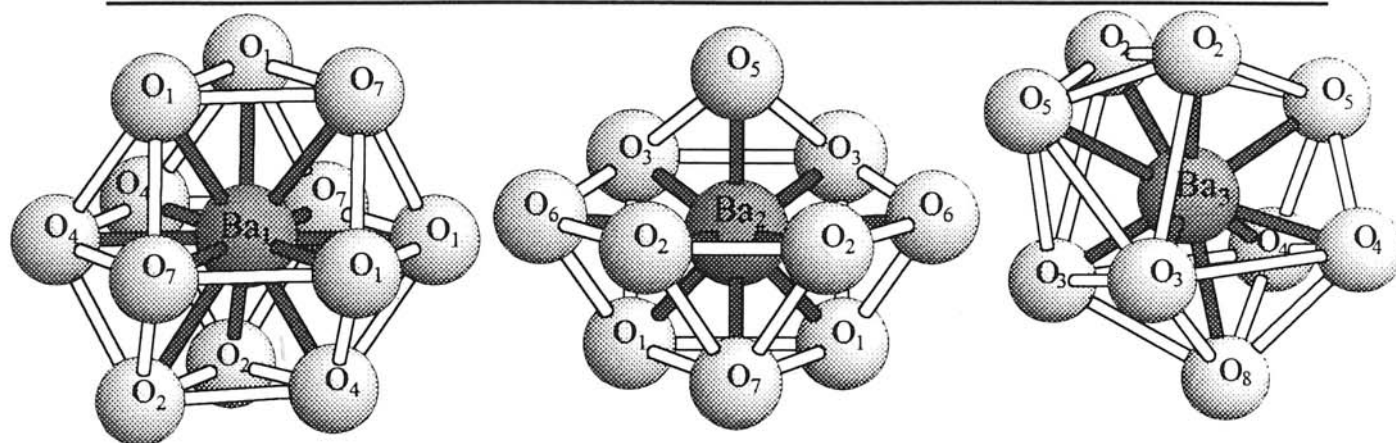


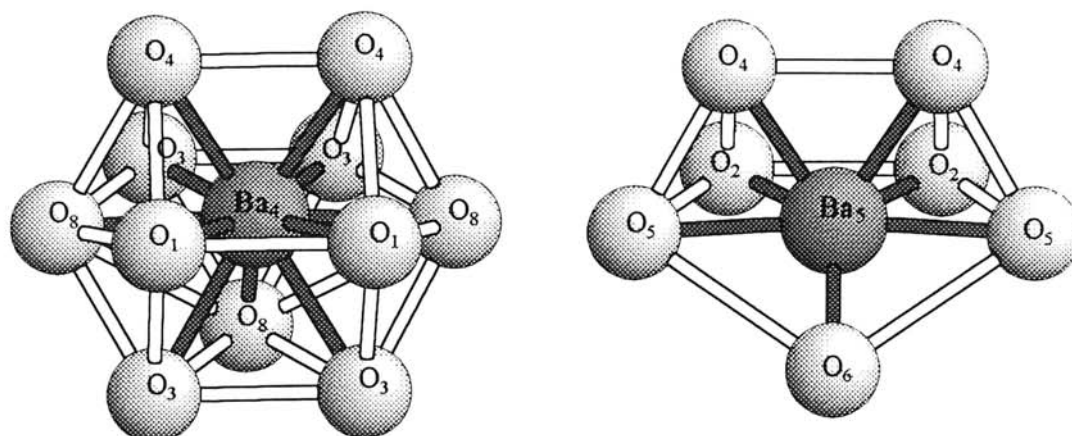
Figure IV.25 - Représentation spatiale de la structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$.

Environnement du baryum

Les atomes de baryum occupent cinq sites différents avec des distances baryum-oxygène qui varient de 2,52 à 3,13 Å (tableaux IV.11 et IV.12). La coordinence des différents atomes de baryum évolue de 7 pour Ba_5 à 12 pour Ba_1 (figures IV.26 et IV.27), avec pour corollaire, une diminution sensible de la distance moyenne Ba-O avec la coordinence.

Figure IV.26 - Environnement des atomes de baryum Ba₁, Ba₂ et Ba₃.

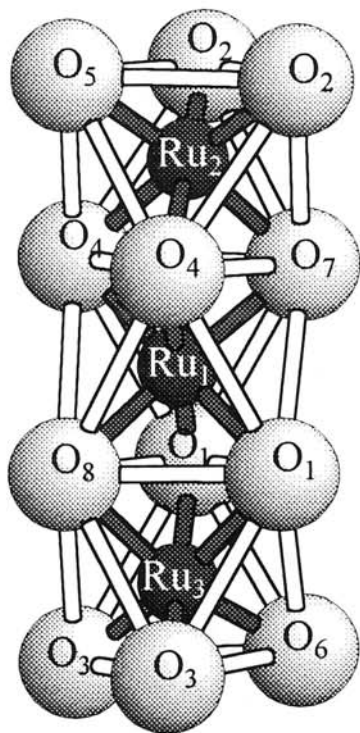
Ba ₁ -O ₁	2 × 2,941(8)	Ba ₂ -O ₁	2 × 2,744(7)	Ba ₃ -O ₂	2 × 2,797(8)
Ba ₁ -O ₁	2 × 2,985(8)	Ba ₂ -O ₂	2 × 2,976(8)	Ba ₃ -O ₃	2 × 2,609(7)
Ba ₁ -O ₂	2 × 3,084(8)	Ba ₂ -O ₃	2 × 2,901(9)	Ba ₃ -O ₄	2 × 2,842(8)
Ba ₁ -O ₄	2 × 2,977(8)	Ba ₂ -O ₅	2,522(11)	Ba ₃ -O ₅	2,943(13)
Ba ₁ -O ₆	2,713(11)	Ba ₂ -O ₆	2 × 2,946(1)	Ba ₃ -O ₅	3,241(13)
Ba ₁ -O ₇	2 × 2,946(1)	Ba ₂ -O ₇	2,607(11)	Ba ₃ -O ₈	3,048(11)
Ba ₁ -O ₇	3,133(1)				

Tableau IV.11 - Distances Ba-O pour les sites Ba₁, Ba₂ et Ba₃.Figures IV.27 - Environnement des atomes Ba₄ et Ba₅.

Ba ₄ -O ₁	2 × 2,816(8)	Ba ₅ -O ₂	2 × 2,656(8)	< ^{XII} Ba ₁ -O>	2,976
Ba ₄ -O ₃	2 × 3,000(9)	Ba ₅ -O ₄	2,795(8)	< ^X Ba ₂ -O>	2,826
Ba ₄ -O ₃	2 × 3,096(9)	Ba ₅ -O ₄	2,795(8)	< ^{VIII} Ba ₃ -O>	2,811
Ba ₄ -O ₄	2 × 2,982(7)	Ba ₅ -O ₅	2 × 2,953(1)	< ^{XI} Ba ₄ -O>	2,938
Ba ₄ -O ₈	2,642(10)	Ba ₅ -O ₆	2,564(11)	< ^{VII} Ba ₅ -O>	2,767
Ba ₄ -O ₈	2 × 2,942(1)				

Tableau IV.12 - Distances Ba-O pour les sites Ba₄ et Ba₅.

(Ru,Pt) ₁ -O ₁	2 × 1,993(7)	Ru ₂ -O ₂	2 × 1,872(8)	Ru ₃ -O ₁	2 × 2,094(8)
(Ru,Pt) ₁ -O ₄	2 × 2,028(8)	Ru ₂ -O ₄	2 × 2,092(7)	Ru ₃ -O ₃	2 × 1,878(7)
(Ru,Pt) ₁ -O ₇	1,982(10)	Ru ₂ -O ₅	1,900(11)	Ru ₃ -O ₆	1,854(10)
(Ru,Pt) ₁ -O ₈	2,001(10)	Ru ₂ -O ₇	2,055(12)	Ru ₃ -O ₈	2,089(11)
(Ru,Pt) ₁ -Ru ₂	2,587(2)	(Ru,Pt) ₁ -Ru ₃	2,676(2)		

Tableau IV.13 - Principales distances interatomiques au sein de l'entité [Ru_{2,8}Pt_{0,2}O₁₂].Figure IV.28 - Entité [Ru₃O₁₂].

Les octaèdres [RuO₆] constituent des entités isolées [Ru₃O₁₂] (figure IV.28) avec des distances (Ru,Pt)-O comprises entre 1,854 et 2,094 Å (tableau IV.13). Pour les positions Ru₂ et Ru₃, l'atome de ruthénium est déplacé le long du pseudo-axe ternaire de l'entité vers la face externe de l'octaèdre. Il en résulte deux groupes de distances (tableau IV.13). En revanche pour la position (Ru,Pt)₁, l'atome central est quasiment au centre de l'octaèdre (tableau IV.13).

Les distances intermétalliques (Ru,Pt)-Ru au sein du trimère sont respectivement 2,587 et 2,676 Å. La première valeur est comparable à celles reportées pour

BaRuO₃ (2,55 Å, Donohue *et al.*, 1965), Ba₄Ru₃O₁₀ (2,57 Å, § IV.1) et Ba₄ZrRu₃O₁₂ (2,53 Å, de Vreugd *et al.*, 1984).

Par contre, la valeur 2,676 Å est plutôt proche de celles observées pour la série de phases de type 6H Ba₃MRu₂O₉ (M = Mg, Ca, Sr, Cd ; Tableau III.13 ; Darriet *et al.*, 1976).

La distance moyenne Ru-O dans les octaèdres contenant Ru₂ et Ru₃ (1,981 Å) est inférieure à celle de l'octaèdre central (2,004 Å). Si l'on compare ces valeurs à celles observées pour le ruthénium pentavalent et tétravalent (Tableau III.13), on peut imaginer qu'au sein de l'entité [Ru₃O₁₂], le ruthénium pentavalent occupe les positions Ru₂ et Ru₃ et le ruthénium tétravalent (et platine tétravalent) la position Ru₁.

Pour conforter cette analyse, nous avons effectué un calcul de "lien de valence" (Brese *et al.*, 1991). Le degré d'oxydation V_i d'un atome i peut être calculé à partir de l'ensemble des valences v_{ij} , ou forces de liaisons, que cet atome peut avoir avec ses plus proches voisins j .

$$V_i = \sum_j v_{ij}.$$

Pour estimer chacune de ces forces de liaisons, on les relie à la longueur de liaison d_{ij} . Pour cela, on utilise habituellement l'expression empirique $v_{ij} = \exp((R_{ij}-d_{ij})/0,37)$ où R_{ij} est le paramètre de lien de valence.

Dans le cas du ruthénium pentavalent, nous avons estimé R_{ij} à 1,888 à partir d'une quinzaine de structures connues. Les calculs effectués pour les sites Ru_2 et Ru_3 conduisent aux valeurs $v_{Ru_2} = 4,85$ et $v_{Ru_3} = 4,88$, ce qui confirmerait que le degré d'oxydation du ruthénium dans ces sites est bien 5. L'analyse des distances métal-oxygène, la façon dont s'effectue la substitution du platine au ruthénium et le calcul de lien de valence semblent indiquer une localisation électronique au sein du trimère $[Ru_3O_{12}]$ selon la répartition $Ru_{(2)}^V - Ru_{(1)}^{IV} - Ru_{(3)}^V$.

4) Propriétés magnétiques

L'étude du comportement magnétique de $Ba_5Ru_3O_{12}$ avait pour but de confirmer l'hypothèse de la répartition électronique au sein des trimères isolés $[Ru_3O_{12}]$.

La variation de l'inverse de la susceptibilité molaire de $Ba_5Ru_3O_{12}$ dans le domaine de température 4,2-600 K est représentée à la figure IV.29. Il a été vérifié que dans cette gamme de température, l'aimantation était linéaire avec le champ appliqué ($H = 0,1$ T). Le minimum observé à $T \approx 60$ K est caractéristique d'un ordre antiferromagnétique à grande distance. Au dessus de cette température, deux domaines de température peuvent être identifiés :

- pour $100 < T < 350$ K, une loi de Curie-Weiss est observée avec une constante de Curie $C \approx 2,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ et $\theta_p \approx -150$ K et
- pour $T > 350$ K, une augmentation sensible de la pente apparaît ($C \approx 3,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$).

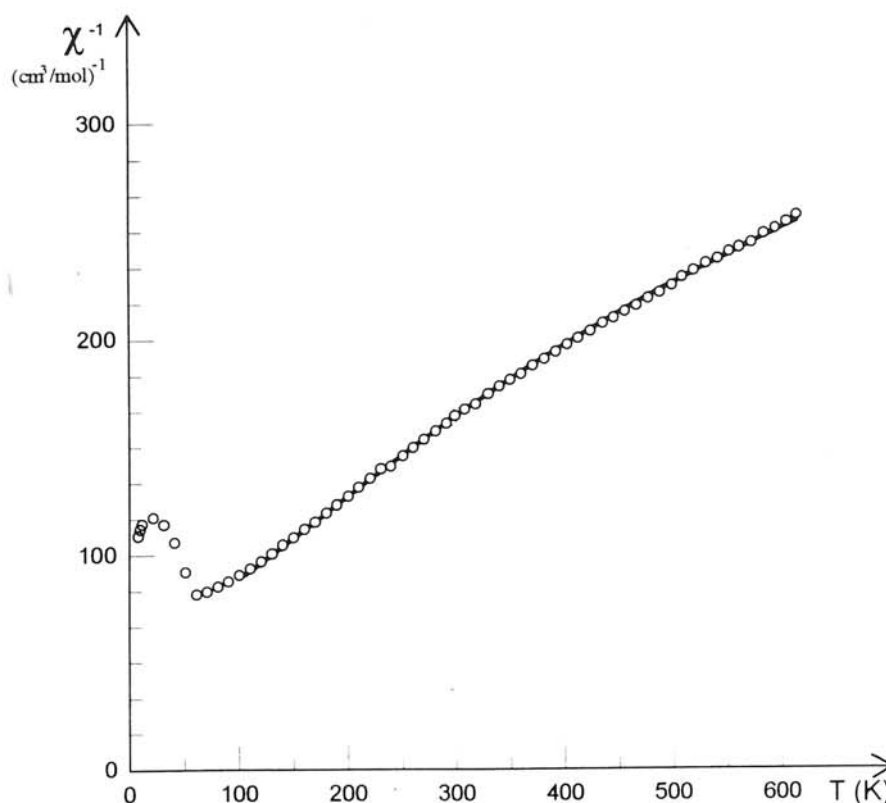


Figure IV.29 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$

Les cercles blancs représentent les points expérimentaux et la courbe en trait plein les valeurs calculées.

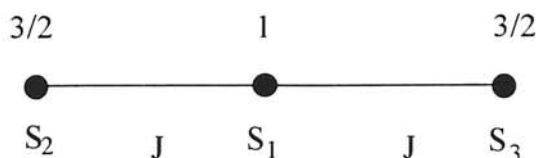
Ce changement de pente est caractéristique de trimères linéaires antiferromagnétiques. Considérons en effet la répartition électronique $\text{Ru}_2^{\text{V}}\text{-Ru}_1^{\text{IV}}\text{-Ru}_3^{\text{V}}$, on peut y associer les spins $S_2 = S_3 = 3/2$ ($\text{Ru}^{\text{V}} : t_{2g}^3, S = 3/2$) et $S_1 = 1$ ($\text{Ru}^{\text{IV}} : t_{2g}^4, S = 1$).

Qualitativement, si l'interaction d'échange intratrimère J est antiferromagnétique, l'état fondamental correspond à $S = S_1 + S_2 + S_3$ avec pour module $S = 2$ et par voie de conséquence, un domaine de température (fonction de la valeur J) pour lequel la constante de Curie sera proche de $C = 3$ (constante de Curie d'un spin $S = 2$). C'est ce que nous observons dans le domaine de température 100 K - 350 K. On peut estimer qu'*a priori*, l'interaction d'échange J est assez forte ($J/k \approx 100\text{-}200$ K), compte tenu du domaine de température où est observé ce comportement.

Lorsque la température augmente, les niveaux excités sont de plus en plus peuplés, et la constante de Curie augmente pour atteindre celle de 2 spins $3/2$ plus 1 spin 1 ($C = 4,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$). Ce phénomène est observé expérimentalement pour $T > 350$ K.

Une modélisation quantitative a donc été entreprise sur la base d'un Hamiltonien de type Heisenberg de la forme :

$$H_{\text{ech}} = -2J (S_1 S_2 + S_1 S_3).$$



En posant $S^* = S_2 + S_3$ et $S = S^* + S_1$, on peut en déduire l'expression des valeurs propres (voir annexe) :

$$E_{S,S^*} = -J [S(S+1) - S^*(S^*-1)].$$

$-E/J$	multiplicité	(S, S^*)
8	$\frac{9}{1}$	(4,3)
6	$\frac{7}{1}$	(3,2)
4	$\frac{5}{1}$	(2,1)
2	$\frac{3}{1}$	(1,0)
0	$\frac{15}{1}$	(3,3) (2,2) (1,1)
-2	$\frac{1}{1}$	(0,1)
-4	$\frac{3}{1}$	(1,2)
-6	$\frac{5}{1}$	(2,3)

Figure IV.30 - Energies et multiplicités des états de spin d'un groupement linéaire $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ ($S_1 = 1$; $S_2 = S_3 = 3/2$).

déterminer l'expression de la susceptibilité en fonction de J/k et g . Pour des raisons de simplification, nous avons considéré que les facteurs g étaient identiques.

$$\chi_{\text{trim}} = Ng^2\beta^2 F_{J,T}/kT$$

dans laquelle

$$F_{J,T} = \frac{60 \exp(8x) + 28 \exp(6x) + 10 \exp(4x) + 2 \exp(2x) + 40 + 2 \exp(-4x) + 10 \exp(-6x)}{9 \exp(8x) + 7 \exp(6x) + 5 \exp(4x) + 3 \exp(2x) + 15 + \exp(-2x) + 3 \exp(-4x)}$$

avec $x = J/kT$.

Pour une interaction d'échange intratrimérique antiferromagnétique ($J < 0$), l'état fondamental correspond à $S = 2$ et $S^* = 3$, d'énergie $E = -6 J$ (figure IV.30). Comme indiqué précédemment, lorsque la température est suffisamment basse, seul ce niveau sera peuplé et l'état de spin du groupement correspond à $S = 2$ ($C = 3$ si $g = 2$).

Connaissant les états de spin de l'entité, il est alors possible à partir de l'équation de Van Vleck (voir annexe) de

Compte tenu de la valeur élevée de la température de Néel ($T_N = 60$ K), les interactions magnétiques entre trimères ont été prises en compte dans l'approximation du champ moléculaire. L'Hamiltonien, qui est de la forme $H = -2z'j'S_iS_j$, peut donc s'écrire $-2z'j'S_{iz}\langle S_{jz} \rangle$ dans lequel :

- z' représente le nombre de trimères premiers voisins
- j' l'intégrale d'échange intercluster
- S_i et S_j le spin total des trimères i et j et
- $\langle S_{jz} \rangle$, la valeur moyenne de la composante z du spin total S_j du trimère j .

On obtient dans ce cas une équation implicite en $\langle S_{jz} \rangle$ (Ginsberg *et al.*, 1972), qui peut être résolue analytiquement. L'expression ramenée à un trimère peut se mettre sous la forme :

$$\chi_{\text{trim}} = Ng^2\beta^2 F_{J,T}/(kT - 2z'j'F_{J,T})$$

dans lequel $F_{J,T}$ est donnée par l'expression précédente.

Le meilleur accord entre les valeurs calculées et observées a été obtenu pour $J/k = -150$ K et $z'j'/k = -40$ K avec $g = 2$ (figure IV.29). Même si cet affinement donne de bons résultats, il faut rester critique vis-à-vis du modèle proposé.

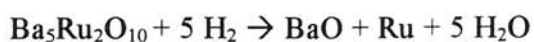
En effet, deux approximations importantes ont été effectuées : l'une est que les facteurs g des ions Ru^{V} et Ru^{IV} sont égaux (ce qui compte tenu de leur configuration électronique en site octaédrique est relativement inexact), l'autre étant que $z'j'/k$ est très faible par rapport à J/k . Comme le montre les valeurs observées, le rapport entre ces deux termes est trop important pour donner une entière validité au modèle. Cependant, nous pensons qu'il apporte une confirmation à la localisation électronique au sein des trimères $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$.

IV.3 La phase Ba₅Ru₂O₁₀

1) Synthèse. Paramètres cristallins.

Ba₅Ru₂O₁₀ a été préparé par réaction à l'état solide à partir de mélanges stoechiométriques de BaRuO₃ et de carbonate de baryum. Les produits de départ ont été pastillés, puis chauffés à l'air ou sous courant d'oxygène à 800°C (8 heures), puis 950°C (8 heures) et enfin 1000°C pendant 36 heures. Ces traitements thermiques ont été entrecoupés de broyages et en fin de réaction, le produit a été refroidi lentement selon le profil thermique du four. Chauffé à plus haute température ($T > 1100^{\circ}\text{C}$), Ba₅Ru₂O₁₀ se décompose en formant du BaO et une nouvelle phase Ba₇Ru₃O_{14,5}, dont l'étude fait l'objet d'un prochain paragraphe.

La teneur en oxygène a été déterminée par A.T.G. (figure IV.31) sous atmosphère réductrice (95 % N₂, 5 % H₂). La réduction de Ba₅Ru₂O₁₀ débute aux alentours de 650°C pour atteindre un palier vers 800°C (figure IV.31). Celui-ci correspond à la réaction :



La perte de masse observée (7,5 %) est en accord avec la perte calculée (7,6 %) pour la formulation Ba₅Ru₂O₁₀.

Des essais de cristallisation par la technique de flux (BaCl₂, BaO₂) n'ont pu aboutir, ce qui nous a amené à entreprendre l'étude structurale de cette phase à partir de son diagramme de poudre (figure IV.32).

Ce dernier présente de grandes similitudes avec ceux des perovskites hexagonales. Il est observé en particulier que les deux pics les plus intenses se situent à des angles de diffraction (2θ) proches de 25 et 30° (CuK α), comme dans la plupart des polytypes hexagonaux. La raie la plus intense ($2\theta \approx 30^{\circ}$) correspond à l'indexation (110). Partant de l'hypothèse que les pics observés à plus faibles θ ($2\theta < 30^{\circ}$) correspondent à des indexations (001) ou (h0l), il a été possible de déduire le jeu de paramètres $a \approx 5,95 \text{ \AA}$ et $c \approx 18 \text{ \AA}$. L'affinement complet du diagramme X de Ba₅Ru₂O₁₀ (en utilisant le silicium comme étalon interne) conduit aux

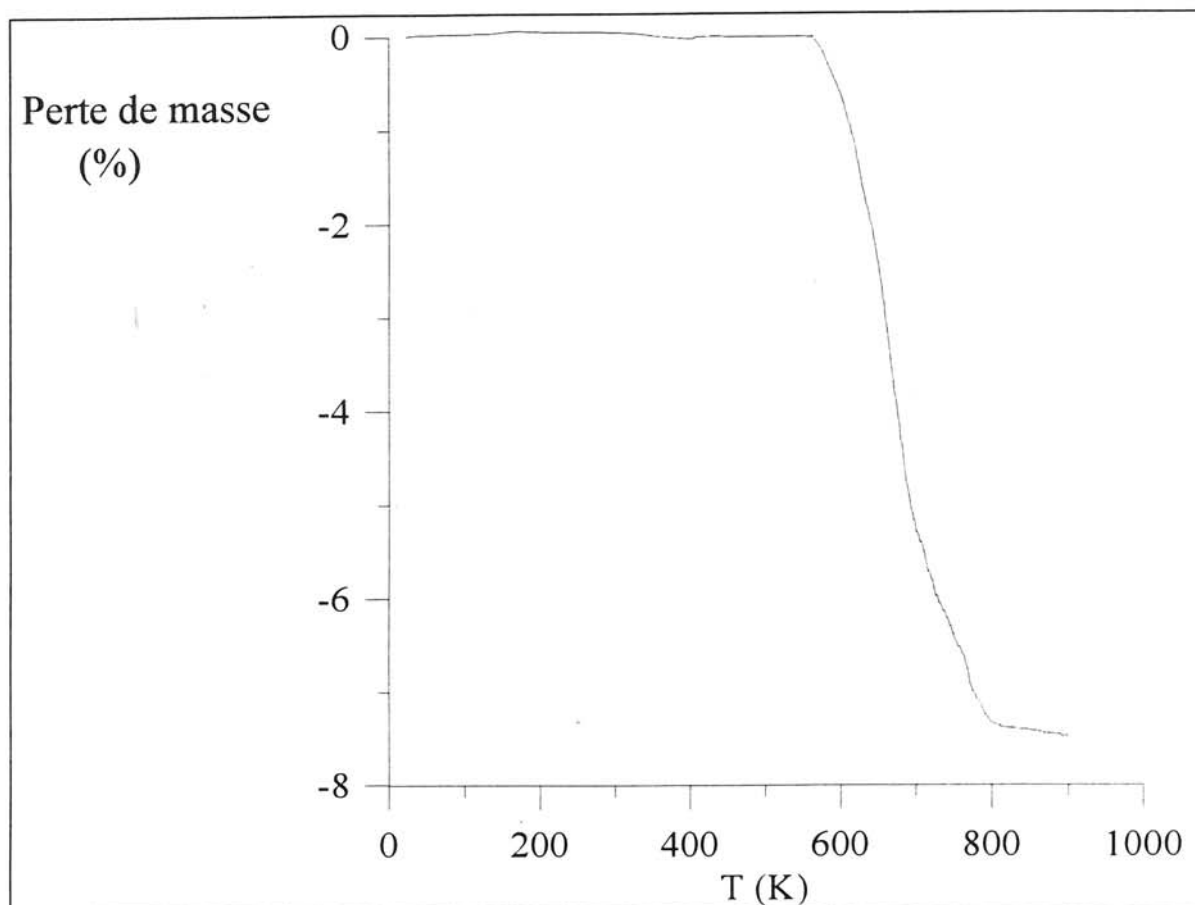


Figure IV.31 - Analyse thermogravimétrique de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ sous atmosphère réductrice.

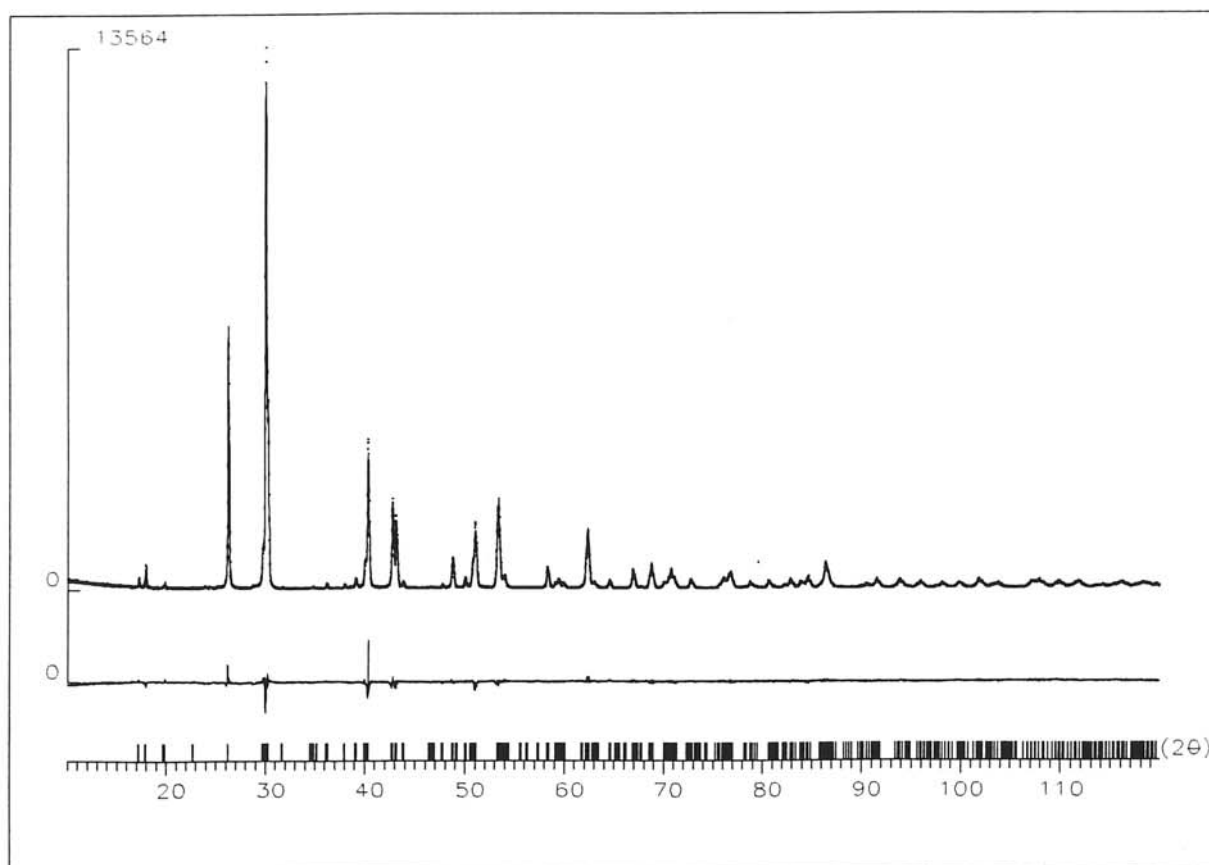


Figure IV.32 - Diagrammes observé (points), calculé (traits) et différence de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$.

I/I ₀	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I/I ₀	h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)
2	1 0 0	5,15	5,16	2	1 0 8	2,066	2,067
5	1 0 1	4,96	4,96	1	2 1 2	1,906	1,906
1	1 0 2	4,47	4,48	6	1 0 9	1,868	1,868
45	1 0 4	3,396	3,396	2	2 0 7	1,823	1,823
8	0 0 6	3,003	3,007	6	1 1 8	1,797	1,798
100	1 1 0	2,978	2,979	12	1 2 4	1,790	1,790
35	0 1 5	2,957	2,957	15	3 0 0	1,719	1,720
1	0 2 0	2,579	2,580	17	2 1 5	1,716	1,716
1	2 0 2	2,483	2,480	2	1 0 10	1,703	1,704
1	2 0 3	2,371	2,371	3	2 0 8	1,698	1,698
2	1 1 5	2,300	2,300	4	2 0 9	1,582	1,583
6	0 0 8	2,253	2,255	1	0 1 11	1,564	1,563
28	2 0 4	2,238	2,240	2	2 1 7	1,555	1,555
17	1 1 6	2,116	2,116	1	1 1 10	1,543	1,544
14	2 0 5	2,099	2,099				

Tableau IV.14 - Indexation du diagramme de poudre de Ba₅Ru₂O₁₀.

paramètres $a = 5,958(2)$ Å et $c = 18,045(3)$ Å (tableau IV.14). L'absence des réflexions de type hhl avec l impair permet de retenir les groupes spatiaux $P6_3/mmc$, $P6_2c$ et $P6_3mc$ si la symétrie du réseau est hexagonale.

La densité observée ($d_{\text{obs.}} = 6,26(2)$ g/cm³) est en bon accord avec celle calculée pour deux motifs Ba₅Ru₂O₁₀ par maille (6,28 g/cm³).

Une des observations que l'on peut faire est que la valeur du paramètre a est très voisine de celles observées pour les perovskites hexagonales (par exemple, BaRuO₃ 9R $a = 5,75$ Å). La deuxième observation concerne la valeur du paramètre c qui pourrait correspondre à l'empilement de huit couches de type [BaO₃], et ceci par analogie avec les perovskites hexagonales. En effet, la distance intercouche pour BaRuO₃ 9R est de 2,40 Å ($c = 21,60$ Å). La distance correspondante pour Ba₅Ru₂O₁₀ est 2,25 Å. Cependant, le volume calculé par atome d'oxygène pour Ba₅Ru₂O₁₀ (les atomes de baryum étant assimilés à des oxygènes du point de vue de la taille) est supérieur ($V_{O^{2-}} = 18,5$ cm³) à celui généralement calculé pour des perovskites hexagonales ($V_{O^{2-}} = 17,2$ cm³ pour BaRuO₃).

Tous ces résultats nous laissent penser que la structure cristalline de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ possède des analogies avec celle des polytypes hexagonaux, bien que la formulation en soit très différente.

2) Structure cristalline de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$.

La structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ a été déterminée *ab initio* à partir de son diagramme X.

Dans une première étape, les différents paramètres concernant le profil des raies, les paramètres cristallins, le décalage d'origine et le fond continu ont été affinés en utilisant le programme FULLPROF (option profile matching, Rodriguez-Carjaval, 1990).

Ces paramètres ont été fixés dans les premiers stades de l'affinement. Le groupe spatial choisi a été le groupe centrosymétrique le plus symétrique $P6_3/mmc$. L'hypothèse de départ a été l'existence de dimères isolés $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$, formés par deux octaèdres à face commune, dans la structure. Le choix a été motivé par les propriétés magnétiques de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$, comme il sera montré ultérieurement.

La façon de créer des dimères $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$ est d'envisager l'empilement hexagonal de trois couches $[\text{BaO}_3]$. La symétrie ponctuelle du dimère étant D_{3h} , ceci implique que la couche médiane se situe dans le miroir, en $z = 1/4$ et $3/4$ pour le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Il en résulte une position Ba_1 pour le baryum en $2c$ ($1/3 \ 2/3 \ 1/4$) et un oxygène en position $6h$ ($x \ 2x \ 3/4$) avec $x \approx 0,2$. Sachant que la distance intercouche est proche de $2,25 \text{ \AA}$, on en déduit les positions du baryum Ba_2 ($4e$) en $0 \ 0 \ z$ avec $z \approx 0,13$ et O_2 en $12k$ ($x \ 2x \ z$) avec $x \approx 0,5$ et $z \approx 0,63$. Les atomes de ruthénium sont placés dans l'espace intercouche dans la position $4f$ ($1/3 \ 2/3 \ z \approx 0,67$) de façon à occuper les sites octaédriques oxygénés. L'ensemble de ces positions atomiques correspond à la formulation structurale " $\text{Ba}_6\text{Ru}_4\text{O}_{18}$ ". Les calculs d'affinement à partir de cette hypothèse conduisent à un facteur de Bragg $R_i \approx 20 \%$.

Les positions des atomes de baryum Ba_3 ($4f$) en $1/3 \ 2/3 \ z \approx 0,01$ et de l'oxygène O_3 en $2a$ ($0 \ 0 \ 0$) ont été déterminées par des considérations géométriques de distances corroborées par des cartes de Fourier différence obtenues en utilisant le programme SHELXL-93.

L'affinement simultané des positions atomiques et des différents paramètres de profil conduit aux facteurs de reliabilité : $R_I = 4,70 \%$; $R_P = 8,27 \%$ et $R_{WP} = 11,6 \%$ pour 27 paramètres affinés. Les calculs effectués en considérant les groupes spatiaux possibles en symétrie hexagonale ou trigonale n'ont pas permis d'améliorer les résultats.

L'analyse des profils observés et calculés est représentée à la figure IV.32 et les paramètres d'affinements, conditions d'enregistrement et positions atomiques sont rassemblés dans les tableaux IV.15 et IV.16.

Symétrie	Hexagonale
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$.
Paramètres de maille a et c (en Å)	5,958(2) ; 18,045(3)
Domaine angulaire (°)	$10 \leq 2\theta \leq 120$
Pas de comptage (°)	0,02
Temps de comptage	40 secondes
Longueurs d'onde	$CuK\alpha 1 : 1,5406 \text{ Å}$; $CuK\alpha 2 : 1,5443 \text{ Å}$.
Nombre de paramètres affinés	29
Nombre de réflexions	386
Fond continu	Polynome de degré 5.
Fonction de profil	Pseudo-Voigt ($\eta = 0,17(3)$)
Paramètres de profil	$U = 0,0787(69)$ $V = 0,0036(59)$ $W = 0,0125(12)$ $X = 0,0037(4)$
Facteurs de reliabilité	$R_I = 4,70 \%$. $R_P = 8,27 \%$. $R_{WP} = 11,6 \%$. $\chi^2 = 2,49$

Tableau IV.15 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour $Ba_5Ru_2O_{10}$.

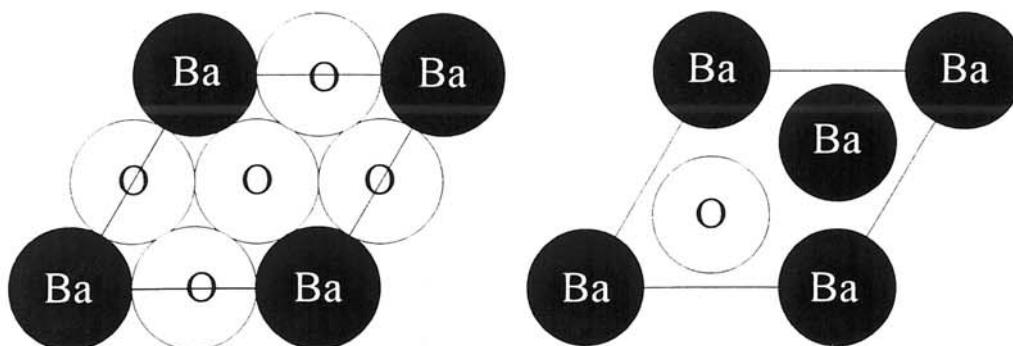
	Position	x	y	z	B (\AA^2)
Ba ₁	2c	1/3	2/3	1/4	0,30(5)
Ba ₂	4e	0	0	0,1322(1)	0,15(3)
Ba ₃	4f	1/3	2/3	0,0158(1)	0,87(4)
Ru	4f	1/3	2/3	0,6742(1)	0,01(5)
O ₁	6h	0,1863(23)	2 x	3/4	0,57(14)
O ₂	12k	0,4834(18)	2 x	0,6176(6)	0,57(14)
O ₃	2a	0	0	0	0,57(14)

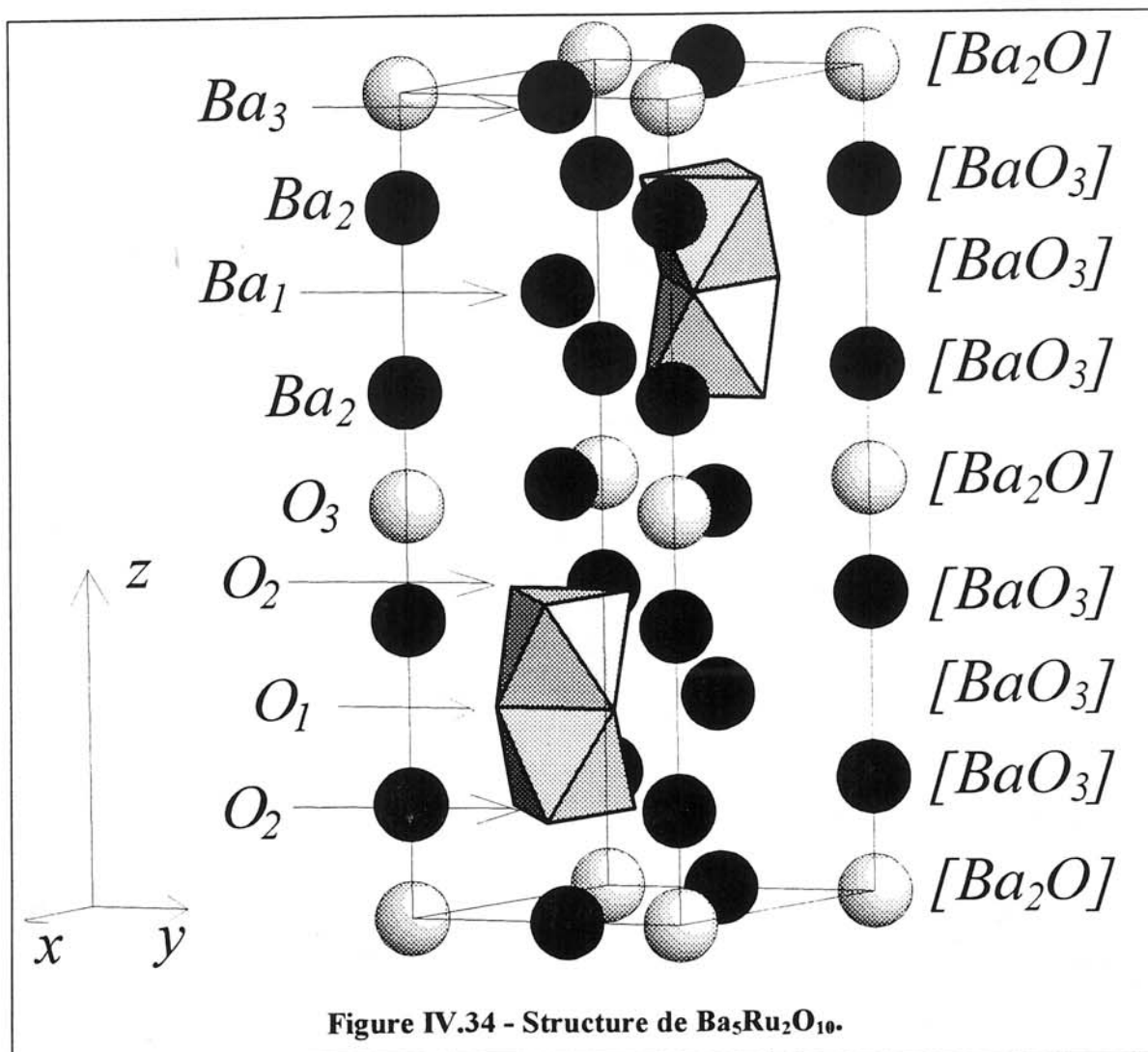
Tableau IV.16 - Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique.

Description de la structure

Une représentation spatiale de la structure de Ba₅Ru₂O₁₀ est donnée à la figure IV.34. Elle peut être décrite par l'empilement mixte de couches de composition [BaO₃] (comme dans les perovskites) et Ba₂O. Ces dernières résultent de la couche [BaO₃] par le remplacement des trois atomes d'oxygène par un baryum et un oxygène comme le montre la figure IV.33 a et b.

La séquence d'empilement dans la structure de Ba₅Ru₂O₁₀ est : 3 [BaO₃] + 1 [Ba₂O] (figure IV.34). L'empilement des couches [BaO₃] est hexagonal (ABA), ce qui implique que les octaèdres [RuO₆] partagent une face commune ; les dimères [Ru₂O₉] ainsi formés étant séparés par les couches [Ba₂O] (figure IV.34).

Figure IV.33 a et b- Représentation des couches [BaO₃] et [Ba₂O].



Il apparaît donc une très grande analogie entre la structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ et celles des perovskites hexagonales. Le mode d'empilement est similaire pour $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$: une couche $[\text{BaO}_3]$ est périodiquement remplacée par une couche $[\text{Ba}_2\text{O}]$. Cette dernière étant moins compacte, il en résulte une augmentation du volume par atome d'oxygène, comme il a été mentionné précédemment. On peut par ailleurs imaginer, comme pour les perovskites hexagonales, toute une série de structures qui ne se différencieraient que par le type de séquence des couches $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{Ba}_2\text{O}]$. A notre connaissance, la phase $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ constitue le premier exemple de ce type.

Polyèdres de coordinence du baryum

Les atomes de baryum occupent trois types de sites avec des coordinences qui évoluent de 6 à 12 (figures IV.35, IV.36 et tableaux IV.17 et 18).

L'environnement du baryum Ba_1 est identique à celui des atomes A des perovskites hexagonales ABX_3 2H. Il peut être décrit comme un prisme triangulaire cappé par six atomes d'oxygène O_1 dans son plan médian. L'environnement de Ba_2 dérive de ce dernier en remplaçant une des faces triangulaires du prisme par un atome d'oxygène central O_3 (figure IV.35). Les atomes de baryum Ba_3 sont en première approximation localisés dans des prismes triangulaires, mais trois oxygènes O_3 ne sont cependant pas trop éloignés ($d_{Ba3-O3} = 3,45 \text{ \AA}$) pour être considérés comme faisant partie du polyèdre de coordinence (figure IV.36).

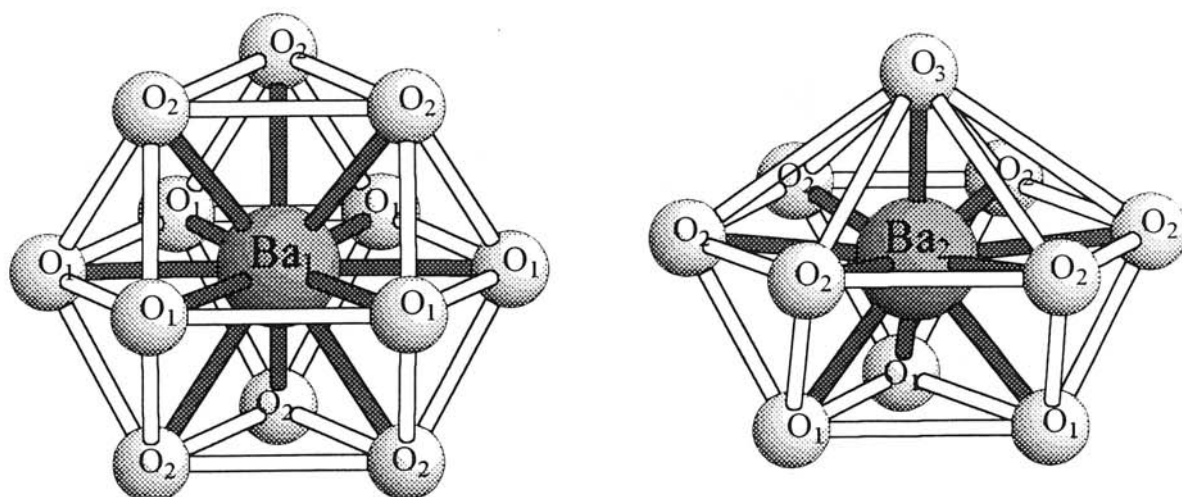
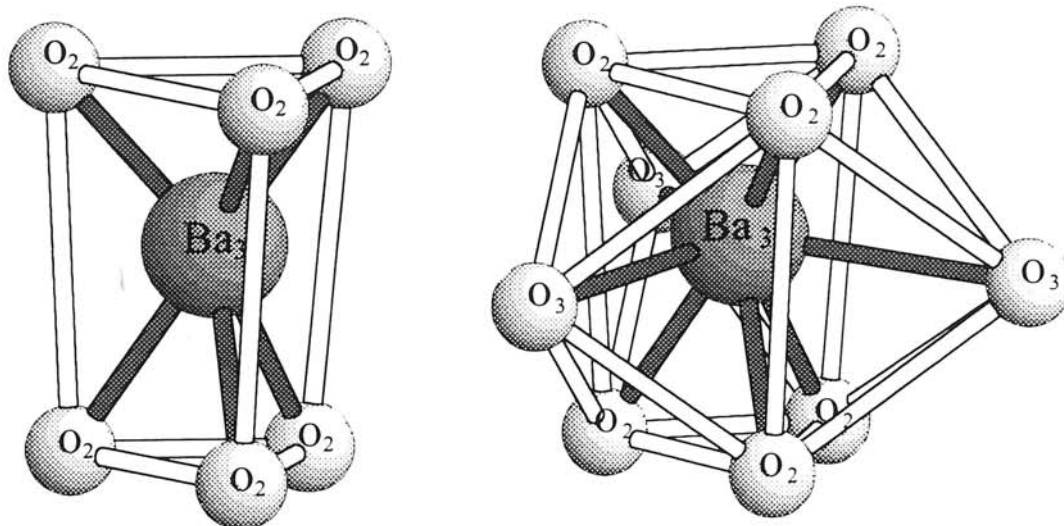


Figure IV.35 - Représentations des environnements du baryum en site Ba_1 et Ba_2 .

$6 \times Ba_1-O_1$	2,982(10)	$3 \times O_1-O_1$	2,625(20)	Ba_2-O_3	2,493(10)
$6 \times Ba_1-O_2$	3,045(10)	$3 \times O_2-O_2$	2,678(20)	$3 \times Ba_2-O_1$	2,785(10)
$12 \times O_2-O_3$	3,662(10)	$3 \times O_2-O_1$	2,837(20)	$6 \times Ba_2-O_2$	3,003(10)

Tableau IV.17 - Principales distances interatomiques impliquées dans ces environnements.

Figure IV.36 - Représentations des polyèdres contenant Ba₃.

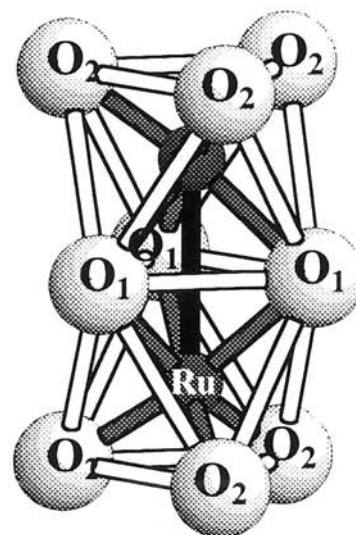
3 × Ba ₃ -O ₂	2,636(10)	3 × O ₂ -O ₂	2,678(20)
3 × Ba ₃ -O ₂	2,859(10)	12 × O ₂ -O ₃	3,452(1)
3 × Ba ₃ -O ₃	3,452(1)		

Tableau IV.18 - Principales distances interatomiques associées.

Environnement du ruthénium

Les octaèdres [RuO₆] sont associés par paire pour former des entités [Ru₂O₉] (figure IV.37). L'atome de ruthénium est déplacé du centre de l'octaèdre de façon à former deux types de distances Ru-O (tableau IV.19). Ce déplacement que l'on rencontre très souvent pour ce type d'association des octaèdres est dû principalement aux répulsions électrostatiques Ru^V-Ru^V.

Le même phénomène a été observé dans les structures de Ba₄Ru₃O₁₀ (§ IV.1) et Ba₅Ru₃O₁₂ (§ IV.2). Bien que la distance Ru-Ru soit relativement courte (2,735 Å), on peut penser qu'il n'y a pas de formation de liaison métal-métal, comme dans

Figure IV.37 - Dimère [Ru₂O₉]

3 × Ru-O ₁	2,041(10) Å
3 × Ru-O ₂	1,853(10) Å
Ru-Ru	2,735(8) Å

Tableau IV.19 - Distances ruthénium-oxygène et ruthénium-ruthénium.

$\text{La}_4\text{Ru}_6\text{O}_{19}$ (Abraham *et al.*, 1977) dans lequel la distance Ru-Ru est de 2,49 Å.

3) Propriétés magnétiques.

Le comportement magnétique de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ est caractéristique d'entités binucléaires isolées, avec un large maximum entre 200 et 300 K, dû à de forts couplages antiferromagnétiques (figure IV.38). Pour $T < 200$ K, la susceptibilité magnétique diminue, comme le prévoit la théorie.

L'augmentation observée pour $T < 25$ K a été attribuée à l'existence de monomères d'ions Ru^{V} isolés de l'ordre de $3 \cdot 10^3$ atomes par mole.

Ce type de comportement est similaire à celui observé pour les composés $\text{Ba}_3\text{MRu}_2\text{O}_9$ ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}$ et Sr ; Darriet *et al.*, 1976) dans lesquels les ions Ru^{V} forment également des dimères.

Le terme fondamental de l'ion Ru^{V} en site octaédrique est le singulet orbital $^4\text{A}_{2g} (t_{2g}^3)$. L'Hamiltonien d'échange peut donc se mettre sous la forme :

$$H_{ech} = -2 J S_1 S_2$$

où J représente l'interaction d'échange isotrope intradimère et S_1 et S_2 les opérateurs de spin associés aux deux ions ruthénium ($S_1 = S_2 = 3/2$).

La dimension du système étant connue ($(2S + 1)^2$ états avec $S = 3/2$), on peut accéder aux valeurs propres et par application de l'équation de Van Vleck à l'expression de la susceptibilité pour un dimère de spin 3/2 de la forme (annexe) :

$$\chi_M = \frac{Ng_0^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{14 + 5\exp(6x) + \exp(10x)}{7 + 5\exp(6x) + 3\exp(10x) + \exp(12x)}$$

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

en ajoutant le terme $\chi_{mono} = \frac{N g^2 \beta^2}{3 k T} S (S + 1)$ avec $S = 3/2$ (loi de Curie).

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

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

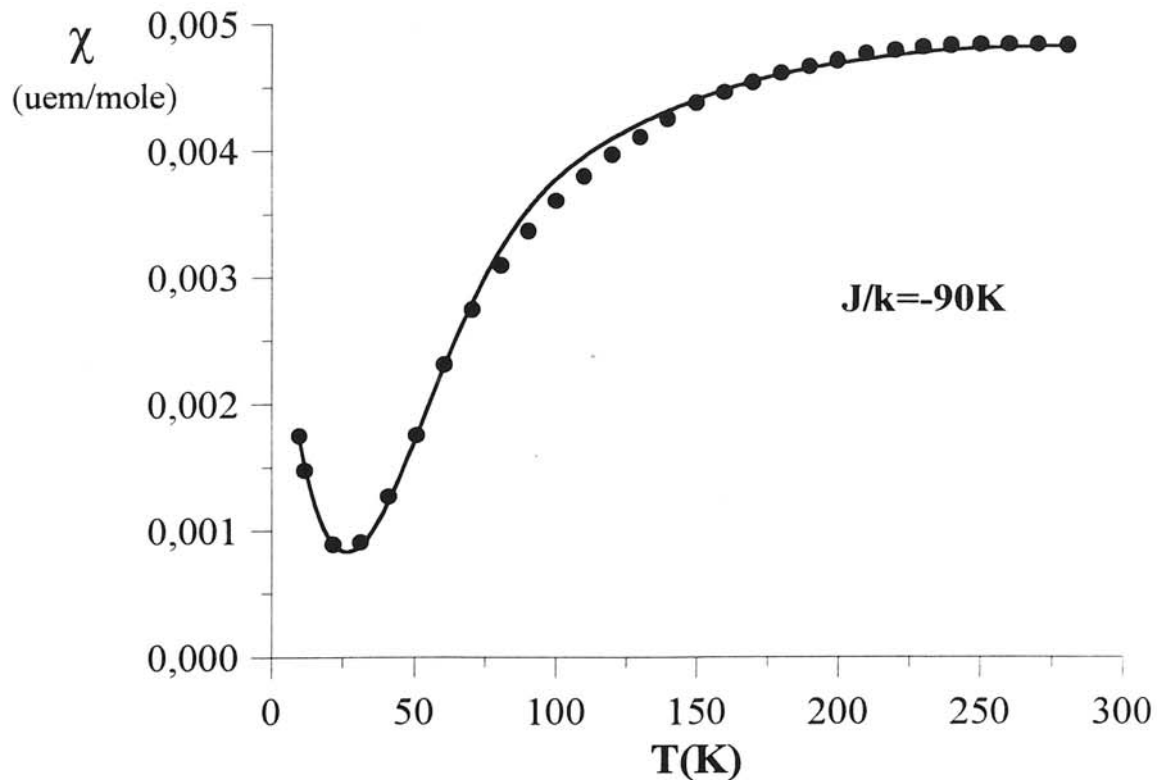


Figure IV.38 - Variation thermique de la susceptibilité de $Ba_5Ru_2O_{10}$.

(les points représentent les valeurs expérimentales et la ligne continue les valeurs calculées.)

Le meilleur accord entre les valeurs calculées et observées a été obtenu pour $J/k = -90 K$, $g = 2$ et $\tau = 3 \cdot 10^{-3}$ atomes par mole (trait plein sur la figure IV.38). La valeur de J/k est comparable aux valeurs observées pour le même type d'entités dans les phases $Ba_3MRu_2O_9$ (Tableau III.13). Comme il était prévisible, il existe une forte corrélation entre les valeurs de J/k et celles des distances Ru-Ru.

4) Discussion structurale

Comme il a été montré précédemment, la structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ résulte de l'empilement de couches $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{Ba}_2\text{O}]$ et présente donc de très grandes analogies avec les polytypes hexagonaux. Darriet *et al.* (1995) ont montré que de nombreuses structures pouvaient être décrites selon le même principe en considérant des couches mixtes $[\text{AX}_3]$ et $[\text{A}_n\text{X}_m]$ avec $n + m \leq 4$. Quelques exemples de ces couches sont représentés à la figure IV.39. Le passage entre deux types de couches s'effectue selon des relations simples. Partant de l'exemple de la couche $[\text{AX}_3]$, il suffit de remplacer les trois atomes X par deux en position $1/3$ $2/3$ et $2/3$ $1/3$ pour obtenir la couche $[\text{AX}_2]$ qui est évidemment moins compacte. Le cas un peu plus complexe est celui des couches $[\text{A}_3\text{A}'\text{X}_6]$ (figure IV.39) pour lesquelles il est nécessaire de considérer un réseau triple compte tenu que seulement un tiers des atomes X est remplacé par l'atome A' et ceci de façon ordonnée. Un exemple de ce type de couches sera donné dans le chapitre suivant relatif à la structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Sans vouloir reprendre de façon exhaustive l'article de Darriet *et al.* (1995), nous avons choisi quelques exemples afin d'illustrer ce principe d'empilement de couches $[\text{AX}_3]$ type perovskite et $[\text{A}_n\text{X}_m]$ où n et m sont des entiers avec $n + m \leq 4$.

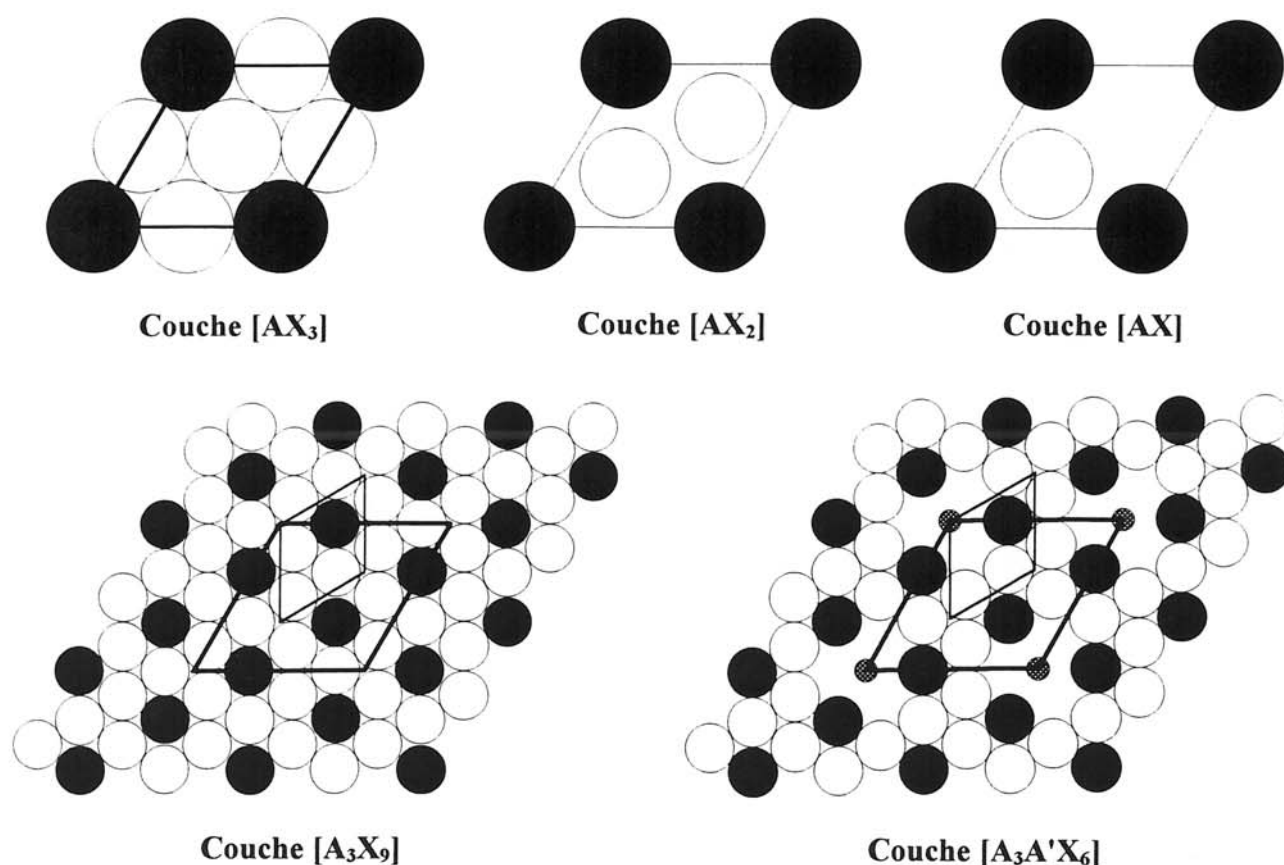
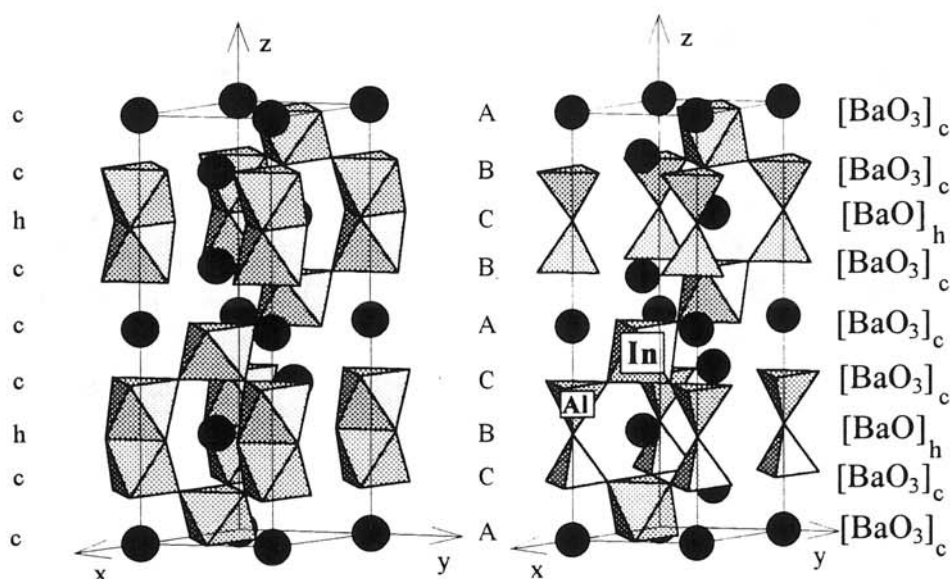


Figure IV.39 - Représentation des différentes couches.

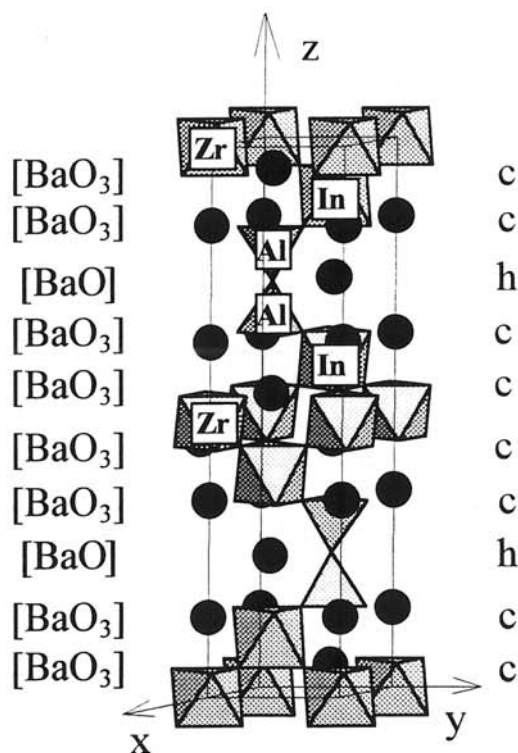
Empilement de couches mixtes $[BaO_3]$ et $[BaO]$

Les structures de Ba_2InAlO_5 (Müller-Buschbaum *et al.*, 1990 c) et de la variété β de Ba_2ScAlO_5 (Schpanchenko *et al.*, 1990) dérivent simplement du polytype 8H $(ccch)_2$ en remplaçant la couche "hexagonale" $[BaO_3]$ par une couche $[BaO]$ (figure IV.40). Il en résulte la formation de deux tétraèdres à sommet commun (groupement $[Al_2O_7]$). L'indium ou le scandium occupe les sites octaédriques situés entre deux couches cubiques $[BaO_3]$.

Figure IV.40 - Comparaison des structures de type 8H et Ba_2InAlO_5 .

La structure de $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$ résulte de la même filiation structurale. Elle correspond au membre suivant formé de quatre couches $[BaO_3]$ et d'une couche $[BaO]$ (figure IV.41). Elle est l'homologue du polytype 10H avec la séquence $(cccch)_2$.

Il est clair que ce mécanisme de transformation d'un plan $[BaO_3]$ en un plan $[BaO]$ peut être appliqué à d'autres polytypes hexagonaux pour envisager de nouveaux types structuraux.

Figure IV.41 - Structure de $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$.

Récemment, une nouvelle série d'oxyhalogénures (Cl, Br) a été mise en évidence dont les structures cristallines résultent du même principe d'empilements réguliers de couches $[\text{BaO}_3]$ et $[\text{BaX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Deux exemples de cette famille sont donnés à la figure IV.42.

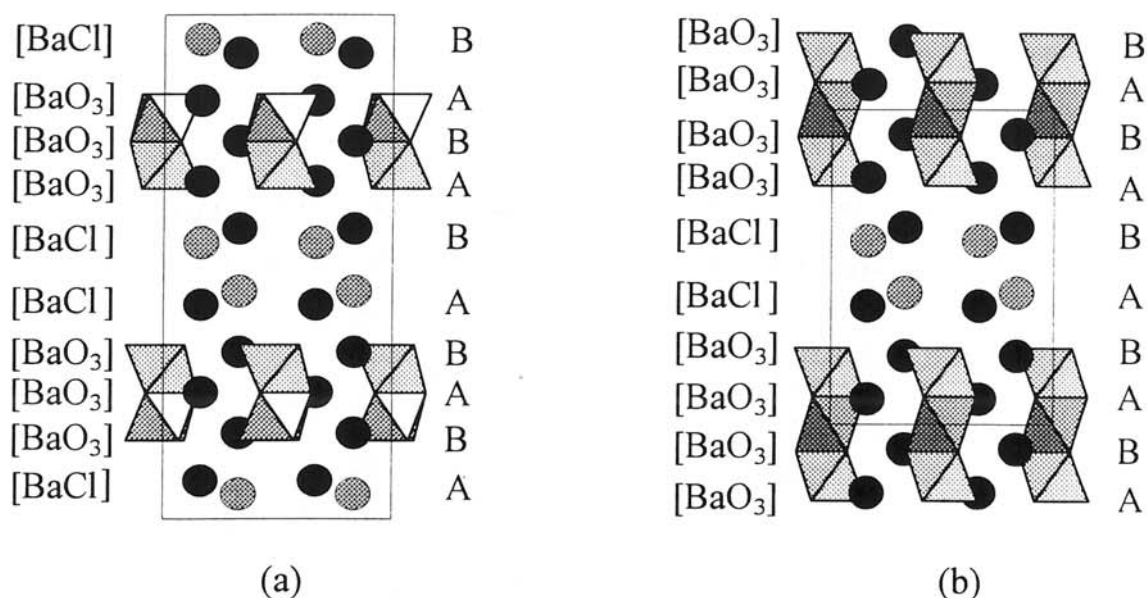


Figure IV.42 - Projections des structures de (a) $\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$ et (b) $\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{PtO}_{12}\text{Cl}_2$.

Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau IV.20. La composition globale des phases est $\text{Ba}_{n+2}\text{M}_{n-1}\text{O}_{3n+2}\text{Cl}_2$, où n représente le nombre de couches successives $[\text{BaO}_3]$ dans l'empilement.

n	Composé de formule $\text{Ba}_{n+2}\text{M}_{n-1}\text{O}_{3n+2}\text{Cl}_2$	Groupe d'espace	Paramètres		Références
			a (Å)	c (Å)	
3	$\text{Ba}_5\text{RuTaO}_9\text{Cl}_2$	P6_322	5,90	24,74	Wilkens <i>et al.</i> , 1991 a.
4	$\text{Ba}_6\text{Ru}_2\text{PtO}_{12}\text{Cl}_2$	$\text{P}\bar{3}\text{m}1$	5,80	15,01	Neubacher <i>et al.</i> , 1992 a.
5	$\text{Ba}_7\text{Ru}_4\text{O}_{15}\text{Cl}_2$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	5,78	51,67	Wilkens <i>et al.</i> , 1991 b.
6	$\text{Ba}_8\text{Ru}_{3,33}\text{Ta}_{1,67}\text{O}_{18}\text{Cl}_2$	$\text{R}\bar{3}\text{m}$	5,95	59,67	Wilkens <i>et al.</i> , 1992.

Tableau IV.20 - Exemples de cette famille de composés.

Empilement de couches mixtes [BaO₃] et [BaO₂]

La palmierite $K_2Pb(SO_4)_2$ et de nombreux vanadates, phosphates et arsénates de composition $A_3B_2O_8$ ($A = Ba, Sr$; $B = P, V, As$) cristallisent selon ce type structural.

La structure de la palmierite peut être rapprochée du polytype 9R de séquence (hhc)₃ (cas de $BaRuO_3$ et $Ba_3Re_2O_9$; figure IV.43). Pour la phase au rhénium, l'octaèdre central du trimère est inoccupé (figure IV.43). Le passage du polytype 9R à la palmierite consiste simplement à remplacer la couche cubique [BaO₃] de la séquence (hhc)₃ par une couche [BaO₂]. Il en résulte la création de

tétraèdres séparés par un octaèdre central inoccupé, d'où la formulation $A_3B_2O_8$ (figure IV.43). Cette filiation structurale se traduit par des paramètres cristallins très proches pour les différents membres de cette famille (tableau IV.21).

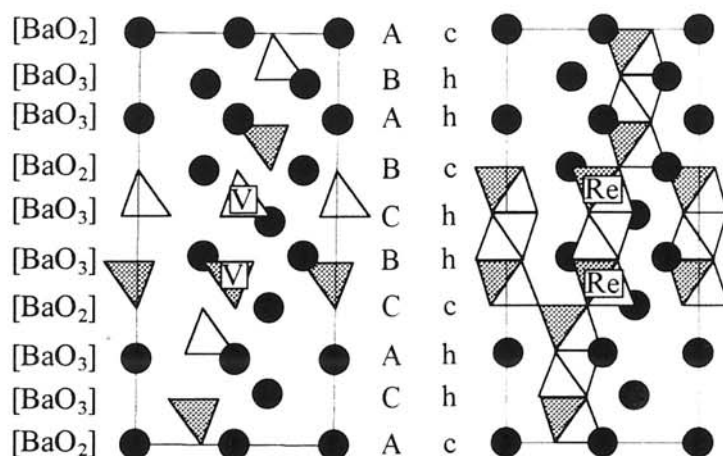


Figure IV.43 - Projections des structures de $Ba_3V_2O_8$ (palmierite) et $Ba_3Re_2O_9$ (9R) suivant [110].

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	c (Å)	Référence
$Ba_3V_2O_8$	$R\bar{3}m$	5,783	21,34	Durif, 1959.
$Ba_3As_2O_8$	$R\bar{3}m$	5,753	21,18	Longo <i>et al.</i> , 1976.
Ba_3MoTiO_8	$R\bar{3}m$	5,957	21,29	B. Mossner, 1985.
$Ba_3Nb_2O_8$	$R\bar{3}m$	6,045	21,27	Kemmler-Sack <i>et al.</i> , 1981.
$BaRuO_3$ (9R)	$R\bar{3}m$	5,57	21,60	Donohue <i>et al.</i> , 1965.
$Ba_3Re_2O_9$ (9R)	$R\bar{3}m$	5,770	20,799	Calvo <i>et al.</i> , 1978.

Tableau IV.21 - Paramètres de maille de quelques phases de type palmierite et 9R.

La transformation polytype $9R \Rightarrow$ type palmierite implique qu'un tétraèdre et un octaèdre ne peuvent partager une face commune, de quoi il résulte que le rapport cationique A/B est inférieur à 1. La structure de $Ba_8V_7O_{22}$ illustre cette remarque (Liu *et al.*, 1994 ; figure IV.44). Elle dérive du polytype 12R de séquence $(hhcc)_3$ par le remplacement d'une couche $[BaO_3]$ par une couche $[BaO_2]$ (figure IV.44). Il en résulte un doublement du paramètre c par rapport à celui du polytype 12R. La structure de $Ba_8V_7O_{22}$ correspond à l'intercroissance de blocs palmierite et de blocs perovskite (figure IV.44).

Remarque

La substitution entre couches s'effectue au niveau de couches cubiques $[BaO_3]$. Un exemple qui résulte du même type de substitution, mais au niveau d'une couche hexagonale est celui de la phase $Ba_5IrIn_2Al_2O_{13}Cl$ (Neubacher *et al.*, 1992 b ; figure IV.45). La structure dérive du polytype 10H de séquence $(hhch_1c)_2$ dans lequel la couche $[BaO_3]_{h1}$ est remplacée

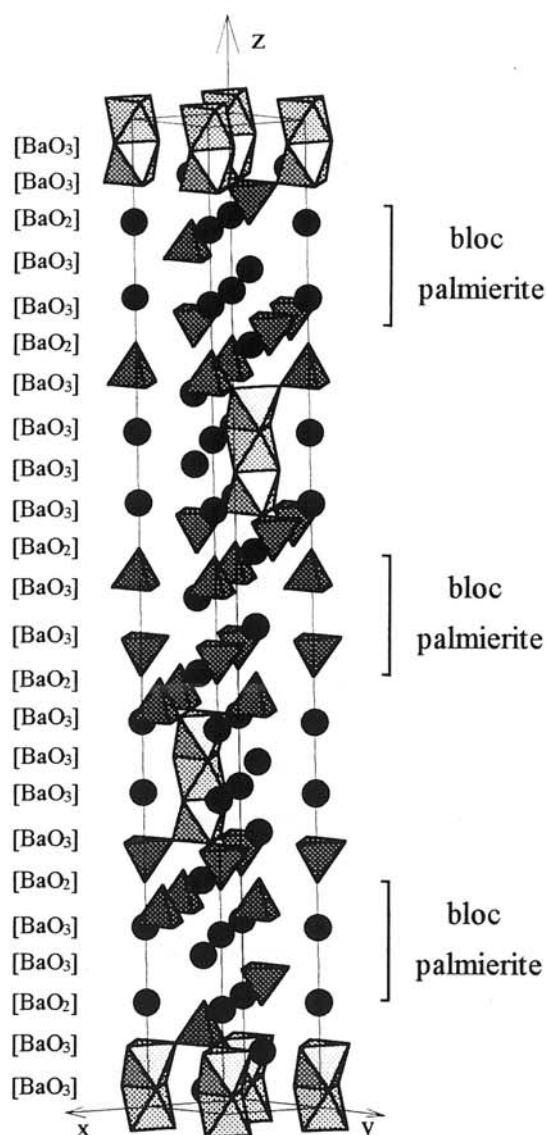


Figure IV.44 - Structure de $Ba_8V_7O_{22}$.

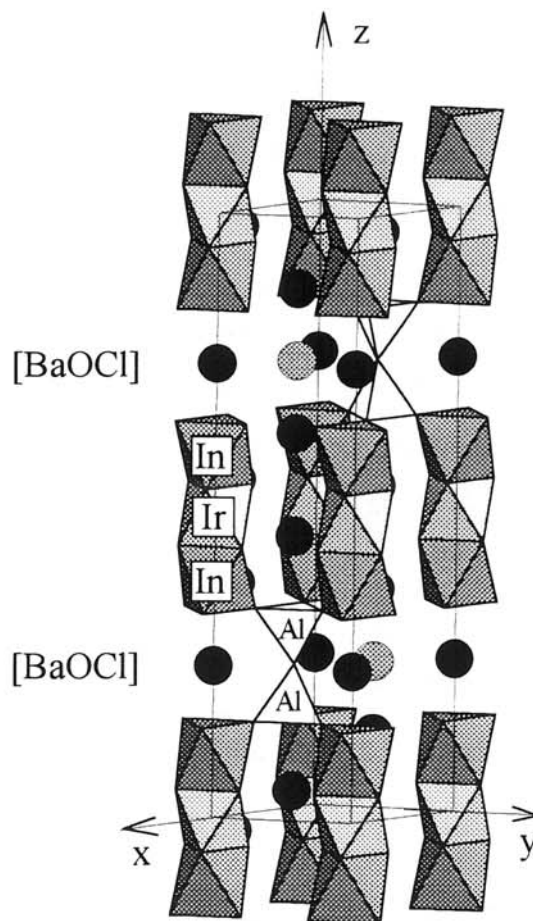


Figure IV.45 - Structure de $Ba_5IrIn_2Al_2O_{13}Cl$.

par une couche [BaOCl] (figure IV.45). Les tétraèdres formés ne partagent que des sommets communs avec les octaèdres et dans ce cas, le rapport cationique $A/B = 1$ est conservé.

A travers ces exemples, nous avons voulu montrer à l'aide de modèles simples les filiations structurales entre les perovskites hexagonales et des phases aussi variées que des oxychlorures ou des phosphates. Le mécanisme de passage s'appuie sur des relations géométriques simples. La compacité est diminuée et peut atteindre la composition [AX] pour une couche. Cette variation de compacité peut se traduire par le remplacement d'anions par des cations comme par exemple dans les couches $[A_3A'X_6]$, comme il sera montré dans le chapitre V. Tout un domaine de recherche de nouvelles phases dont les structures résultent de l'empilement de couches mixtes dérivées de la perovskites est donc ouvert. Le défi pour le chimiste du solide est de trouver les conditions expérimentales dans lesquelles de telles phases se forment.

IV.4 La phase " $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_{14.5}$ "

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la phase $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ n'est pas stable thermiquement au-dessus de 1100°C . Elle se décompose en BaO et en une phase inconnue.

Diverses préparations pour des compositions Ba/Ru $< 2,5$ semblent indiquer que cette phase correspond à un rapport Ba/Ru proche de $7/3$. Le diagramme de poudre de $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_y$ est représenté à la figure IV.46. Il faut noter que l'identification des raies est délicate dans la mesure où certaines sont communes avec celles de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$. Le produit est obtenu à partir de mélanges intimes de carbonate de baryum et d'oxyde de ruthénium RuO_2 en quantités stoechiométriques. Le mélange est chauffé progressivement jusqu'à la température de 1200°C pendant trois jours. Un traitement thermique à 1400°C semble indiquer que cette phase est stable jusqu'à cette température. Le bilan des gains et des pertes de masse suggère la formulation $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_{14.5}$ sachant bien que cette méthode est trop imprécise pour connaître la stoechiométrie réelle en oxygène. Cependant, des essais préliminaires dans le système BaO- Nb_2O_5 indiquent l'existence de la phase isotype $\text{Ba}_7\text{Nb}_3\text{O}_{14.5}$. On peut donc *a priori* penser que par analogie, cette phase correspond à du ruthénium pentavalent.

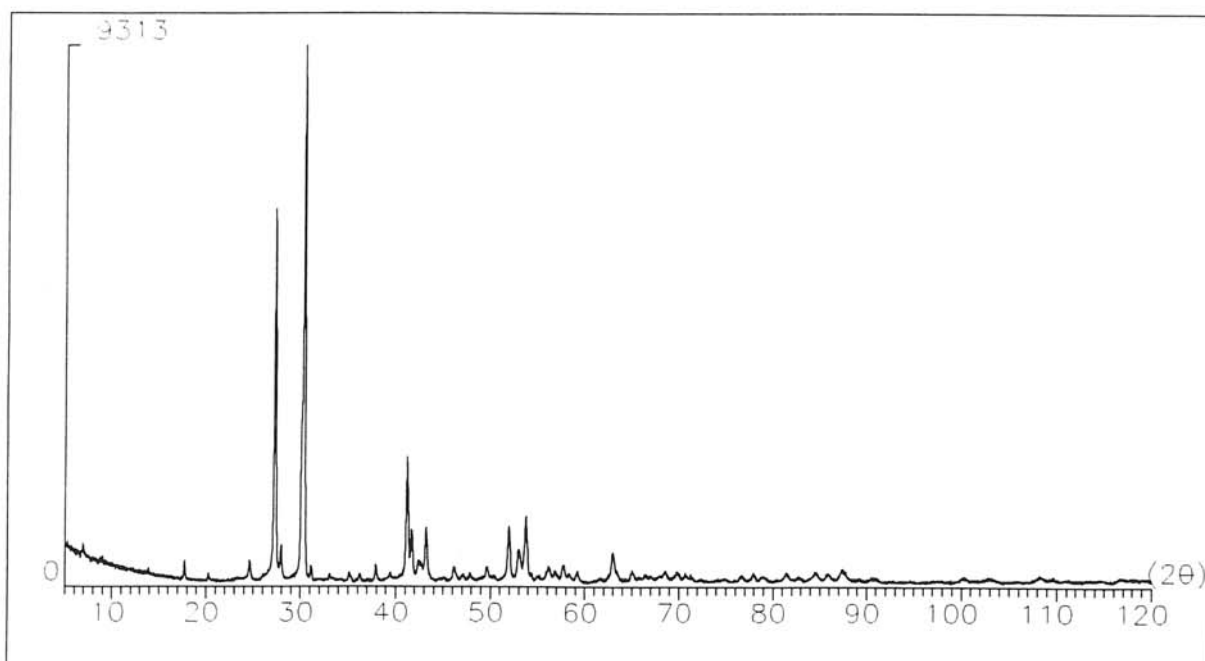
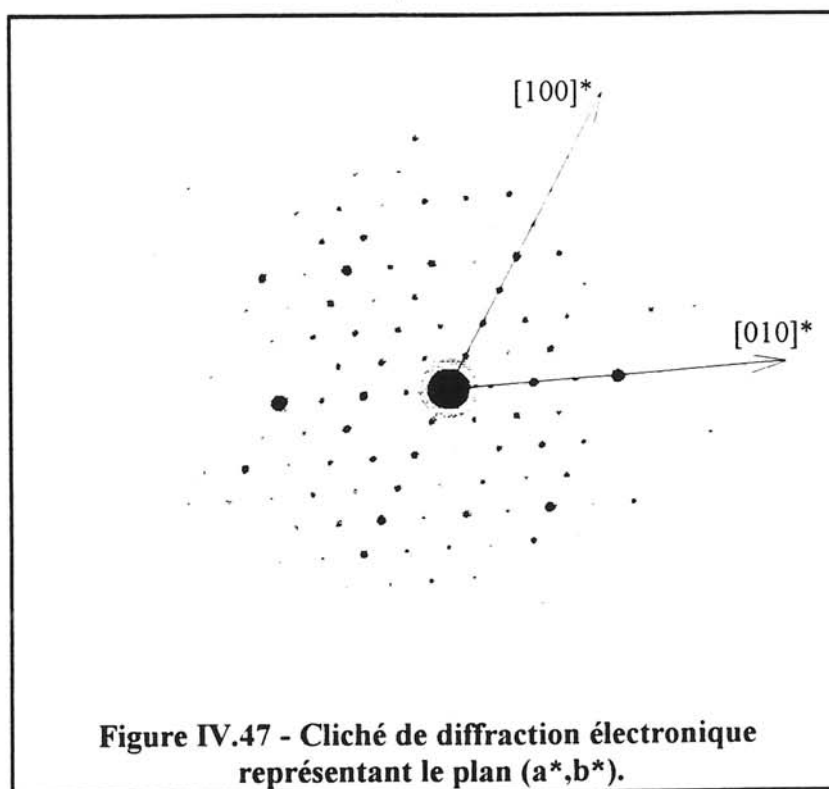


Figure IV.46 - Diagramme de poudre de $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_{14.5}$.

Une première indexation a été effectuée sur la base d'une maille hexagonale avec $a = 5,896 \text{ \AA}$ et $c = 25,568 \text{ \AA}$. Il est à noter cependant que certaines raies de faible intensité ne sont pas prises en compte. Le paramètre "a" est caractéristique d'une perovskite hexagonale alors que le paramètre "c" suggère l'empilement de dix couches suivant $[001]$.

Pour conforter ces premiers résultats et pour avoir des informations complémentaires sur la structure de cette phase, nous avons effectué une étude par diffraction électronique en sélection d'aire en collaboration avec F. WEILL.

Les investigations entreprises sur un nombre significatif de cristallites ont conduit à des résultats reproductibles et concordants. Les clichés des figures IV.47 et IV.48 sont particulièrement représentatifs, car ils contiennent les axes principaux du réseau réciproque. Le premier diagramme de diffraction électronique est par exemple caractéristique du plan (a^*, b^*) . Il correspond à un paramètre a de $5,9 \text{ \AA}$.



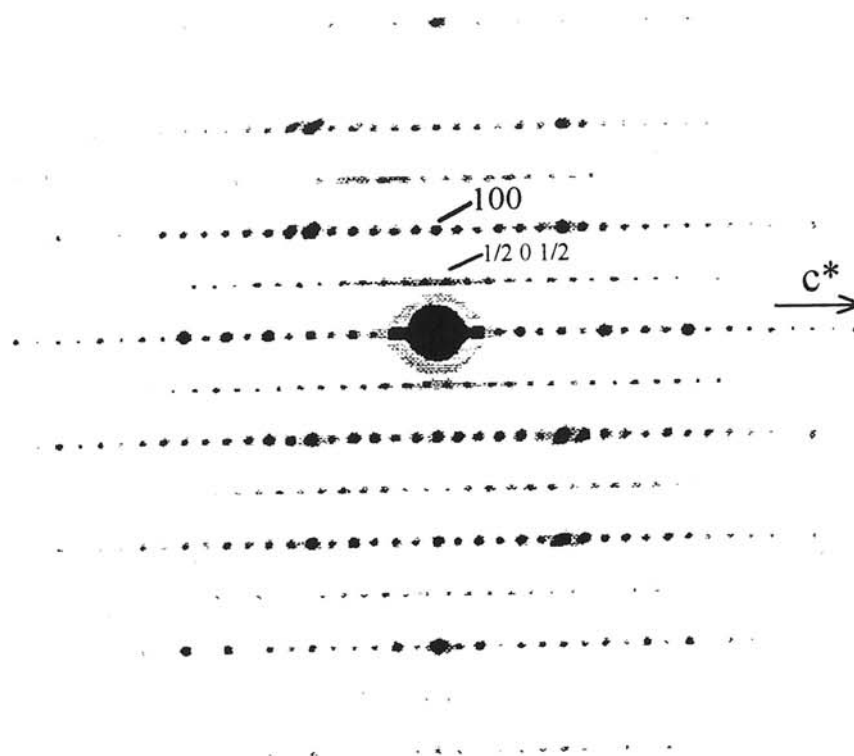


Figure IV.48 - Cliché de diffraction électronique représentant le plan (a^* , c^*).

Le second diagramme (figure IV.48), effectué sur un autre cristal correspond au plan (a^* , c^*) et conduit aux observations suivantes :

- le fort sous-réseau correspond à $a \approx 5,9 \text{ \AA}$ et $c \approx 25 \text{ \AA}$
- cependant, on observe des rangées de taches de surstructure. Ces taches additionnelles, de moindre intensité et plus diffuses, se déduisent du fort sous-réseau par un vecteur $\frac{1}{2} (a + c)$. Pour décrire la totalité du réseau réciproque, il faut donc tenir compte d'une surstructure de symétrie hexagonale, impliquant à la fois un doublement des paramètres "a" et "c".

Cette dernière remarque a pu être confirmée par l'examen d'autres clichés de diffraction électronique.

La dimension de la maille cristalline est telle ($a \approx 5,9 \times 2 \text{ \AA}$; $c \approx 25 \times 2 \text{ \AA}$) que l'obtention d'un monocristal s'avère nécessaire pour déterminer la structure. Cependant, des essais d'affinements à partir du diagramme de poudre semblent indiquer la présence de groupements $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$ formés de deux octaèdres ayant une face commune.

Diverses tentatives de cristallisation de cette phase ou de son homologue au niobium sont actuellement en cours.

CHAPITRE V :
LA PHASE $Sr_4Ru_2O_9$

V.1 La phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

L'idée première était d'isoler la phase " $\text{Sr}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ " isotype de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$. Il s'est avéré en fait que, dans nos conditions expérimentales, elle ne se formait pas. En revanche, la phase originale $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ a été isolée.

Les travaux antérieurs sur le système Sr-Ru-O avait permis d'identifier trois phases :

- SrRuO_3 , qui est une perovskite déformée de type GdFeO_3 (Randall *et al.*, 1959 a ; Jones *et al.*, 1989)
- Sr_2RuO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ qui sont des membres $n = 1$ et $n = 2$ de la série de Ruddlesden-Popper $(\text{SrO})_{n+1}(\text{RuO}_2)_n$ (Randall *et al.*, 1959 a ; Müller-Buschbaum *et al.*, 1990 d).

Il a été montré récemment que Sr_2RuO_4 est un supraconducteur à $T < 1 \text{ K}$ (Maeno *et al.*, 1994).

1) Synthèse

Les préparations ont été effectuées à partir de quantités stoechiométriques de carbonate de strontium et d'oxyde anhydre RuO_2 sous courant d'oxygène à la température de 950°C et pour des temps de réaction de 72 heures. Des broyages ont été effectués toutes les 24 heures afin d'homogénéiser la réaction.

$\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ n'est pas stable thermiquement et pour des températures supérieures à 1100°C , il se produit une perte d'oxygène avec formation de Sr_2RuO_4 .

Une analyse thermogravimétrique (A.T.G.) de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ sous courant d'argon ($T_{\text{max}} = 1200^\circ\text{C}$) a permis de confirmer la stoechiométrie en oxygène. La perte de masse observée (2,33 %) est en bon accord avec la perte théorique (2,30 %), qui correspond à la formation de Sr_2RuO_4 (figure V.1).

Simultanément à nos travaux, une équipe américaine (Cava *et al.*, 1995) a publié un oxycarbonate de strontium de formule $\text{Sr}_2\text{RuO}_4 \cdot 0,25 \text{ CO}_2$, qui comme il sera montré dans le paragraphe suivant, présente de très fortes analogies avec la phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. La symétrie est

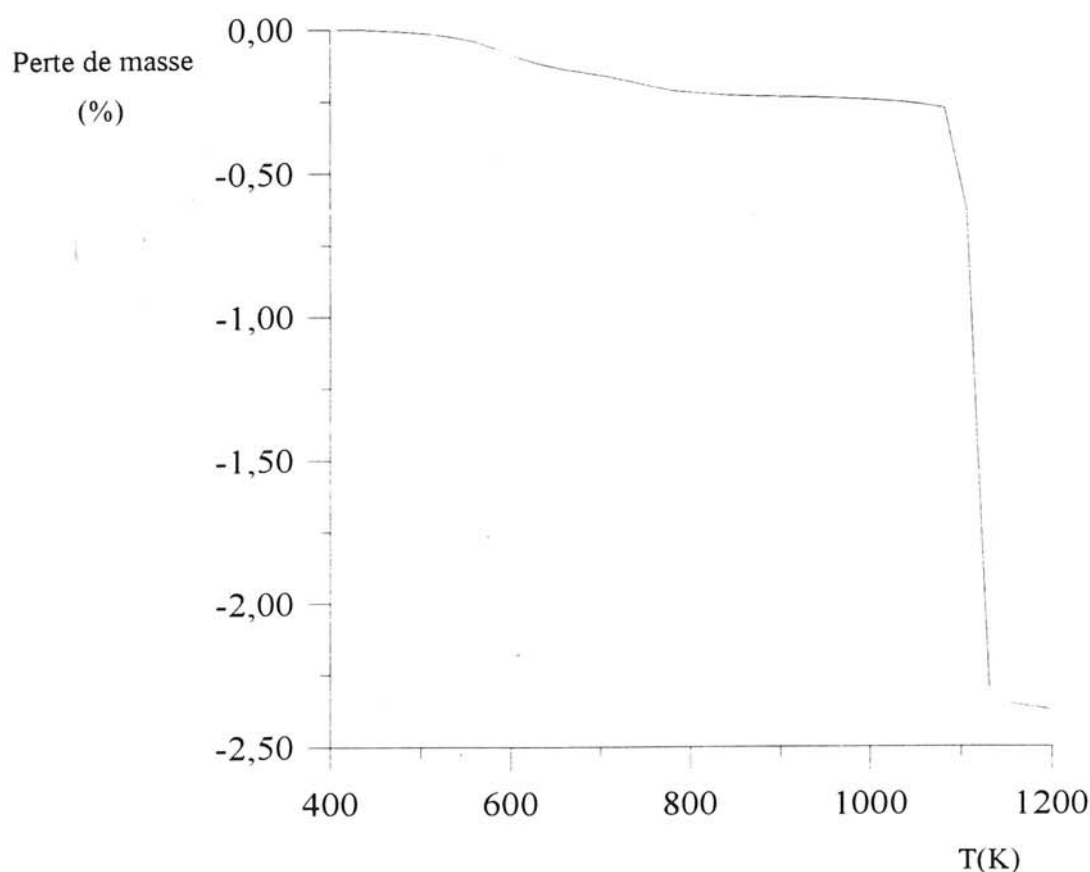
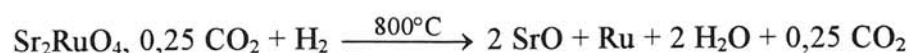


Figure V.1 - Analyse thermogravimétrique de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ sous argon.

identique et les paramètres cristallins sont très voisins. N'ayant pas déterminé la structure cristalline, les auteurs s'appuient sur deux faits expérimentaux pour justifier la présence de carbone dans cette phase.

- le premier est qu'ils n'ont pu l'isoler qu'à partir, soit de carbonate de strontium seul, soit de mélange de carbonate et de nitrate de strontium. Dans ce dernier cas, le rapport carbonate sur nitrate doit être supérieur à 50 %, sinon la phase ne se formerait pas.
- la seconde justification a été le dosage de " CO_2 " par A.T.G. sous courant d'un mélange 5% H_2 -95% N_2 . La perte de masse observée (12,1 %) est en bon accord avec la perte théorique (12,2 %), si l'on considère la réaction :



Bien que ce dernier résultat soit concordant, il est à noter cependant que si l'on considère la formulation $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$, l'accord n'est pas très mauvais, puisque la perte de masse théorique serait de 11,5 % (erreur relative : 5,2 %).

Afin de confirmer que la phase est bien un oxyde et non un oxycarbonate, deux tests supplémentaires ont été effectués. Le premier a consisté à s'affranchir totalement de la présence de gaz carbonique. Pour cela, le nitrate de strontium a été utilisé comme produit de départ et les préparations ont été faites sous courant d'oxygène sec. La phase a pu être ainsi synthétisée, ce qui est en contradiction avec les résultats de Cava *et al.* (1995). Le deuxième test a été d'oxyder Sr_2RuO_4 par du KClO_3 pour obtenir la phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Pour cela, l'expérience a été faite en tube de silice scellé sous vide. La quantité de perchlorate de potassium a été calculée de façon à obtenir une pression partielle en oxygène de 3 à 4 bars à 900°C . Le diagramme de RX du produit obtenu montre clairement la formation de la phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

2) Structure cristalline de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$

Lors d'une préparation à 950°C d'une composition riche en strontium (rapport cationique : $\text{Sr}/\text{Ru} = 4$), des monocristaux en forme d'aiguilles ont été obtenus. Ceux-ci étaient peu nombreux et très localisés dans la masse du produit. L'examen de ces cristaux a montré qu'il correspondait à la phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. L'un d'entre eux a été étudié sur film par les techniques de Laue, Weissenberg et Buerger. La symétrie de la maille est hexagonale, avec comme groupe de Laue $6/\text{mmm}$. La seule condition d'existence des réflexions relevée sur les clichés est : $hhl, l = 2n$. Il lui correspond les groupes d'espace possibles : $\text{P}6_3/\text{mmc}$, $\text{P}6_3\text{mc}$ et $\text{P}6_2\text{c}$. Les paramètres de la maille cristalline sont $a \approx 9,64 \text{ \AA}$ et $c \approx 8,10 \text{ \AA}$. L'affinement d'un diagramme étalonné de poudre de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ conduit aux paramètres $a = 9,638(1) \text{ \AA}$ et $c = 8,108(1) \text{ \AA}$ (tableau V.1). La valeur de ces paramètres est très proche de celle obtenue par diffraction électronique par Cava *et al.* ($a = 9,7 \text{ \AA}$ et $c = 8,2 \text{ \AA}$).

Les intensités ont été collectées sur un diffractomètre automatique quatre-cercles CAD-4 Enraf-Nonius. Les conditions de la collecte sont reportées dans la tableau V.2. Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation et des corrections d'absorption selon la méthode empirique du Chi 90 ont été appliquées.

I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$
13	1 0 1	5,79	5,81	51	2 2 2	2,071	2,071
13	1 1 0	4,81	4,82	7	1 2 3	2,052	2,052
7	1 0 2	3,64	3,64	7	0 0 4	2,027	2,027
75	1 1 2	3,100	3,102	4	1 0 4	1,972	1,970
2	2 1 1	2,942	2,940	8	1 1 4	1,869	1,869
2	2 0 2	2,906	2,908	1	2 0 4/4 1 0	1,823	1,822
100	3 0 0	2,780	2,782	7	4 1 1	1,778	1,777
2	1 0 3	2,570	2,571	2	1 3 3	1,758	1,758
2	1 2 2	2,490	2,490	12	1 4 2	1,661	1,661
1	2 2 0	2,406	2,409	4	3 0 4	1,639	1,638
2	3 0 2	2,294	2,294	11	3 3 0	1,607	1,607
4	2 0 3	2,267	2,268	4	3 2 3	1,561	1,562
3	3 1 1	2,226	2,226	7	2 2 4	1,552	1,551

Tableau V.1- Indexation du diagramme de poudre de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

La structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ a été déterminée à partir de la fonction de Patterson par la méthode de l'atome lourd. Les positions des atomes de strontium et de ruthénium ont été ainsi déterminées et l'affinement dans le groupe $P\bar{6}2c$ conduit à un facteur de reliabilité de 11 %. Les positions des différents atomes d'oxygène ont été obtenues à partir de séries successives de Fourier différence. L'affinement conduit en tenant compte des facteurs d'agitation thermique anisotropes pour le strontium et le ruthénium et isotropes pour les atomes d'oxygène, aux facteurs $R_1 = 0,037$ (basé sur les F_o) et $wR_2 = 0,066$ (basé sur les F_o^2) (tableau V.2). Il a été tenu compte dans l'affinement de l'existence de deux espèces cristallines dans le rapport 55 %/45 %, qui se déduisent l'une de l'autre par un centre de symétrie. Les positions atomiques finales (tableau V.3) des atomes relatifs à Ru_1 en 0 0 z ($z = 0,1708$) et O_4 en x 0 0 ($x = 0,1554$) sont occupées à 50 %. Les facteurs d'agitation thermique sont reportés dans le tableau V.4. Les affinements en considérant l'occupation totale de ces positions conduisent à des facteurs d'agitation thermique anormalement élevés et, de plus, à une distance $\text{Ru}_1\text{-Ru}_1$ irréaliste ($\approx 1,28 \text{ \AA}$). Les essais en considérant les autres groupes spatiaux possibles ou ceux permettant une occupation totale des positions Ru_1 et O_4 n'ont pas abouti à de meilleurs résultats et en particulier pour le groupe d'espace $P321$, comme il sera montré ultérieurement.

Acquisition des données (T = 20°C)	
Symétrie	Hexagonale
Paramètres	
a	9,642(2) Å
c	8,104(2) Å
Densité calculée	5,321 g/cm ³
Mode de balayage	$\omega/\theta = 1 + 0,35 \text{ tg } \theta$
Ouverture	2,5 + 1,5 tg θ
Domaine de collecte des données	$2 \theta \leq 70^\circ$
Réflexions standards	-2 1 -2, 2 -4 -2, 3 -3 0
Nombre de réflexions mesurées	2965
Limites sur h, k et l	$-15 < h < 15$; $-15 < k < 15$; $0 < l < 12$.
Coefficient d'absorption	$\mu = 277,6 \text{ cm}^{-1}$
Facteurs de transmission	$T_{\text{max}} = 0,998$; $T_{\text{min}} = 0,868$
Conditions d'affinement	
Programme d'affinement	SHELXL-93
Groupe d'espace	$P\bar{6}2c$ (n°190)
Nombre de réflexions	2495
R moyen	0,0346
Nombre de réflexions indépendantes	553 ($I > 3 \sigma(I)$)
Nombre de paramètres affinés	31
Densité électronique résiduelle maximale	2,4 eÅ ⁻³
Facteurs de reliabilité	$R_1 = 0,037$ (a) ; $wR_2 = 0,066$ (b)
Schéma de pondération	$w = 1/\sigma^2 F_o^2 + (0,0332 P)^2 + 0,37 P \cdot (c)$
(a) $R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o $ (b) $wR_2 = (\sum w(I_o - I_c)^2 / \sum w I_o^2)^{1/2}$ (c) $P = (\max F_o^2 + 2F_c^2)/3$	

Tableau V.2 - Conditions de collecte d'affinement de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

Atome	Position	x	y	z	$U_{\text{eq}} (\text{\AA}^2)$
Sr_1	$6g$	0,6639(4)	0	0	0,0117(4)*
Sr_2	$6h$	0,3358(4)	0,0176(2)	1/4	0,0065(3)*
Ru_1 (50 %)	$4e$	0	0	0,1708(4)	0,0026(4)*
Ru_2	$4f$	2/3	1/3	0,4216(2)	0,0053(3)*
O_1	$12i$	0,6834(10)	0,5092(12)	0,5334(9)	0,011(1)
O_2	$6h$	0,5154(11)	0,3547(10)	1/4	0,008(2)
O_3	$6h$	0,0086(17)	0,8300(21)	1/4	0,034(4)
O_4 (50 %)	$6g$	0,1554(26)	0	0	0,010(5)

$$* U_{\text{eq}} = \exp(-2\pi^2(h^2U_{11}a^{*2} + k^2U_{22}b^{*2} + l^2U_{33}c^{*2} + 2hkU_{12}a^*b^* + 2hlU_{13}a^*c^* + 2klU_{23}b^*c^*))$$

Tableau V.3 - Positions atomiques et U_{eq} .

Atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sr_1	189(9)	49(14)	66(8)	-14(4)	$U_{23}/2$	$U_{22}/2$
Sr_2	68(8)	51(10)	77(8)	0	0	30(8)
Ru_1	3(7)	U_{11}	74(11)	0	0	$U_{11}/2$
Ru_2	51(4)	U_{11}	57(4)	0	0	$U_{11}/2$

Tableau V.4 - Facteurs d'agitation thermique anisotropes $U_{ij} \times 10^4$ pour $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.Description de la structure

Compte tenu de l'occupation à 50 % des positions Ru_1 et O_4 , deux modèles de structure peuvent être proposés (figure V.2). Le premier modèle correspond au ruthénium Ru_1 en $z = \pm 0,1708$, et par voie de conséquence à l'oxygène O_4 en $z = 0$ (figure V.2 a). Le second modèle est équivalent et se déduit du premier par une translation selon l'axe c de $z = 1/2$ (figure V.2 b).

Quel que soit le modèle considéré, les octaèdres $[\text{RuO}_6]$ partagent une face commune et constituent des dimères isolés $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$ (figure V.3). Ces entités sont groupées en colonnes parallèles à l'axe c et séparées par des prismes trigonaux vides (figure V.2 a et V.2 b).

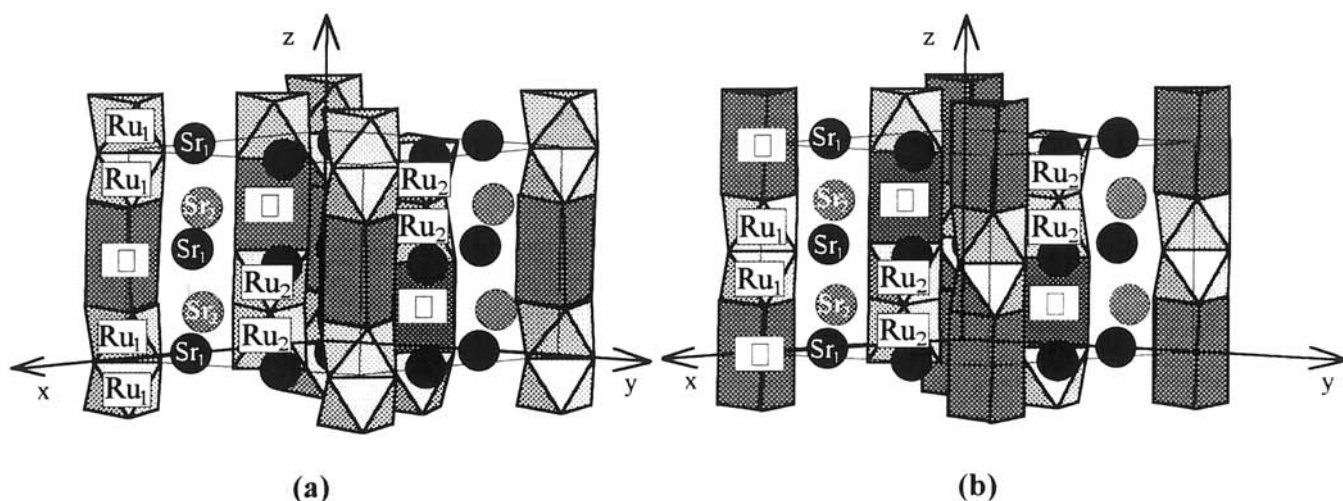
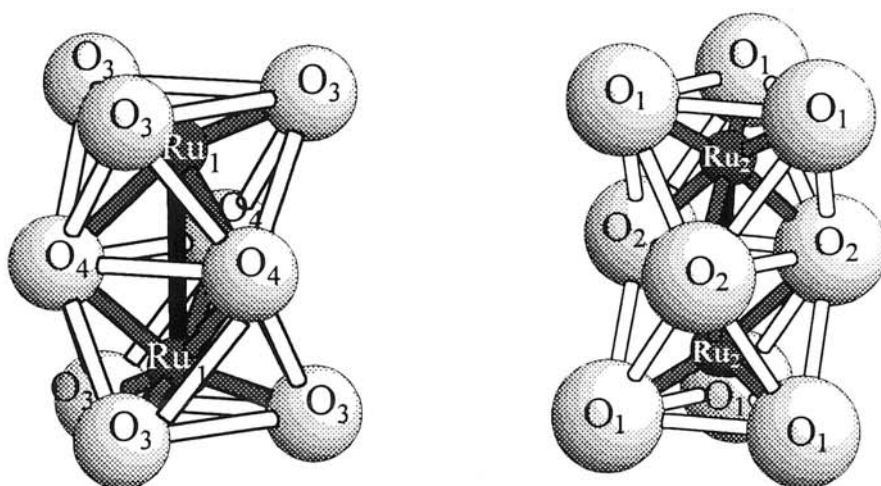


Figure V.2 - Représentation de la structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ (a) modèle 1 ; (b) modèle 2.

Les distances moyennes $\text{Ru}_1\text{-O}$ (1,92 Å) et $\text{Ru}_2\text{-O}$ (1,98 Å) (tableau V.5) sont en bon accord avec celles observées pour le ruthénium pentavalent dans le même type d'environnement (tableau III.13). Comme pour la structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$, le même phénomène de déplacement du ruthénium par rapport au centre de l'octaèdre est observé. Les distances intermétalliques $\text{Ru}_1\text{-Ru}_1$ (2,768 Å) et $\text{Ru}_2\text{-Ru}_2$ (2,781 Å) sont du même ordre de grandeur et comparables à celles observées pour le même type de dimères (tableau III.13).



Figures V.3 - Représentation des doubles octaèdres $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$.

$\text{Ru}_1\text{-O}_3$	$3 \times 1,800 (18) \text{ \AA}$	$\text{Ru}_2\text{-O}_1$	$3 \times 1,857 (9) \text{ \AA}$
$\text{Ru}_1\text{-O}_4$	$3 \times 2,040 (18) \text{ \AA}$	$\text{Ru}_2\text{-O}_2$	$3 \times 2,098 (8) \text{ \AA}$
$\text{Ru}_1\text{-Ru}_1$	$2,768(6) \text{ \AA}$	$\text{Ru}_2\text{-Ru}_2$	$2,781(3) \text{ \AA}$

Tableau V.5 - Distances ruthénium-oxygène dans les dimères $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$.

Les atomes de strontium sont répartis dans deux positions indépendantes (tableau V.6), mais compte tenu de l'occupation à 50 % de la position O_4 , on peut imaginer trois types d'environnement pour le strontium (figure V.4). Chacun dérive du site anticuboctaédrique de la perovskite 2H en enlevant au minimum deux atomes d'oxygène. Comme il a été mentionné dans le chapitre II, l'anticuboctaèdre est un prisme à base triangulaire avec un hexagone d'atomes d'oxygènes dans le plan médian. Dans le cas du site Sr_{1a} , il suffit, partant de l'anticuboctaèdre, d'enlever un atome d'oxygène dans chacune des faces triangulaires du prisme pour décrire son environnement (figure V.4 a). L'élimination supplémentaire de deux autres atomes d'oxygène dans le plan médian conduit à une coordinence huit pour Sr_{1b} (figure V.4 b). Pour le site Sr_2 , trois atomes d'oxygène, deux dans le plan médian et un dans une face triangulaire, sont éliminés (figure V.4 c). Les distances Sr-O varient de 2,488 à 2,913 Å (tableau V.6) et sont en bon accord avec celles observées pour des coordinences élevées de cet atome.

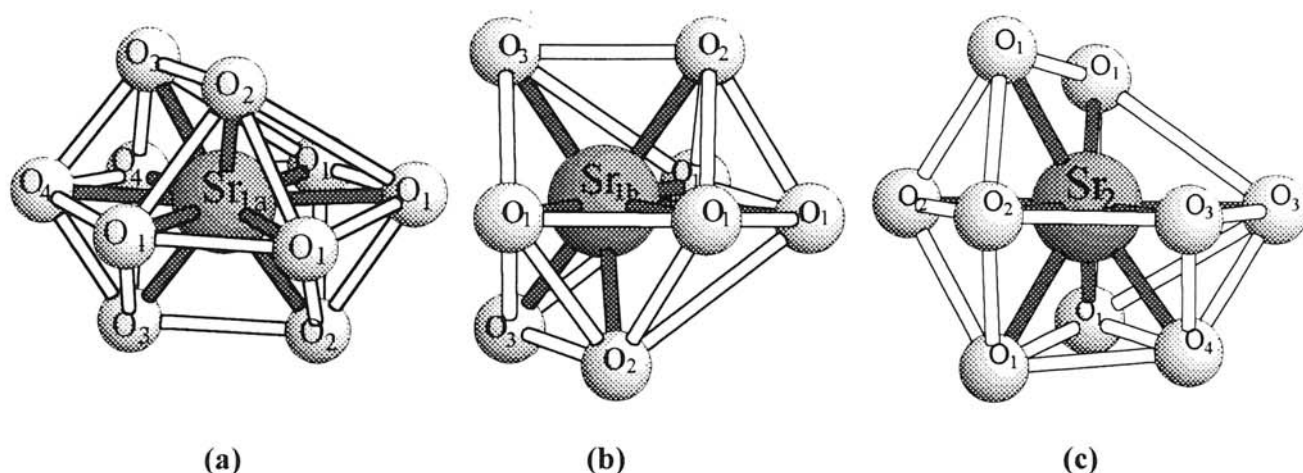


Figure V.4 - Environnement du strontium dans $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

$\text{Sr}_1\text{-O}_1$	$2 \times 2,657(9) \text{ \AA}$	$\text{Sr}_2\text{-O}_1$	$2 \times 2,489(8) \text{ \AA}$
$\text{Sr}_1\text{-O}_1$	$2 \times 2,913(9) \text{ \AA}$	$\text{Sr}_2\text{-O}_1$	$2 \times 2,745(8) \text{ \AA}$
$\text{Sr}_1\text{-O}_2$	$2 \times 2,610(7) \text{ \AA}$	$\text{Sr}_2\text{-O}_2$	$2,587(12) \text{ \AA}$
$\text{Sr}_1\text{-O}_3$	$2 \times 2,558(12) \text{ \AA}$	$\text{Sr}_2\text{-O}_2$	$2,817(12) \text{ \AA}$
$\text{Sr}_1\text{-O}_4$	$2 \times 2,809(4) \text{ \AA}$	$\text{Sr}_2\text{-O}_3$	$2,741(14) \text{ \AA}$
		$\text{Sr}_2\text{-O}_3$	$2,729(14) \text{ \AA}$
		$\text{Sr}_2\text{-O}_4$	$2,619(16) \text{ \AA}$

Tableau V.6 - Distances strontium-oxygène dans $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

Si l'on compare les structures de la perovskite ABX_3 2H et de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ (figure V.5), il est possible d'établir une filiation structurale. Dans les deux cas, il y a formation de chaînes parallèles à l'axe c , séparées par les atomes de strontium ou A : des chaînes d'octaèdres à faces communes pour le polytype 2H et des chaînes alternées de dimères $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$ et de prismes triangulaires vacants pour la structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. On peut imaginer que chaque prisme triangulaire résulte de deux octaèdres fictifs à face commune, dans lesquels les atomes d'oxygène de cette face commune seraient éliminés. D'une chaîne à l'autre, ces atomes d'oxygène manquants sont translatés de $z = \frac{1}{4}$ (figure V.5). Il en résulte la formation de couches de composition $[\text{Sr}_3\text{O}_6]$ qui se déduisent de la couche compacte $[\text{A}_3\text{X}_9]$ des perovskites ($3 \times [\text{AX}_3]$) éliminant simplement trois atomes d'oxygène (figure V.6). Le plan de base de la maille hexagonale est triplé de façon à tenir compte de l'ordre des lacunes d'oxygène.

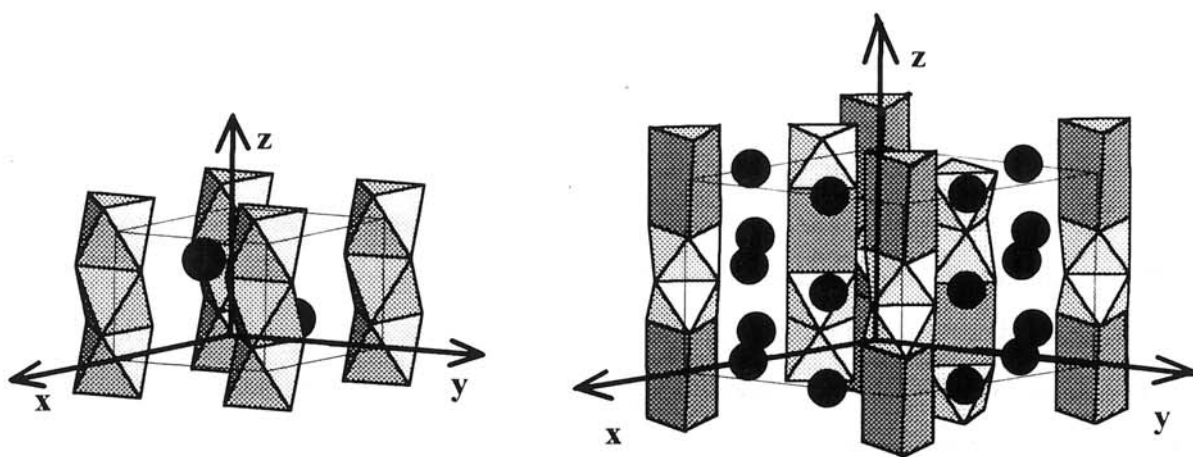
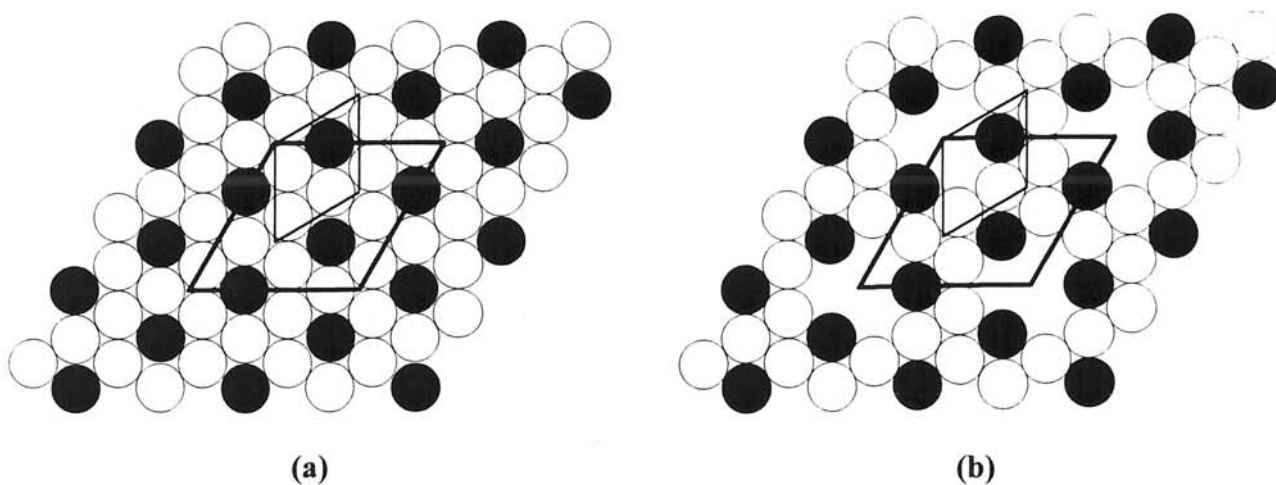


Figure V.5 - Comparaison des structures de la perovskite hexagonale 2H et de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.



Figures V.6 - Comparaison des couches $[\text{Sr}_3\text{O}_9]$ et $[\text{Sr}_3\text{O}_6]$.
(cercles noirs : atomes de strontium ; cercles blancs : oxygène)

La structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ peut donc être déduite comme résultant de l'empilement hexagonal de couches mixtes $[\text{Sr}_3\text{O}_9]$ et $[\text{Sr}_3\text{O}_6]$ perpendiculaires à l'axe c et selon la séquence : $1 [\text{A}_3\text{O}_9] + 3 [\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ (figure V.7) ; les atomes de ruthénium n'occupant que les sites octaédriques disponibles entre ces couches.

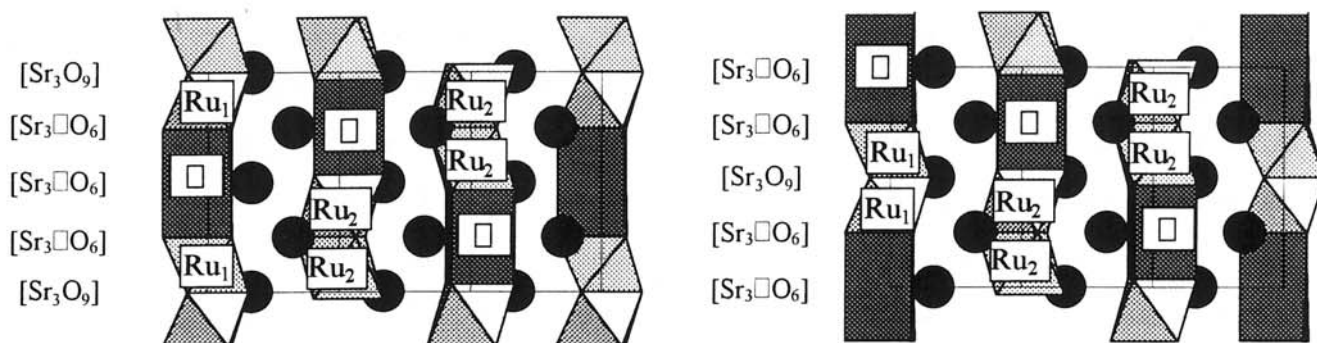


Figure V.7 - Projection des deux modèles selon [120].

Partant de ce principe de description de la structure, une expression générale a été établie. Elle permet de décrire toute une famille de composés qui ne diffèrent que par le type de séquences d'empilement des deux types de couches. L'expression est de la forme $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$, dans laquelle n représente le nombre de couches successives $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ dans la séquence. L'ion A' représente le cation qui occupe les sites prismatiques. Dans le paragraphe suivant, seront donnés quelques exemples qui illustrent cette série.

Remarque : la phase $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 \alpha$

Le niobate de baryum $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ présente trois variétés allotropiques (Trunov *et al.*, 1979). L'une d'entre elles, la variété de basse température, α , a attiré notre attention par la similitude avec $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. La symétrie est également hexagonale (ou trigonale) et les paramètres de maille sont : $a = 20,62 \text{ \AA}$ et $c = 8,46 \text{ \AA}$.

Les paramètres $a/2$ et c sont voisins de ceux de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ ($a = 9,638 \text{ \AA}$; $c = 8,108 \text{ \AA}$) si l'on tient compte de la différence de taille entre les cations Ba^{2+} et Sr^{2+} . Le doublement du paramètre "a" pourrait s'expliquer par un ordre dans la répartition des dimères $[\text{Nb}_2\text{O}_9]$ dans les colonnes.

Nous avons préparé cette phase dans les mêmes conditions opératoires que celles décrites dans la publication de Trunov *et al.* (1979) et confirmé l'indexation proposée. Le diagramme de poudre montre une très grande analogie avec celui de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ (tableau V.7).

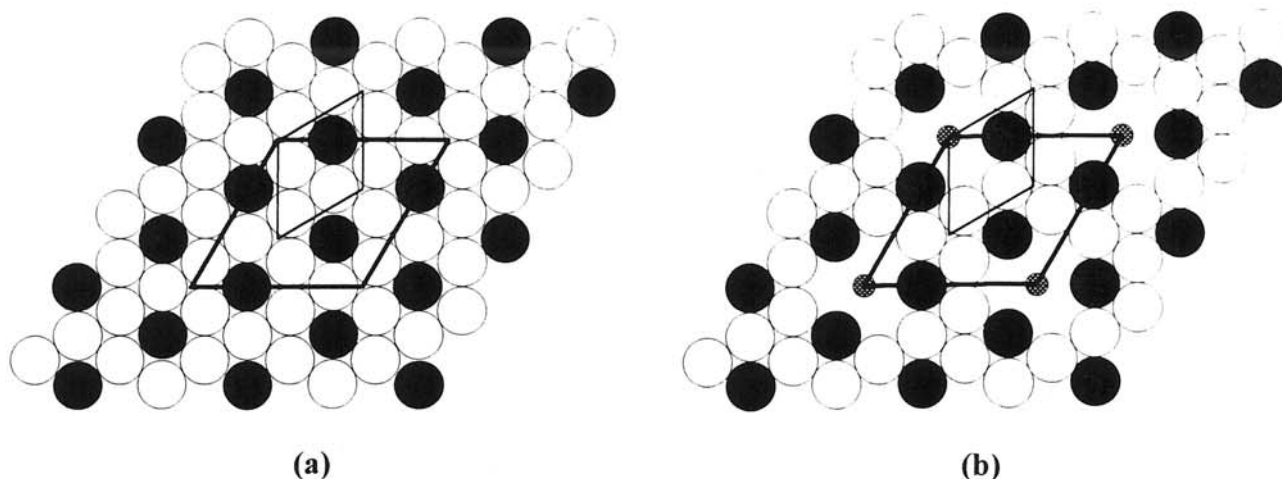
A l'heure actuelle, nos premiers essais de cristallisation n'ont pas abouti. Cependant, nous pensons que la structure de $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ α est étroitement liée à celle de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$, compte tenu des analogies que nous avons notées.

I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	I/I_0	h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$
3	1 0 1	7,65	7,63	2	6 2 2	2,128	2,128
2	1 1 1	6,52	6,52	15	0 0 4	2,112	2,112
8	2 0 1	6,12	6,12		1 5 3		2,112
1	2 1 1	5,27	5,26	1	3 7 0	1,997	1,999
2	2 2 0	5,13	5,13		5 5 1		1,995
1	0 0 2	4,22	4,22	1	3 0 4	1,990	1,990
1	4 0 1	3,93	3,93	14	2 2 4	1,981	1,981
6	2 0 2	3,82	3,82	1	6 4 1	1,953	1,953
1	4 2 0	3,36	3,36	1	8 2 0	1,939	1,939
100	2 2 2	3,260	3,261	1	3 5 3	1,884	1,885
1	2 4 1	3,122	3,121	1	1 4 4	1,855	1,855
3	4 0 2	3,060	3,061	1	4 6 2	1,836	1,836
70	6 0 0	2,961	2,961	28	2 8 2	1,762	1,762
1	2 0 3	2,684	2,685	1	2 9 0	1,748	1,750
1	3 3 2	2,661	2,658	1	8 0 3	1,744	1,744
2	2 4 2	2,627	2,629	1	10 0 1	1,738	1,739
1	2 1 3	2,601	2,598	17	6 0 4	1,720	1,720
3	4 4 0	2,565	2,565	19	6 6 0	1,710	1,710
1	3 1 3	2,444	2,445	1	1 1 5	1,668	1,668
1	6 0 2	2,425	2,425	2	2 0 5	1,660	1,660
3	0 4 3	2,378	2,379		8 3 2		1,659
3	6 2 1	2,366	2,366	1	10 0 2	1,638	1,638
1	3 2 3	2,317	2,317	9	4 4 4	1,631	1,631
1	5 4 0	2,278	2,276	1	10 2 1	1,568	1,568
57	4 4 2	2,192	2,192	1	2 3 5	1,561	1,561
4	4 2 3	2,157	2,158	1	7 4 3	1,543	1,542

Tableau V.7 - Indexation du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ α .

3) Discussion : la série $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$

Comme nous l'avons montré précédemment, la structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ peut être décrite schématiquement à partir de l'empilement hexagonal de couches mixtes $[\text{Sr}_3\text{O}_9]$ et $[\text{Sr}_3\text{O}_6]$. Ces dernières résultent des premières en supprimant trois atomes d'oxygène équivalents par rapport à l'axe ternaire (figure V.8). Si, maintenant, la position sur l'axe ternaire est occupée par des atomes qui, comme nous le verrons plus loin, peuvent être de tailles très différentes (alcalin, alcalino-terreux ou élément de transition), la composition de la couche s'écrit sous une forme plus générale $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$. L'élément A' occupe le centre d'un prisme trigonal, puisque l'empilement des couches est de type hexagonal. La structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ constitue un cas particulier, dans lequel le site A' est inoccupé.



Figures V.8 - Comparaison des couches $[\text{A}_3\text{O}_9]$ et $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$.

Le mécanisme de substitution d'un atome A' à trois atomes d'oxygène implique que la composition de la couche de base soit le triple par rapport à la couche élémentaire $[\text{AO}_3]$. Il en résulte que tous les membres de la série sont caractérisés par un paramètre "a" voisin de 9,6 à 10 Å, c'est à dire $a_p\sqrt{3}$, avec $a_p = 5,6$ à $5,8$ Å (a_p est le paramètre a de la maille hexagonale des polytypes hexagonaux).

La structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ correspond à la séquence $[\text{A}_3\text{O}_9] + 3 [\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$, avec le site A' vacant. Elle correspond au membre $n = 3$ de la famille structurale $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ où n représente le nombre de couches successives de composition $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ de l'empilement considéré. Pour $n = 0$, il correspond la formulation $3 \times (\text{ABO}_3)$, c'est à dire le polytype 2H des

perovskites hexagonales. Dans ce cas, il n'y a pas de couches de type $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ et donc les chaînes sont uniquement formées d'octaèdres à faces communes, comme dans le polytype 2H.

La suppression d'atomes d'oxygène au sein des couches $[\text{A}_3\text{O}_9]$ de façon à créer les couches $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ implique que le nombre de sites octaédriques disponibles pour les atomes B varie selon la composition des couches adjacentes :

- pour deux couches successives de composition $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$, il y a une seule possibilité de site octaédrique,
- entre deux couches $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ et $[\text{A}_3\text{O}_9]$, deux sites octaédriques sont disponibles
- et évidemment, entre deux couches successives $[\text{A}_3\text{O}_9]$, il y a trois sites octaédriques (comme pour les perovskites).

Il en résulte que le nombre de sites octaédriques (atome B) est $n+3$ par formule unitaire. Les seuls exemples connus que nous ayons identifiés dans la littérature sont les membres $n = 1$, $n = 3$ et $n = \infty$.

Les phases $\text{A}_3\text{A}'\text{MO}_6$ (membre $n = \infty$)

Les couches ont toutes la même composition $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$. L'empilement hexagonal de ces couches entraîne la formation de chaînes parallèles à l'axe c dans lesquelles le prisme trigonal (site A') est alterné avec un octaèdre $[\text{BO}_6]$. Le prototype de ces phases est le composé Sr_4PtO_6 (Randall *et al.*, 1959 b), dans lequel le strontium occupe simultanément le site prismatique et les positions interchaînes (figure V.9). La symétrie de la maille est rhomboédrique (groupe $\text{R}\bar{3}\text{c}$; tableau V.8). Le premier exemple de ce type structural est en fait le chlorure double K_4CdCl_6 (tableau V.8). Il est à noter également que toute une famille d'amidométallates $\text{A}_3\text{B}(\text{NH}_2)_6$ avec $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$ et $\text{B} = \text{Y}, \text{Yb}$ et Eu cristallise dans ce type structural, mais dans lequel le site A' est inoccupé (tableau V.8).

Dans le cas des phases contenant du cuivre comme $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$, l'effet Jahn-Teller de Cu^{2+} (ion d^9) entraîne une déformation monoclinique de la maille (Wilkinson, 1991 ; Hodeau, 1992). L'atome de cuivre est déplacé du centre du prisme trigonal vers l'une des faces. Il en résulte un environnement quasi plan-carré, caractéristique pour l'ion Cu^{2+} (figure V.10). La matrice de passage entre les mailles monoclinique (C2/c) et rhomboédrique est :

$$P_{m \rightarrow r} = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & \bar{1} \\ \bar{1}/2 & 1/2 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

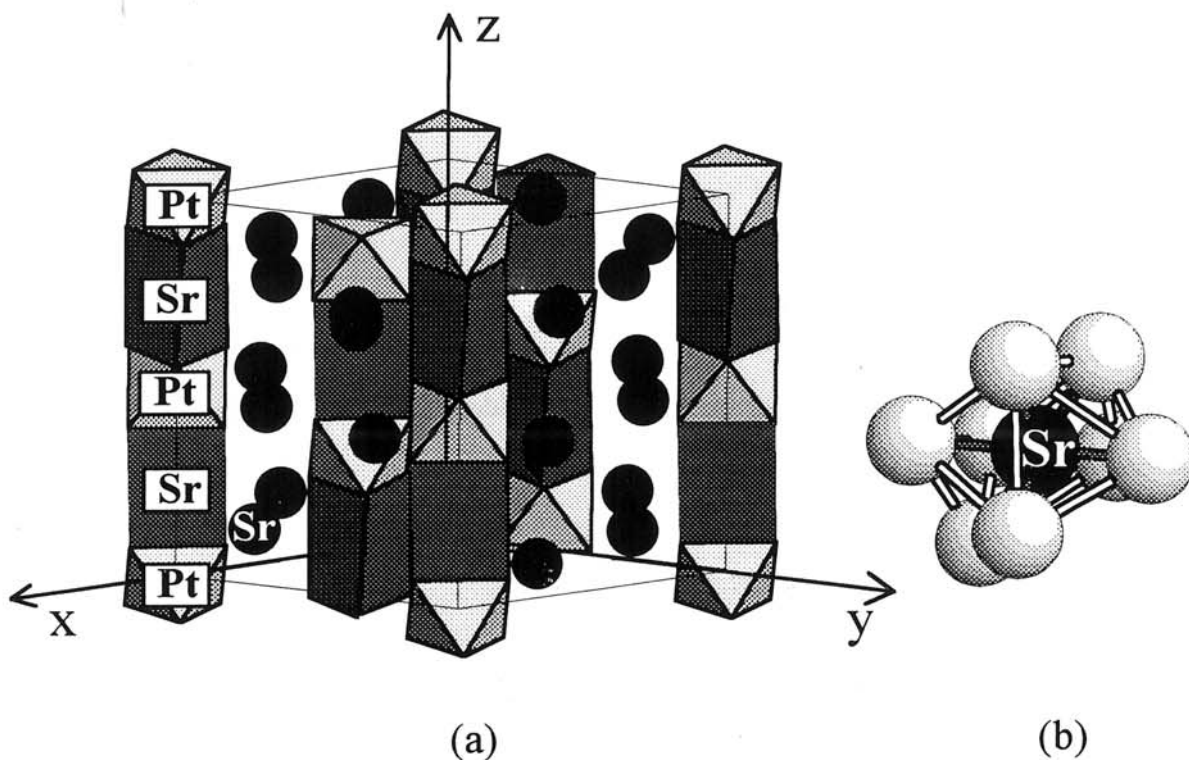


Figure V.9 - (a) Structure de Sr_4PtO_6 et
(b) environnement oxygéné du strontium.

Composé	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Référence
Sr_4PtO_6	Sr	9,74	11,90	$R\bar{3}c$	Randall <i>et al.</i> , 1959 b.
$\text{Sr}_3\text{ZnPtO}_6$	Zn	9,6192	11,2174	$R\bar{3}c$	Lampe-Önnerud <i>et al.</i> , 1996.
$\text{Sr}_3\text{NiPtO}_6$	Ni	9,5832	11,1964	$R\bar{3}c$	Nguyen <i>et al.</i> , 1994.
$\text{Sr}_3\text{NaBiO}_6$	Na	10,010	11,446	$R\bar{3}c$	Carlson <i>et al.</i> , 1992.
K_4CdCl_6	K	12,06	14,77	$R\bar{3}c$	Bergerhoff <i>et al.</i> , 1956.
$\text{K}_3\text{Y}(\text{NH}_2)_6$	□	11,62	13,347	R32	Jacobs <i>et al.</i> , 1982.

Tableau V.8 - Quelques exemples de composés ayant une structure de type Sr_4PtO_6 .

La structure de $\text{Ca}_{3,5}\text{Cu}_{0,5}\text{PtO}_6$ (Tomaszewska *et al.*, 1992) constitue un cas intermédiaire entre les types structuraux Sr_4PtO_6 et $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$. Un ordre cristalllographique supplémentaire 1:1 s'établit entre sites prismatiques occupés par le calcium et plans carrés occupés par le cuivre. Il en résulte également une déformation monoclinique, mais avec le groupe spatial moins symétrique $C2/m$. La formulation détaillée peut alors s'écrire $\text{Ca}_3(\text{Ca}_{0,5}\text{Cu}_{0,5})\text{PtO}_6$. Des travaux sont actuellement en cours à l'Institut sur une nouvelle série de phases homologues à base de ruthénium qui appartient également à ce type structural.

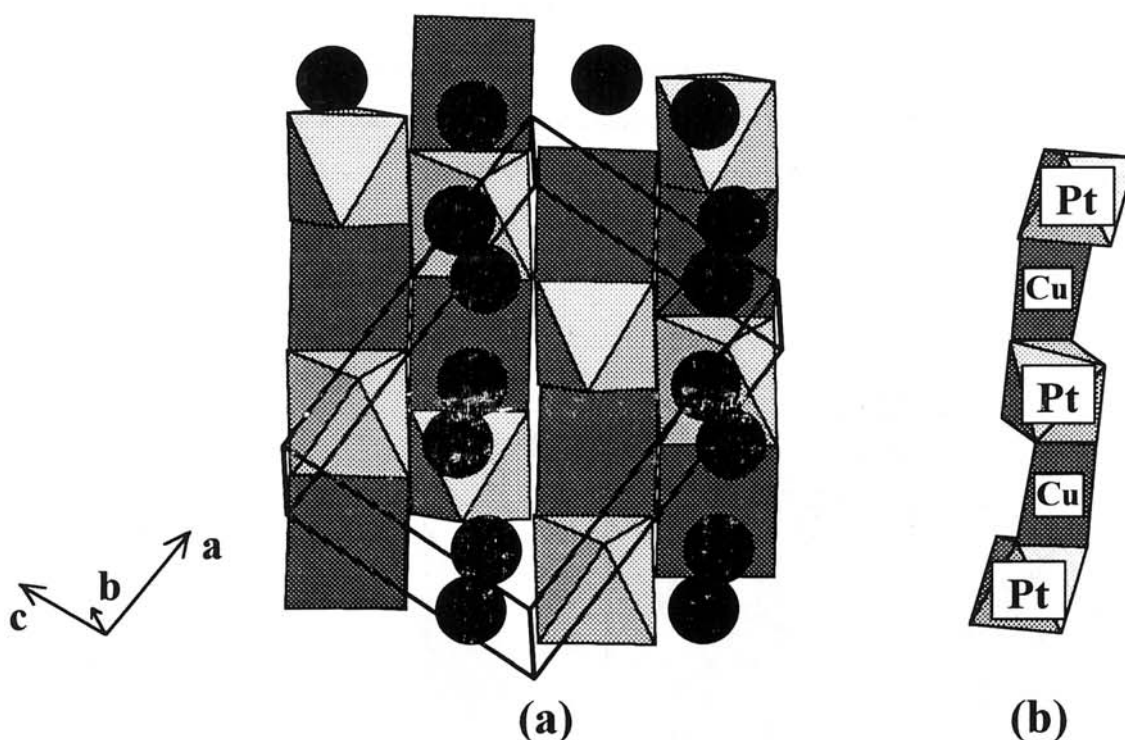


Figure V.10 - (a) Structure de $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ et (b) succession des octaèdres et des plans carrés dans la chaîne (CuPtO_6) .

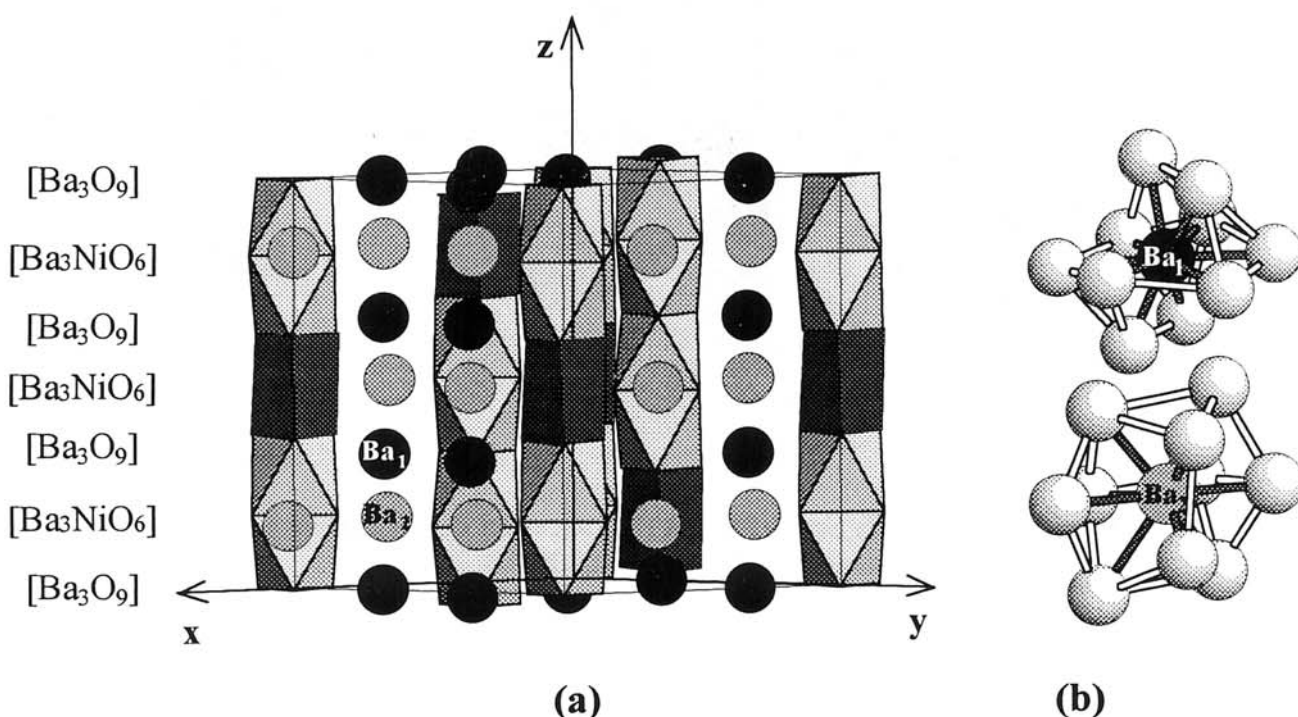
$\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$, $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$: membre $n = 1$ de la série $A_{3n+3}A'_nB_{3+n}O_{9+6n}$

La structure de $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ (Campa *et al.*, 1994) et celle plus récente de $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ (Harrison, 1995 ; tableau V.9) sont les seuls exemples connus du membre $n = 1$ de la série. La symétrie de la maille est rhomboédrique (tableau V.9). L'empilement des couches est alterné selon la séquence $1 [\text{A}_3\text{O}_9] + 1 [\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$. Il en résulte la formation de tétramères d'octaèdres à faces communes séparés par des prismes trigonaux. Ces deux types de sites sont occupés, soit par du nickel, soit par du cobalt (figure V.11).

Composé	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Référence
$\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$	Ni	9,889	12,867	R32	Campa <i>et al.</i> , 1994.
$\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$	Co	9,504	12,397	R32	Harrison <i>et al.</i> , 1995.

Tableau V.9 - Composés ayant une structure de type $\text{A}_6\text{A}'\text{M}_4\text{O}_{15}$.

L'environnement des atomes A (Ba, Sr) est de deux types selon qu'ils appartiennent soit à une couche $[\text{A}_3\text{O}_9]$ (site Ba_1 sur la figure V.11 b), soit à une couche $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$ (site Ba_2 sur la figure V.11 b). L'environnement de Ba_1 correspond à celui du strontium Sr_{1a} (figure V.4) dans $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Celui de Ba_2 se déduit de l'anticuboctaèdre des perovskites en supprimant deux atomes d'oxygène adjacents de l'hexagone médian (figure V.11 b).

Figure V.11 - (a) Structure de $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ et (b) environnements du baryum dans cette phase.

La détermination de la structure de $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ permet d'élucider le problème de la variété dite de basse température de $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$, qui a fait l'objet de nombreux travaux (Takeda *et al.*, 1972 a, b et 1986 ; Grenier *et al.*, 1979 et 1986 ; Rodriguez *et al.*, 1986 et 1987 ; Battle, 1987 a, b et 1988 ; Bezdzicka *et al.*, 1993). En fait, cette variété n'est qu'un mélange de

$\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ et de CoO ou de Co_3O_4 (selon le mode opératoire) et non une phase SrCoO_{3-y} ($y \approx 0,5$) de type 2H. Compte tenu de la structure, on peut penser que le cobalt présente deux degrés d'oxydation : le cobalt tétravalent occuperait les sites octaédriques et le cobalt divalent le site prismatique. Cette répartition électronique, en accord avec les positions atomiques demande à être confirmée. Cependant, on peut noter que pour le composé $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$, les mesures magnétiques semblent vérifier cette hypothèse (Campa *et al.*, 1994 ; Darriet *et al.*, 1995).

Les phases $A_3A'M_2O_9$: membre $n = 3$ de la série $A_{3n+3}A'_nB_{3+n}O_{9+6n}$

Le membre $n = 3$ de la série $A_{3n+3}A'_nB_{3+n}O_{9+6n}$ correspond à la succession d'une couche $[\text{A}_3\text{O}_9]$ et de trois couches $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$, comme nous l'avons observé pour $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Cette séquence relative à un empilement hexagonal implique la formation de dimères d'octaèdres à face commune séparés par des prismes trigonaux pouvant être occupés soit par des cations de taille très différente comme le nickel, le chrome ou le sodium, soit inoccupés comme pour la phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ (tableau V.10).

Les travaux dans ce domaine sont relativement récents et certains nous laissent dubitatif. En particulier, les composés $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$ et $\text{Sr}_4\text{Ni}_{2,5}\text{O}_9$ ont des paramètres de maille très proches. Formellement, pour $\text{Sr}_4\text{Ni}_{2,5}\text{O}_9$, le nickel occupant à 50 % le site prismatique serait du nickel tétravalent, ce qui semble surprenant compte tenu de sa taille. La deuxième remarque que suggère le tableau V.10 est l'analogie des paramètres cristallins des phases $\text{Sr}_4\text{KRu}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_4\text{NaRu}_2\text{O}_9$ et $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Les travaux relatifs aux deux premières phases, ont seulement été publiés dans le cadre d'un mémoire de thèse à l'Université de Kiel (Tomaszewska, 1993). Les cristaux ont été obtenus en utilisant respectivement Na_2O_2 et KO_2 comme flux. La structure cristalline a été uniquement résolue dans le cas du sodium. Le facteur d'agitation thermique du sodium est anormalement élevé ($B_{\text{Na}1} = 7,46 \text{ \AA}^2$), ce qui nous laisse à penser que cette position est inoccupée. De plus, une des distances Na-O est relativement courte : $2,121 \text{ \AA}$. Nous pensons que le cristal étudié correspond à $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Il est par ailleurs très étonnant que la substitution du potassium au sodium n'entraîne que de très faibles variations des paramètres cristallins si l'on tient compte des différences de taille entre le sodium et le potassium ($r_{\text{Na}^+} = 1,02 \text{ \AA}$; $r_{\text{K}^+} = 1,38 \text{ \AA}$ pour CN = 6 ; tableau V.10). La différence de groupe spatial (passage de $\text{P}321$ à $\text{P}\bar{6}2\text{c}$) résulte du fait que le cristal que nous avons étudié correspond à deux espèces cristallines, chacune ayant comme groupe spatial $\text{P}321$. Il en résulte un pseudo-miroir

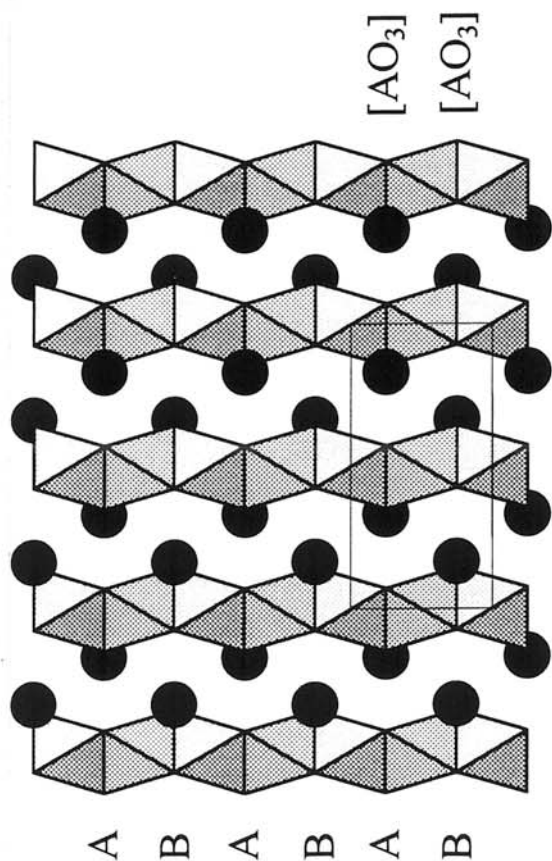
Composé	A'	a (Å)	c (Å)	Groupe d'espace	Référence
$\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$	\square	9,642	8,104	$\bar{\text{P}}62\text{c}$	Ce travail.
$\text{Sr}_4\text{KRu}_2\text{O}_9$	K	9,65	8,14	P321	Tomaszewska, 1993.
$\text{Sr}_4\text{NaRu}_2\text{O}_9$	Na	9,66	8,12	P321	Tomaszewska, 1993.
$\text{Sr}_4\text{Cr}_3\text{O}_9$	Cr	9,618	7,874	P3	Cuno <i>et al.</i> , 1989.
$\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$	Ni	9,477	7,826	P321	Abraham <i>et al.</i> , 1994.
$\text{Sr}_4\text{Ni}_{2,5}\text{O}_9$	$\text{Ni}_{0,5}$	9,474	7,802	P321	Strunk <i>et al.</i> , 1994 a.
$\text{Sr}_4\text{Na}_{0,5}\text{Ni}_{2,5}\text{O}_{7,67}$	$\text{Na}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$	9,429	7,896	P321	Strunk <i>et al.</i> , 1994 b.
$\text{Ba}_4\text{NaCu}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}\text{O}_8$	Na	10,064	8,381	P321	Tams <i>et al.</i> , 1994.

Tableau V.10 - Phases de type $\text{A}_4\text{A}'\text{M}_2\text{O}_9$.

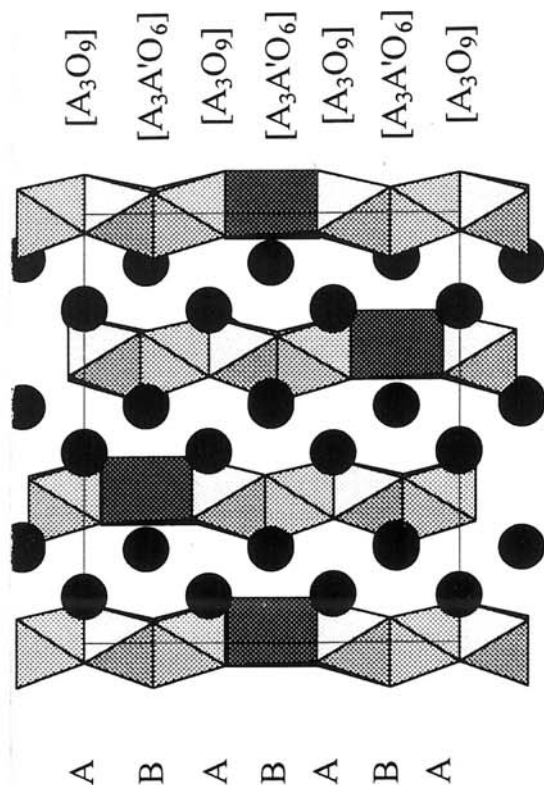
perpendiculaire à l'axe c et donc le pseudo-groupe $\bar{\text{P}}62\text{c}$). Le groupe spatial P321 est de plus un sous-groupe de $\bar{\text{P}}62\text{c}$. On peut noter, comme le montre le tableau V.10, que certains composés peuvent être non stoechiométriques en oxygène.

4) Conclusion

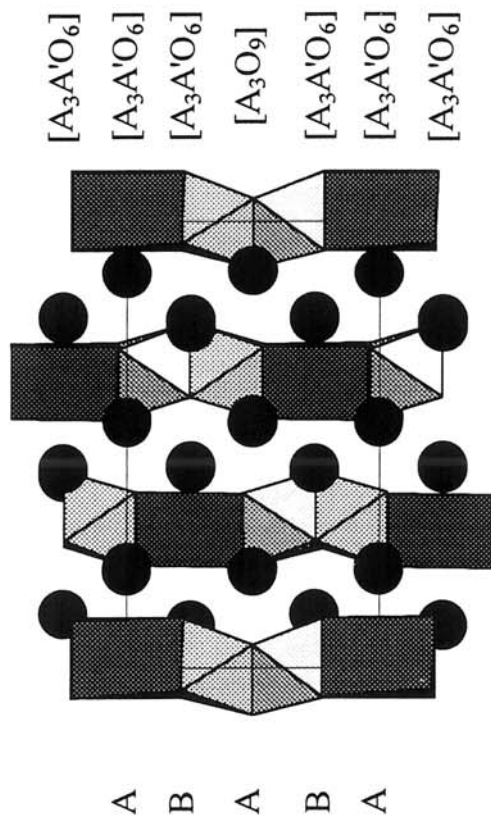
On peut maintenant imaginer une famille de phases de formule générale $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ pour lesquelles les structures dérivent schématiquement de l'empilement hexagonal de couches mixtes $[\text{A}_3\text{O}_9]$ et $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$. L'une des caractéristiques structurales communes à tous les membres de la série est que le paramètre a de la maille (hexagonale, trigonale ou rhomboédrique) est proche de $a_p \cdot \sqrt{3}$, c'est à dire 9,6 à 10 Å. Le paramètre c est directement relié à la séquence d'empilement des couches mixtes (figure V.12). Il est possible d'imaginer toute une série de nouveaux composés qui ne se différencieraient que par le nombre de couches successives $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$. Ce champ d'investigation est récent, mais il n'en constitue pas moins une voie prometteuse pour l'élaboration de nouveaux composés.



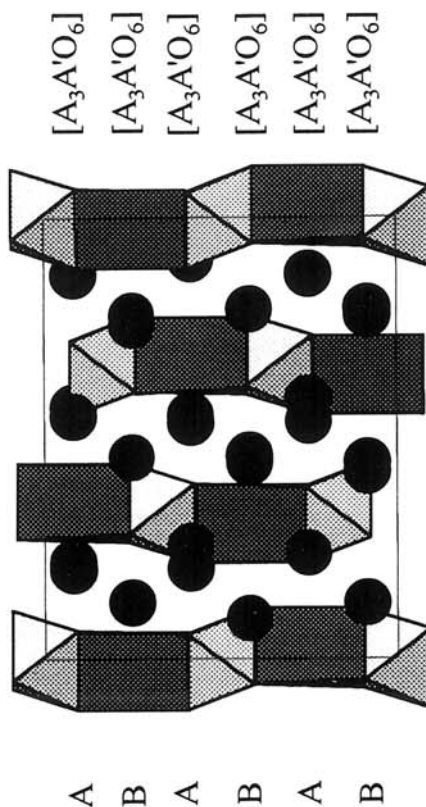
(a) Polytype 2H de la perovskite ($n = 0$).
Exemple : BaNiO₃.



(b) A₆A'M₄O₁₅ ($n = 1$).
Exemple : Ba₆Ni₅O₁₅.



(c) A₄A'M₂O₉ ($n = 3$).
Exemple : Sr₄Ni₃O₉.



(d) A₃A'MO₆ ($n \equiv \infty$).
Exemple : Sr₄PtO₆.

Figures V.12 - Projections des structures des phases de type
A_{3n+3}A'_nB_{3+n}O_{9+6n} suivant la direction [110] (a) et [120] (b, c, d).

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE.

Le système BaBiO₃-BaRuO₃

Les investigations que nous avons entreprises dans le système BaBiO₃-BaRuO₃ nous ont permis de mettre en évidence une solution solide Ba₂(Bi_{2-x}Ru_x)O₆ ($0 \leq x \leq 2/3$), ainsi que deux composés définis Ba₂RuBiO₆ et Ba₃Ru₂BiO₉. Chacune de ces phases a été caractérisée d'un point de vue cristallographique ; leurs mailles présentent systématiquement des distorsions par rapport aux réseaux idéaux des perovskites.

BaRuO₃ est caractérisée par un empilement de type 9R, dans lequel le tiers des couches est cubique. De même, Ba₃Ru₂BiO₉ (6H), Ba₂RuBiO₆ (8H) et la solution solide Ba₂(Bi_{2-x}Ru_x)O₆ présentent respectivement des empilements de couches au 2/3, au 3/4 et totalement cubique. Le système BaBiO₃-BaRuO₃ est donc un exemple typique d'évolution du caractère cubique avec la composition.

L'existence de ruthénium pentavalent dans ces phases a été confirmée tant par des mesures magnétiques que par des considérations cristallographiques. Elle s'explique par un phénomène de transfert de charge, entre le bismuth et le ruthénium :



Les propriétés catalytiques de ces composés pour la réduction de NO ont été étudiées. L'activité a été corrélée avec le taux de ruthénium, mais surtout à l'existence de groupements d'octaèdres à face commune [Ru₂O₉] ou [Ru₃O₁₂].

Le système Ba(Sr)-Ru-O

La suite de nos investigations nous a conduit à mettre en évidence de nouvelles phases dans le système Ba(Sr)-Ru-O et en appréhender la complexité par une description cristallographique originale et synthétique. En effet, les structures de Ba₅Ru₂O₁₀ et de Sr₄Ru₂O₉, qui présentent une symétrie hexagonale, ont pu être décrites par l'empilement compact de couches mixtes, dérivées des couches perovskites [AO₃]. Ainsi, Ba₅Ru₂O₁₀ résulte

respectivement de l'empilement de trois couches $[\text{BaO}_3]$ et d'une couche $[\text{Ba}_2\text{O}]$, et $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ de trois couches $[\text{Sr}_3\text{O}_6]$ et d'une couche $[\text{Sr}_3\text{O}_9]$. Il faut par ailleurs souligner que ces deux structures présentent des groupements $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$, isolés les uns des autres, qui donnent lieu à un comportement magnétique caractéristique.

Une systématique structurale a été établie. Elle permet de rapprocher ces nouvelles structures à celles déjà connues d'halogénures, oxyhalogénures, vanadates ou phosphates. Une filiation structurale a été proposée, en particulier avec différents polytypes de la perovskite (2H, 9R, 8H...). Nous avons par ailleurs établi les relations existant entre la composition des différentes couches et le paramètre "a" d'une part, et entre l'empilement de ces couches et le paramètre "c" d'autre part. Nous avons donc pu en déduire la formule générale des séries auxquelles appartiennent respectivement $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ et $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$. Ainsi, dans l'avenir, de nouveaux composés appartenant à ces mêmes séries pourront être mis en évidence dans les conditions expérimentales appropriées.

La même démarche a été adoptée pour la caractérisation de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$. Sa structure a été résolue par isotypie avec $\text{Ba}_4\text{Ir}_3\text{O}_{10}$. Elle est caractérisée par des groupements $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ (formés par trois octaèdres à faces communes) liés entre eux par quatre de leurs six sommets de façon à former des plans perpendiculaires à b.

La comparaison de nos résultats avec ceux reportés dans la littérature nous a permis de déterminer des filiations structurales. En effet, $\text{Cs}_6\text{Ni}_5\text{F}_{16}$ cristallise dans une structure apparentée à celle de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$, puisqu'elle consiste en groupements $[\text{Ni}_5\text{F}_{18}]$ (pentamères), liés entre eux, de façon à former des couches en zig-zag de composition $[\text{Ni}_5\text{F}_{16}]$. Ainsi, de la même façon que Ruddlesden et Popper avait imaginé la série qui porte leurs noms entre K_2NiF_4 et la perovskite cubique 3C, une série de composés ayant la formule générale $\text{A}_{2n+2}\text{M}_{2n+1}\text{X}_{6n+4}$ peut être envisagée entre K_2NiF_4 et la perovskite hexagonale 2H ($n = 0$: K_2NiF_4 ; $n = 1$: $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ et $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$; $n = 2$: $\text{Cs}_6\text{Ni}_5\text{F}_{16}$... $n = \infty$: CsNiF_3 , 2H).

La structure de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ peut également être décrite par l'empilement hexagonal de couches lacunaires $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$, ces lacunes s'ordonnant au sein de ces couches de façon à créer des rangées vacantes. Cette description a été généralisée à toutes les structures apparentées à $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$. Elle a en particulier permis de comparer les différents comportements des phases T, T' et T* vis-à-vis de l'intercalation d'espèces oxygénées ou fluorées.

L'étude du comportement magnétique de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ a permis de confirmer que le ruthénium était tétravalent.

Enfin, une étude structurale sur monocristal a été effectuée pour la phase substituée partiellement au platine de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$. Sa structure cristalline est isotype de celle de $\text{Ba}_5(\text{Ir,Ru})_3\text{O}_{12}$. Elle est caractérisée par l'existence de groupements $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ (trois octaèdres à faces communes), isolés les uns des autres par les atomes de baryum. L'existence d'un ordre $\text{Ru}^{\text{V}}\text{-Ru}^{\text{IV}}\text{-Ru}^{\text{V}}$ au sein du trimère a pu être confirmée, par un calcul de lien de valence d'une part, et par des mesures magnétiques d'autre part. Le comportement magnétique a effectivement été modélisé sur la base d'interactions intracusters et interclusters en considérant un Hamiltonien de type Heisenberg.

Une analyse globale du système Ba-Ru-O montre que si la structure de BaRuO_3 est constituée de groupements $[\text{Ru}_3\text{O}_{12}]$ liés tridimensionnellement, ces derniers forment des plans dans $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ alors qu'ils sont isolés les uns des autres dans $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$. Enfin, la structure de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ est caractérisée par des dimères $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$, eux-mêmes isolés. On peut donc en déduire que l'augmentation du taux de baryum s'accompagne d'une diminution de la dimensionalité de ces structures. Cette remarque devrait d'ailleurs être confirmée par la résolution de la structure de $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_y$.

Enfin, les modélisations structurales présentées dans ce mémoire permettent de mieux appréhender certaines propriétés physiques (magnétisme, propriétés électrochimiques...). Ces descriptions, par leur caractère prédictif, ouvrent le champ à la synthèse de nouvelles phases... Le défi pour le chimiste du solide consiste à trouver dans quelles conditions expérimentales celles-ci se forment.

ANNEXE

Echanges magnétiques au sein des entités $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$

Le comportement magnétique des phases $\text{Ba}_2\text{RuBiO}_6$ et $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$ confirme sans ambiguïté l'occupation des octaèdres à faces communes par le ruthénium V. L'absence d'ordre magnétique à basse température indique que les interactions entre dimères sont très faibles ; elles seront désormais négligées. Les propriétés magnétiques de ces phases ont été étudiées en considérant un ensemble de dimères isolés les uns des autres.

L'éclatement du champ cristallin est très important dans le cas des éléments de transition de la deuxième et de la troisième série. En site octaédrique, les orbitales t_{2g} des ions Ru^{V} sont donc à demi-remplies (t_{2g}^3) et les orbitales e_g , vides avec une énergie beaucoup plus élevée. Le couplage spin-orbite n'intervient alors que secondairement. Par conséquent, l'interaction d'échange est évaluée à partir d'un Hamiltonien de type Heisenberg :

$$H_{\text{éch}} = - 2 J S_1 S_2.$$

dans lequel S_i représente le spin associé à l'atome i . Les valeurs propres de cet opérateur varient de $+3/2$ à $-3/2$ par pas entier.

Si on pose $S = S_1 + S_2$, alors $S^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2S_1S_2$

et donc : $H_{\text{éch}} = (S^2 - S_1^2 - S_2^2).$

Sachant que la valeur propre de S^2 est $S(S+1)$,

L'expression de l'énergie peut se mettre sous la forme : $E = -J [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$

avec $S_1 = S_2 = 3/2$.

Celle-ci est définie à une constante près, on peut donc écrire : $E = -J S(S+1)$.

Si le couplage est antiferromagnétique (figure A), l'état fondamental est singulet et le système est non magnétique à 0 K. La variation de la susceptibilité χ en fonction de la température est calculée à partir du diagramme énergétique en utilisant l'expression de Van Vleck :

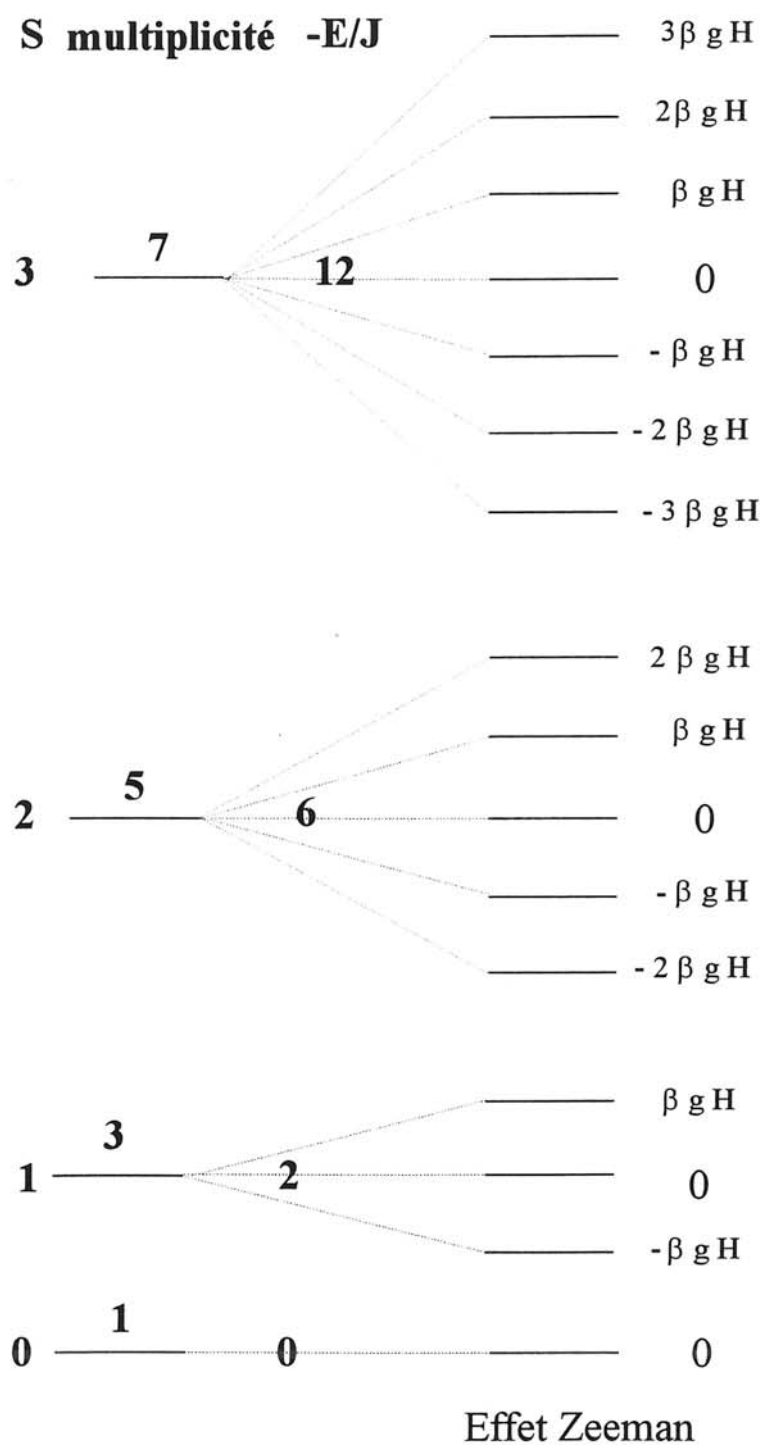


Figure A - Energies et multiplicités des états de spin d'un groupement binucléaire ($S_1 = S_2 = 3/2$) et leur levée de dégénérescence par l'effet Zeeman.

$$\chi_M = N \frac{\sum_n \left\{ \frac{E_n^{(1)^2}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right\} \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)}$$

dans laquelle :

- N est le nombre d'ions magnétiques présents dans une mole de matière
- k la constante de Boltzmann
- et $E_n^{(i)}$ les coefficients du développement de Taylor de l'énergie E_n perturbée par un champ H :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 \dots$$

Pour des raisons de symétrie, les coefficients $E_n^{(2)}$ sont nuls.

Les coefficients $E_n^{(1)}$ valent $\sum_{m_s} m_s g_0 \beta$.

$$\chi_M = \frac{Ng_0^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{\sum_n \sum_{m_s} m_s^2 \exp(-E_n^{(0)} / kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / kT)}$$

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

$$\chi_M = \frac{Ng_0^2\beta^2}{kT} \cdot \frac{14 + 5\exp(6x) + \exp(10x)}{7 + 5\exp(6x) + 3\exp(10x) + \exp(12x)}$$

avec $x = -J/kT$.

REFERENCES

REFERENCES

- F. ABRAHAM, J. TREHOUX, D. THOMAS, *Mat Res Bull*, **12**, 43, 1977.
- F. ABRAHAM, S. MINAUD et C. RENARD, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1763, 1994.
- F. AVERDUNK et R. HOPPE, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **562**, 115, 1988.
- D. BABEL, 2nd European Symposium on Fluorine Chemistry, Göttingen, Août 1968.
- D. BABEL, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **369**, 117, 1969.
- H. BADER et S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **466**, 97, 1980.
- P.D. BATTLE, J.B. GOODENOUGH et R. PRICE, *J. Solid State Chem.*, **46**, 234, 1983.
- P.D. BATTLE et T.C. GIBB, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 667, 1987.
- P.D. BATTLE, T.C. GIBB et A.T. STEEL, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2359, 1987.
- P.D. BATTLE, T.C. GIBB et A.T. STEEL, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 83, 1988.
- P.D. BATTLE et C.W. JONES, *J. Solid State Chem.*, **78**, 108, 1989.
- P.D. BATTLE, S.H. KIM et A.V. POWELL, *J. Solid State Chem.*, **101**, 161, 1992.
- P.D. BATTLE, S.W. CARR, F.A. COPPLESTONE et R.S. MELLEN, *J. Mater. Chem.*, **4**, 421, 1994.
- G. BERGERHOFF et O. SCHMITZ-DUMONT, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **284**, 10, 1956.
- P. BEZDICKA, A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, J. PANNETIER et M. ANNE, *Solid State Commun.*, **62**, 231, 1993.
- H. BLATTERN, H. GRÄNICHER, W. KÄNZIG et W. MERZ, *Helv. Phys. Acta*, **21**, 341, 1948.
- N.E. BRESE et M. O'KEEFE, *Acta Cryst.*, **B47**, 192, 1991.
- R.D. BURBANK et H.T. EVANS, *Acta Cryst.*, **1**, 330, 1948.
- C. CALVO, H.N. NG et B.L. CHAMBERLAND, *Inorg. Chem.*, **17**, 699, 1978.
- A. CALLAGHAN, C.W. MOELLER et R. WARD, *Inorg. Chem.*, **4**, 1572, 1966.
- J.A. CAMPA, E. GUTIERREZ-PUEBLA, M.A. MONGE, I. RASINES et C. RUIZ-VALERO, *J. Solid State Chem.*, **108**, 230, 1994.
- V.A. CARLSON et A.L. STACY, *J. Solid State Chem.*, **96**, 332, 1992.

- R.J. CAVA, B. BATLOGG, J.J. KRAJEWSKI, R. FARROW, L.W. RUPP Jr., A.E. WHITE, K. SHORT, W.F. PECK et T. KOMETANI, *Nature*, **332**, 814, 1988.
- R.J. CAVA, B. BATLOGG, K. KIYONO, H. TAKAGI, J.J. KRAJEWSKI, W.F. PECK Jr., L.W. RUPP Jr. et C.H. CHEN, *Phys. Rev.*, **B 49**, 890, 1994.
- R.J. CAVA, H.W. ZANDBERGEN, J.J. KRAJEWSKI, W.F. PECK Jr., B. BATLOGG, S. CARTER, R.M. FLEMING, O. ZHOU et L.W. RUPP Jr., *J. Solid State Chem.*, **116**, 141, 1995.
- C. CHAILLOUT, S.W. BEONG, Z. FISK, S. LEHMANN, M. MAREZIO, B. MOROSIN et J.E. SHIRBER, *Physica*, **C 158**, 183, 1989.
- B.L. CHAMBERLAND, A.W. SLEIGHT et J.F. WEILHER, *J. Solid State Chem.*, **1**, 506, 1970.
- B.L. CHAMBERLAND et P.S. DANIELSON, *J. Solid State Chem.*, **3**, 243, 1971.
- B.L. CHAMBERLAND, A.W. SLEIGHT et J.F. WEILHER, *J. Solid State Chem.*, **1**, 506, 1990.
- S.W. CHEONG, E. TARAYAMA-MUROMACHI, A. FUJUMORI, T. KAMIYAMA, H. ASANO, J. AKIMITSU et H. SAWA, *Physica*, **C 158**, 440, 1989.
- J.H. CHOY, S.T. HONG, J.H. PARK et D.K. KIM, *Japan J. Appl. Phys.*, **32**, 4628, 1993.
- J.H. CHOY, S.T. HONG, J.H. PARK et W.S. BROWER, *J. Solid State Chem.*, **8**, 1, 1973.
- A.A. COLVILLE et S. GELLER, *Acta Cryst.*, **B27**, 2311, 1971.
- J.C. COUSSEINS, *Rev. Chim. Miner.*, **1**, 573, 1964.
- D.E. COX et A.W. SLEIGHT, *Solid State Comm.*, **19**, 969, 1976.
- D.E. COX et A.W. SLEIGHT, *Acta Cryst.*, **B35**, 1, 1979.
- E. CUNO et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **572**, 89, 1989.
- J.M. DANCE, J. DARRIET, A. TRESSAUD et P. HAGENMULLER, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **508**, 93, 1984.
- J. DARRIET, M. DRILLON, G. VILLENEUVE et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **19**, 213, 1976.
- J. DARRIET et M.A. SUBRAMANIAN, *J. Mater. Chem.*, **5**, 543, 1995.
- A. DEMOURGUES, F. WEILL, J.C. GRENIER, A. WATTIAUX et M. POUCHARD, *Physica*, **C 192**, 425, 1992.
- A. DEMOURGUES, F. WEILL, B. DARRIET, A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, P. GRAVEREAU et M. POUCHARD, *J. Solid State Chem.*, **106**, 317, 1993.

- A. DEMOURGUES, C. DUSSARRAT, R. BONTCHEV, B. DARRIET, F. WEILL et J. DARRIET, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev.*, **B 97**, 82, 1995.
- P.C. DONOHUE, L. KATZ et R. WARD, *Inorg. Chem.*, **4**, 306, 1965.
- P.C. DONOHUE et E.L. Mc CANN, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 519, 1977.
- A. DURIF, *Acta Cryst.*, **12**, 420 1959.
- C. DUSSARRAT, F. GRASSET et J. DARRIET, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 557, 1995.
- R. FISCHER et E. TILLMANN, *Z. Kristallogr.*, **157**, 69, 1981.
- M.I. GADZHIEV et I.S. SHAPLYGIN, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **29**, 1230, 1984.
- P.K. GALLAGHER, D.W. JOHNSON Jr., E.M. VOGEL, G.K. WERTHEIM et F.J. SCHNETTLER, *J. Solid State Chem.*, **21**, 277, 1977.
- B.M. GATEHOUSE et M.C. NESBIT, *J. Solid State Chem.*, **31**, 53, 1980.
- A.P. GINSBERG and M.E. LINES, *Inorg. Chem.*, **11**, 2289, 1972.
- A.M. GLAZER, *Acta Cryst.*, **B28**, 3384, 1972.
- R. GREATREX, N.N. GREENWOOD, M. LAL et I. FERNANDEZ, *J. Solid State Chem.*, **30**, 137, 1979.
- J.C. GRENIER, S. GHODBANE et G. DEMAIZEAU, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 831, 1979.
- P.S. HARADEM, B.L. CHAMBERLAND et L. KATZ, *J. Solid State Chem.*, **34**, 59, 1980.
- W.T.A. HARRISON, S.L. HEGWOOD et A.J. JACOBSON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1953, 1995.
- B.G. HYDE et S. ANDERSSON, *"Inorganic Crystal Structures"*, Wiley Interscience Publication, p.39, 1988.
- J.L. HODEAU, H.Y. TU, P. BORDET, T. FOURNIER, P. STROBEL, M. MAREZIO, G.V. CHANDRASHEKHAR, *Acta Cryst.*, **B 48**, 1, 1992.
- H. JACOBS et J. KOCKELKORN, *J. Less Common Metals*, **85**, 97, 1982.
- A.J. JACOBSON, *J. Solid State Chem.*, **35**, 334, 1980.
- A.C.W.P. JAMES, S.M. ZAHURAK et D.W. MURPHY, *Nature*, **338**, 240, 1989.
- C.W. JONES, P.D. BATTLE, P. LIGHTFOOT et W.T.A. HARRISON, *Acta Cryst.*, **C 45**, 365, 1989.

- J.D. JORGENSEN, B. DABROWSKI, S. PEI, D.G. HINKS, L. SODERHOLM, B. MOROSIN, J. E. SHIRBER, E.L. VENTURINI et D.S. GINLEY, *Phys. Rev.*, **B 38**, 11337, 1988.
- J.D. JORGENSEN, B. DABROWSKI, S. PEI, D.R. RICHARDS et D.G. HINKS, *Phys. Rev.*, **B 40**, 2187, 1989.
- J.A. KAFALAS et J.M. LONGO, *J. Solid State Chem.*, **4**, 55, 1972.
- S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg Allg Chem.*, **461**, 146, 1980.
- S. KEMMLER-SACK et U. TREIBER, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **478**, 198, 1981.
- D. KISSEL et R. HOPPE, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **561**, 12, 1988.
- L.M. KOVBA et M.V. PAROMOVA, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.*, **2**, 621, 1970.
- J. KRUGER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Rev. Chim. Miner*, **20**, 456, 1983.
- J. KRUGER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg Chem.*, **512**, 59, 1984.
- C. LAMPE-ONNERUD et H.C. zur LOYE, *Inorg. Chem.*, **35**, 2155, 1996.
- C. LANG et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Monatsch. Chem.*, **120**, 705, 1989.
- C. LANG et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **580**, 71, 1990.
- M. LEBLANC, G. FERREY et R. de PAPE, *J. Solid State Chem.*, **33**, 317, 1980.
- G. LIU et J.E. GREEDAN, *J. Solid State Chem.*, **274**, 110, 1994.
- J.M. LONGO et J.A. KAFALAS, *Mat. Res. Bull.*, **3**, 687, 1968.
- J.M. LONGO, A.J. KAFALAS et R.J. ARNOTT, *J. Solid State Chem.*, **3**, 174, 1971.
- J.M. LONGO et L.R. CLAVENNA, *Ann. NY Acad Sci*, **272**, 45, 1976.
- Y. MAENO, F. LICHTENBERG, T. WILLIAMS, J. KARPINSKI et J.G. BERDNORZ, *Japan J. Appl. Phys.*, **28**, L 926, 1989.
- Y. MAENO, H. HASHIMOTO, K. YOSHIDA, S. NISHIZAKI, T. FUJITA, J.G. BERDNORZ et F. LICHTENDERG, *Nature*, **372**, 532, 1994.
- G.M. MEYER, R.J. NELMES et H. HUTTON, *Ferroelectrics*, **21**, 461, 1978.
- A. MEHTA et J. HEANEY, *Phys. Rev.*, **B 49**, 563, 1994.
- B. MOSSNER et S. KEMMLER-SACK, *J. Less Common Metals*, **114**, 333, 1985.
- M. MOSSNER et S. KEMMLER-SACK, *J. Less Common Metals*, **105**, 165, 1985.

- M. MOSSNER et S. KEMMLER-SACK, *J. Less Common Metals*, **120**, 203, 1986 a.
- M. MOSSNER et S. KEMMLER-SACK, *J. Less Common Metals*, **120**, 267, 1986 b.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et W. WOLLSCHLÄGER, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **414**, 76, 1975.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et M. SCHEIKOWSKI, *Z. Anorg Allg Chem.*, **591**, 181, 1990 a.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et M. NEUBACHER, *Z. Anorg Allg Chem.*, **586**, 87, 1990 b.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et M. ABED, *Z. Anorg Allg Chem.*, **591**, 174, 1990 c.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et J. WILKENS, *Z. Anorg Allg Chem.*, **591**, 161, 1990 d.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et O. SCHRANDT, *J. Alloys Comp.*, **191**, 151, 1993.
- Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM et B. MERTENS, *Z. Naturforsch.*, **51b**, 79, 1996.
- NATIONAL BUREAU OF STANDARD, CIRC., **539**, 4, 5, 1955.
- T. NEGAS, R.S. ROTH, M.S. PARKER et W.S. BROWER, *J. Solid State Chem.*, **8**, 1, 1973.
- M. NEUBACHER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg Chem.*, **602**, 143, 1990.
- M. NEUBACHER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg Chem.*, **594**, 133, 1991 a.
- M. NEUBACHER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg Chem.*, **602**, 143, 1991 b.
- M. NEUBACHER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg Chem.*, **609**, 59, 1992 a.
- M. NEUBACHER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **183**, 18, 1992 b.
- T.N. NGUYEN, D.M. GIAQUINTA et H.C. zur LOYE, *Chem. Mater*, **6**, 1643, 1994.
- M. O'KEEFE et B.G. HYDE, *Acta Cryst.*, **B33**, 3802, 1977.
- R. OUAHES, "Elements de radiocristallographie", PUBLISUD, 1990.
- A.L. PATTERSON et J.S. KASPER, *Intl. Tables for X- rays Cristallography*, **Volume 2**, 342, Kynock Press, Birmingham, England, 1965.
- T.L. POPOVA, N.G. KISEL, V.I. KRIVOBOK et V.P. KARLOV, *Sov. Prog. Chem.*, **48**, 8, 1993.
- R. PORTIER, *Formation Permanente du CNRS*, Novembre 1992.
- J.J. RANDALL et R. WARD, *J. Am. Ceram. Chem.*, **81**, 2629, 1959 a.

- M. RATH et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **209**, 239, 1994.
- H.M. RIETVELD, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65, 1965.
- J. RODRIGUEZ et M. GONZALEZ-CALBET, *Mat. Res. Bull.*, **21**, 429, 1986.
- J. RODRIGUEZ, M. GONZALEZ-CALBET, J.C. GRENIER, J. PANNETIER et M. ANNE, *Solid State Commun.*, **62**, 231, 1987.
- J. RODRIGUEZ-CARJAVAL, Powder Diffraction Sattelite Meeting of the Xvth congress of IUCr, Abstract p. 127, Toulouse 1990.
- H.U. SCHALLER et S. KEMMLER-SACK, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **473**, 178, 1981.
- G.M. SHELDRICK, "SHELXL 93", Program of refinement of crystal structure. University of Göttingen, Germany.
- G.M. SHELDRICK, *Acta Cryst.*, **A 46**, 467, 1990.
- St. SCHESKE et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **198**, L25, 1993.
- R.E. SCHMIDT et D. BABEL, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **516**, 187, 1984.
- R.E. SCHMIDT, J. PEBLER et D. BABEL, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **29**, 679, 1992.
- R.V. SCHPANCHENKO, E.V. ANTIPOV, M.V. PAROMOVA et L.M. KOVBA, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. Khim.*, **45**, 29, 1990.
- D. SCHÜLTER et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **190**, L43, 1993.
- J. SHANNON et L. KATZ, *Acta Cryst.*, **B26**, 102, 1970.
- R.D. SHANNON, *Acta Cryst.*, **A32**, 751, 1976.
- A.W. SLEIGHT, J.L. GILLSON et P.E. BIERSTEDT, *Solid State Ionics*, **17**, 97, 1975.
- H. STEINFINK et G. BRUNTON, *Inorg. Chem.*, **8**, 1665, 1969.
- M. STRUNK et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **209**, 189, 1994 a.
- M. STRUNK et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **620**, 1565, 1994 b.
- T. TAKEDA et H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **33**, 970, 1972.
- Y. TAKEDA, F. KANAMURU, M. SHIMADA, M. KOIZUMI, *Acta Cryst.*, **B 32**, 2464, 1976.
- Y. TAKEDA, R. KANNO, T. TAKADA, O. YAMAMOTO, M. TAKANO et Y. BANDO, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **540-541**, 259, 1986.

- Y. TAKEDA, F. KANAMARU, M. SHIMADA, M. KOIZUMI, *Acta Cryst.*, **B32**, 2462, 1978.
- G. TAMS et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 585, 1994.
- G. THORNTON et A.J. JACOBSON, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 837, 1976.
- G. THORNTON et A.J. JACOBSON, *Acta Cryst.*, **B34**, 351, 1978.
- Y. TOKURA, H. TAKAGI et S. UCHIDA, *Nature*, **337**, 345, 1989.
- A. TOMASZEWSKA et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **617**, 23, 1992.
- A. TOMASZEWSKA, thèse de 3^e cycle, p. 134, 1993.
- C.C. TORARDI, *Mat Res Bull*, **20**, 705, 1985.
- U. TREIBER, S. KEMMLER-SACK, A. EHMANN, H.U. SCHALLER, E. DÜRRSCHMIDT, I. THUMM et H. BADER, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **481**, 143, 1981.
- V.K. TRUNOV, Yu. A. VELIKODNYI et L.G. MAKAREVICH, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **24**, 737, 1979.
- P.R. VAN LOAN, *Ceramic Bull.*, **51**, 231, 1972.
- M. VAN MEERSCHE et J. FENEAU-DUPONT, "Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale", Vander Ed., 1973.
- A.S. VISKOV, Yu. N. VENETSEV et G.S. ZHDANOV, *Sov. Phys. Dokl.*, **10**, 391, 1965.
- C.H. de VREUGD, H.W. ZANDBERGEN et D.J.W. IJDO, *Acta Cryst.*, **C40**, 1987, 1984.
- Y.Y. WANG, G.F. FENG, T.E. SUTTO et Z. SHAO, *Phys Rev B*, **44**, 7098, 1991.
- A. WATTIAUX, L. FOURNES, A. DEMOURGUES, N. BERNABEN, J.C. GRENIER et M. POUCHARD, *Solid State Ionics*, **77**, 489, 1991.
- J. WILKENS et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **171**, 255, 1991 a.
- J. WILKENS et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Acta Chem. Scand.*, **45**, 812, 1991 b.
- J. WILKENS et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *Z. Anorg Allg. Chem.*, **592**, 79, 1991 c.
- J. WILKENS et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **177**, L31, 1991.
- J. WILKENS et Hk. MÜLLER-BUSCHBAUM, *J. All. Comp.*, **184**, 195, 1992.
- A.P. WILKINSON, A.K. CHEETHAM, W. KUNMAN et Å. KVICK, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 453, 1991.

"X-Ray Absorption. Principles, Techniques, Applications of EXAFS, XANES, SEXAFS".
 Edité par D. Koningsberg et R. Prins, J. Wiley Chemical Analysis NY (1988).

H.W. ZANDBERGEN et D.J.W. IJDO, *Acta Cryst*, **C40**, 919, 1984.

J. ZEMANN, *Beitr. Miner. Petrogr.*, **5**, 139, 1956.

LISTE DES FIGURES

Chapitre II - Rappel sur la structure perovskite

Figure II.1 - Structure perovskite ABO_3 .	12
Figure II.2 - Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la perovskite.	12
Figure II.3 - Couche $[AO_3]$.	14
Figure II.4 - Relation entre les mailles cubique et hexagonale.	14
Figure II.5 - Environnement du cation A dans la perovskite cubique 3C.	15
Figure II.6 - Environnement du cation A dans la perovskite hexagonale 2H.	15
Figure II.7 - Représentations de certains polytypes de la perovskite.	17
Figure II.8 - Structure des phases $Ba_3Ln_4O_9$ ($Ln = Sc, Gd \rightarrow Lu$)	18
Figure II.9- Structure de $K_4Zr_5O_{12}$.	18

Chapitre III - Le système $BaBiO_3$ - $BaRuO_3$

Figure III.1 - a) Relation entre les mailles monoclinique et cubique. b) Relation entre les mailles rhomboédrique et cubique. c) Perovskite ordonnée de type elpasolite.	20
Figure III.2 - Représentation spatiale de la structure de $BaRuO_3$.	21
Figure III.3 - Variation du volume de la maille en fonction du taux de substitution du ruthénium au bismuth.	23
Figure III.4 - Profils des diagrammes observé, calculé et différence de $Ba_2Bi_{4/3}Ru_{2/3}O_6$ ($R\bar{3}$).	25
Figure III.5 - Représentation spatiale de la structure de $Ba_2Bi_{4/3}Ru_{2/3}O_6$.	26
Figure III.6 - Représentations des environnements du baryum, du bismuth et de M ($M = 2/3 Ru + 1/3 Bi$) dans l'hypothèse monoclinique.	27
Figure III.7 - Variation de l'inverse de la susceptibilité de $Ba_3Bi_2RuO_9$ ($x = 2/3$ dans $Ba_2Bi_{2-x}Ru_xO_6$) en fonction de la température.	28
Figure III.8 - Comparaison des spectres d'absorption X au seuil L_{III} du bismuth de : Bi_2O_3 (A), $Ba_2Bi_{2-x}Ru_xO_6$ avec $x = 2/3$ (B) et $1/2$ (C), $BaBiO_3$ (D), $Ba_2Bi_{2-x}Ca_xO_{6-x/2}$ avec $x = 1/3$ (E), $x = 2/3$ (F), $x = 1$ (G) et $Ba_2SrBiO_{5.5}$.	29
Figure III.9 - Transformées de Fourier associées aux spectres EXAFS au seuil L_{III} du bismuth des phases : $Ba_2A_xBi_{2-x}O_{6-x/2}$ $x = 1$ (A) ; $x = 2/3$ (B) ; $x = 1/3$ (C) ; $BaBiO_3$ (D) et $Ba_2Bi_{3/2}Ru_{1/2}O_6$ (E).	31
Figure III.10 - Profils expérimental, calculé et différence de Ba_2BiRuO_6 .	33

Figure III.11 - Clichés de diffraction électronique en sélection d'aire de $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$.	36
Figure III.12 - Image Haute Résolution de $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$ suivant la direction $[200]$.	37
Figure III.13 - Structure de $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$ dans la pseudo-maille hexagonale.	40
Figure III.14 - Environnements des atomes de baryum.	41
Figure III.15 - Représentations des sites octaédriques $[\text{BiO}_6]$ et $[\text{RuO}_6]$.	42
Figure III.16 - Variation thermique de la susceptibilité de $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$.	44
Figure III.17 - Profils des diagramme observé, calculé et différence de $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$.	48
Figure III.18 - Représentation spatiale de la structure de $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$ dans la pseudo-maille hexagonale.	52
Figure III.19 - Représentation des environnements des baryums Ba_1 et Ba_2 .	52
Figure III.20 - Représentation des environnements octaédriques du bismuth et du ruthénium.	53
Figure III.21 - Rendement catalytique pour la réaction $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ à $T = 400^\circ \text{C}$ pendant une heure avant (haut) et après traitement sous ammoniac (bas) pour (a) $\text{Ba}_2\text{Bi}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_6$, (b) $\text{Ba}_2\text{BiRuO}_6$, (c) $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$ et (d) BaRuO_3 (9R).	56

Chapitre IV - Le système Ba-Ru-O.

Figure IV.1 - Projection du polytype 4H suivant $[110]$.	58
Figure IV.2 - Projection du polytype 6H suivant $[110]$.	58
Figure IV.3 - Projection de la structure de Ba_2RuO_4 , de type K_2NiF_4 , suivant $[010]$.	58
Figure IV.4 - Projection de la hollandite $\text{BaRu}_6\text{O}_{12}$, suivant $[001]$.	59
Figure IV.5 - Profils observés, calculés et différence de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.	62
Figure IV.6 - Représentation spatiale de la structure de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.	64
Figure IV.7 - Relations entre les mailles monoclinique (traits gras) et orthorhombique (traits fins).	64
Figure IV.8 - Représentations des environnements des baryums Ba_1 et Ba_2 .	65
Figure IV.9 - Groupement de trois octaèdres à face commune.	66
Figure IV.10 - Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. pour $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.	67
Figure IV.11 - Couche $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$.	68
Figure IV.12 - Empilement des couches $[\text{Ba}_4\text{O}_{10}\square_2]$ dans la structure $\text{Ba}_4(\text{Ti,Pt})_3\text{O}_{10}$.	68
Figure IV.13 - Motif $[\text{AX}_3]_{\text{hex.}}$.	70
Figure IV.14 - Motif $[\text{AX}_3]_{\text{orth.}}$.	70

Figure IV.15 - Représentations des différentes couches.	70
Figure IV.16 - Projections de la structure K_2NiF_4 suivant les projections $[010]$ et $[1\bar{1}0]$.	71
Figure IV.17 - Couche $[La_8O_{17}\square_7]$ dans $La_8Ni_4O_{17}$.	71
Figure IV.18 - Représentation des couches dans T' et T^* .	72
Figure IV.19 - Projection de la structure Bi_2MoO_6 suivant $[001]$.	73
Figure IV.20 - Couche $[\square_{6s^2}_2O_6]$ dans Bi_2MoO_6 .	73
Figure IV.21 - Projection de la structure de $Ba_2Ni_3F_{10}$ suivant $[010]$.	74
Figure IV.22 a - Couche $[BaF_7]$ dans $Ba_2Ni_3F_{10}$.	74
Figure IV.22 b - Couche $[Ba_2F_6]$ dans $Ba_2Ni_3F_{10}$.	74
Figure IV.23 - Structures de la série de composés $A_{2n+2}M_{2n-1}X_{6n+4}$ ($n = 0, 1, 2, \infty$).	76
Figure IV.24 - Diagramme de poudre de $Ba_5Ru_3O_{12}$.	78
Figure IV.25 - Représentation spatiale de la structure de $Ba_5Ru_3O_{12}$.	83
Figure IV.26 - Environnement des atomes de baryum Ba_1 , Ba_2 et Ba_3 .	84
Figure IV.27 - Environnement des atomes Ba_4 et Ba_5 .	84
Figure IV.28 - Entité $[Ru_3O_{12}]$.	85
Figure IV.29 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de $Ba_5Ru_3O_{12}$.	87
Figure IV.30 - Energies et multiplicités des états de spin d'un groupement linéaire $[Ru_3O_{12}]$ ($S_1 = 1$; $S_2 = 1$; $S_3 = 1$).	88
Figure IV.31 - Analyse thermogravimétrique de $Ba_5Ru_2O_{10}$ sous atmosphère réductrice.	91
Figure IV.32 - Diagrammes observés (points), calculé (traits) et différence de $Ba_5Ru_2O_{10}$.	91
Figure IV.33 - Représentation des couches $[BaO_3]$ et $[Ba_2O]$.	95
Figure IV.34 - Structure de $Ba_5Ru_2O_{10}$.	96
Figure IV.35 - Représentations des environnements du baryums en site Ba_1 et Ba_2 .	97
Figure IV.36 - Représentation des polyèdres contenant Ba_3 .	98
Figure IV.37 - Dimère $[Ru_2O_9]$.	98
Figure IV.38 - Variation thermique de la susceptibilité de $Ba_5Ru_2O_{10}$.	100
Figure IV.39 - Représentation des différentes couches.	101
Figure IV.40 - Comparaison des structures de type 8H et Ba_2InAlO_5 .	102
Figure IV.41 - Structure de $Ba_5In_2Al_2ZrO_{13}$.	102
Figure IV.42 - Projections des structures de (a) $Ba_5RuTaO_9Cl_2$ et (b) $Ba_6Ru_2PtO_{12}Cl_2$.	103
Figure IV.43 - Projections des structures de $Ba_3V_2O_8$ (palmierite) et $Ba_3Re_2O_9$ (9R) suivant $[110]$.	104
Figure IV.44 - Structure de $Ba_8V_7O_{22}$.	105

Figure IV.45 - Structure de $\text{Ba}_5\text{IrIn}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{Cl}$.	105
Figure IV.46 - Diagramme de poudre de $\text{Ba}_7\text{Ru}_3\text{O}_{14,5}$.	107
Figure IV.47 - Cliché de diffraction électronique représentant le plan (a^*, b^*).	108
Figure IV.48 - Cliché de diffraction électronique représentant le plan (a^*, c^*).	109

Chapitre V - La phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

Figure V.1 - Analyse thermogravimétrique de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ sous argon.	111
Figure V.2 - Représentation de la structure de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$ (a) modèle 1 ; (b) modèle 2.	116
Figure V.3 - Représentation des doubles octaèdres $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$.	116
Figure V.4 - Environnement du strontium dans $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.	117
Figure V.5 - Comparaison des structures de la perovskite hexagonale 2H et de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.	118
Figure V.6 - Comparaison des couches $[\text{Sr}_3\text{O}_9]$ et $[\text{Sr}_3\text{O}_6]$.	118
Figure V.7 - Projection des deux modèles selon $[120]$.	119
Figure V.8 - Comparaison des couches $[\text{A}_3\text{O}_9]$ et $[\text{A}_3\text{A}'\text{O}_6]$.	121
Figure V.9 - (a) Structure de Sr_4PtO_6 et (b) environnement du strontium.	123
Figure V.10 - (a) Structure de $\text{Sr}_3\text{CuPtO}_6$ et (b) succession des octaèdres et des plans carrés dans la chaîne (CuPtO_6).	124
Figure V.11 - (a) Structure de $\text{Ba}_6\text{Ni}_5\text{O}_{15}$ et (b) environnements du baryum dans cette phase.	125
Figure V.12 - Projections des structures des phases de type $\text{A}_{3n+3}\text{A}'_n\text{B}_{3+n}\text{O}_{9+6n}$ suivant la direction $[110]$ (a) et $[120]$ (b, c, d).	128

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II - Rappel sur les perovskites

Tableau II.1 - Exemples de polytypes de la perovskite.	16
--	----

Chapitre III - Le système BaBiO₃-BaRuO₃

Tableau III.1 - Paramètres de la phase Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆ dans les groupes d'espace $R\bar{3}$ et I2/m.	22
Tableau III.2 - Intensités relatives et indexations de Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆ ($R\bar{3}$).	23
Tableau III.3 - Facteurs de reliabilité pour les groupes d'espace $Fm\bar{3}m$, $R\bar{3}$ et I2/m.	24
Tableau III.4 - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique dans l'hypothèse monoclinique de Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆ .	24
Tableau III.4 bis - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique dans l'hypothèse rhomboédrique de Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆ .	25
Tableau III.5 - Principales distances interatomiques (Å) dans l'hypothèse monoclinique de Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆ .	27
Tableau III.5 bis - Principales distances interatomiques (Å) dans l'hypothèse rhomboédrique de Ba ₂ Bi _{4/3} Ru _{2/3} O ₆ .	27
Tableau III.6 - Comparaison des données d'affinements EXAFS et de diffraction X pour le composé de référence BaBiO ₃ .	30
Tableau III.7 - Données EXAFS au seuil L _{III} du bismuth pour les compositions $x = 0$, $x = 1/2$ et $x = 2/3$ de la solution solide Ba ₂ Bi _{2-x} Ru _x O ₆ et $x = 1/3$, $2/3$ et 1 pour Ba ₂ Bi _{2-x} A _x O _{6-x/2} .	32
Tableau III.8 - Indexations du diagramme de poudre de Ba ₂ BiRuO ₆ .	35
Tableau III.9 - Conditions d'acquisition et d'affinement de Ba ₂ BiRuO ₆ .	39
Tableau III.10 - Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique dans Ba ₂ BiRuO ₆ .	39
Tableau III.11 - Principales distances interatomiques baryum-oxygène (en Å).	41
Tableau III.12 - Principales distances au sein des sites octaédriques.	42
Tableau III.13 - Exemples de distances Ru ^V -O et Ru-Ru dans des composés du ruthénium.	43
Tableau III.14 - Comparaison des distances intermétalliques Ru-Ru et constante de couplage.	45
Tableau III.15 - Données cristallographiques des phases Ba ₂ BiM ^V O ₆ .	46
Tableau III.16 - Paramètres cristallins des composés Ba ₂ M ^V RuO ₆ .	46
Tableau III.17 - Indexation du diagramme de diffraction X de Ba ₃ BiRu ₂ O ₉ .	49
Tableau III.18 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour Ba ₃ BiRu ₂ O ₉ .	50

Tableau III.19 - Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique dans $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$.	51
Tableau III.20 - Principales distances baryum-oxygène.	52
Tableau III.21 - Distances Bi-O et Ru-O dans $\text{Ba}_3\text{BiRu}_2\text{O}_9$.	53
Tableau III.22 - Distances Ru-O et Ru-Ru dans les composés $\text{Ba}_3\text{M}^{\text{III}}\text{Ru}_2\text{O}_9$.	53

Chapitre IV - Le système Ba-Ru-O

Tableau IV.1 - Indexation du diagramme de poudre de $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.	61
Tableau IV.2 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$.	63
Tableau IV.3 - Positions atomiques dans $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.	63
Tableau IV.4 - Distances baryum-oxygène (Å) dans $\text{Ba}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$.	65
Tableau IV.5 - Distances interatomiques Ru-O et Ru-Ru.	66
Tableau IV.6 - Symétrie et paramètres cristallins des phases $\text{A}_4\text{M}_3\text{X}_{10}$.	69
Tableau IV.7 - Paramètres de quatre membres de la série $\text{A}_{2n+2}\text{M}_{2n+1}\text{X}_{6n+4}$.	77
Tableau IV.8 - Indexation du diagramme X de poudre de $\text{Ba}_5\text{Ru}_3\text{O}_{12}$.	79
Tableau IV.9 - Conditions d'enregistrement des données et résultats de l'affinement de $\text{Ba}_5\text{Ru}_{3-x}\text{Pt}_x\text{O}_{12}$.	80
Tableau IV.10 - Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique $U_{ij} \times 10^4$ et U_{eq} (Å) pour la phase $\text{Ba}_5(\text{Ru}_{3-x}\text{Pt}_x)\text{O}_{12}$ ($x = 0,2$).	82
Tableau IV.11 - Distances Ba-O pour les sites Ba_1 , Ba_2 et Ba_3 .	84
Tableau IV.12 - Distances Ba-O pour les sites Ba_4 et Ba_5 .	84
Tableau IV.13 - Principales distances interatomiques au sein de l'entité $[\text{Ru}_{2.8}\text{Pt}_{0.2}\text{O}_{12}]$.	85
Tableau IV.14 - Indexation du diagramme de poudre de $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$.	92
Tableau IV.15 - Conditions d'acquisition et d'affinement pour $\text{Ba}_5\text{Ru}_2\text{O}_{10}$.	94
Tableau IV.16 - Positions atomiques et coefficients d'agitation thermique.	95
Tableau IV.17 - Principales distances interatomiques impliquées dans les environnements de Ba_1 et Ba_2 .	97
Tableau IV.18 - Principales distances associées aux polyèdres contenant Ba_3 .	98
Tableau IV.19 - Distances ruthénium-oxygène et ruthénium-ruthénium.	98
Tableau IV.20 - Exemples de cette famille de composés.	103
Tableau IV.21 - Paramètres de maille de quelques phases de type palmierite et 9R.	104

Chapitre V - La phase $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.

Tableau V.1 - Indexation du diagramme de poudre de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.	113
Tableau V.2 - Conditions de collecte d'affinement de $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.	114
Tableau V.3 - Positions atomiques et U_{eq} .	115
Tableau V.4 - Facteurs d'agitation thermique anisotropes $U_{ij} \times 10^4$ pour $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.	115
Tableau V.5 - Distances ruthénium-oxygène dans les dimères $[\text{Ru}_2\text{O}_9]$.	116
Tableau V.6 - Distances strontium-oxygène dans $\text{Sr}_4\text{Ru}_2\text{O}_9$.	117
Tableau V.7 - Indexation du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 \alpha$.	120
Tableau V.8 - Quelques exemples de composés ayant une structure de type Sr_4PtO_6 .	123
Tableau V.9 - Composés ayant une structure de type $\text{A}_6\text{A}'\text{M}_4\text{O}_{15}$.	125
Tableau V.10 - Phases de type $\text{A}_4\text{A}'\text{M}_2\text{O}_9$.	127