

# Compétitions redox dans les solides minéraux

Raymond Brec\* professeur

Très tôt, Jean Rouxel s'est passionné pour les corrélations entre arrangements structuraux et structures électroniques des solides inorganiques. Suite à des études de binaires chalcogénés  $MX_n$  (M = métal de transition, X = S, Se, Te, n = 2, 3, 4 et 5) et des phénomènes physiques qui y prennent forme (instabilité électronique dans  $NbSe_3$ ), il s'est investi dans des composés ternaires et quaternaires. Son souci majeur est toujours resté la compréhension des compétitions oxydo-réductrices entre bandes de valences à fort caractère anionique et bande de conduction de nature cationique. Je voudrais, dans ce court exposé, retracer quelques-uns des aspects que nous avons étudiés ensemble dans la famille des dichalcogénures de métaux de transition.

## Classification des types structuraux des phases $MX_2$

**Dimensions 2D et 3D des édifices : corrélation entre structures cristallographiques et structures de bandes électroniques**

Le *tableau I* présente l'ensemble des dichalcogénures de métaux de transition avec leurs particularités structurales (voir en bas de tableau la signification des symboles utilisés) [1]. Voilà une trentaine d'années, les composés  $MX_2$  étaient essentiellement séparés en deux grands groupes, l'un de dimension 2D à gauche du tableau périodique et l'autre de dimension 3D à droite. Rappelons que par dimension deux, on sous-entend une structure qui ne présente des liaisons fortes (généralement à caractère covalent prédominant) que dans deux directions de

Tableau I.

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Oh Oh Oh	Oh Oh Oh	Oh Oh	Py Py Py	Py Ma Py Ma Py Ma	Py Py Ma Oh	Py Py Py	Py Ma Py Ma Py	Py Py Oh
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd		Cd
Oh Oh Oh	TP TP Oh	TP TP Oh TP	? Oh Oh	Py Py Py	Py? Ir-Py Py Oh	Pd Pd Oh		Py Py
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt		
Oh Oh Oh	Oh TP Oh TP Oh	TP TP Oh	Oh Oh ?	Py Py Py	Ir-Py Ir Oh	Oh Oh Oh		

Structures 2D  $M^{4+}(X^{2-})_2$

M

MS<sub>2</sub>  
MSe<sub>2</sub>  
MTe<sub>2</sub>

Sauf type Polymérique CdI<sub>2</sub> 3D 

$M^{3+}(X^{2-})(X^{2-})_{1/2}$  Sauf type PdX<sub>2</sub>  Pd 2D

$M^{2+}(X_2)_2^-$

$M^+(X_2)^-$

Structures 3D  
Type pyrite or marcassite  
+ Polymérique CdI<sub>2</sub>

l'espace et des liaisons très faibles (dites de van der Waals, voir plus loin) dans la troisième direction : on parle alors de lacune (ou gap) de liaison. Morphologiquement, ces caractéristiques entraînent la formation de cristaux très plats, la direction perpendiculaire aux plaquettes correspondant aux liaisons faibles : ces cristaux se clivent de façon aisée parallèlement aux feuillettes qui les constituent. Une illustration des propriétés mécaniques de ces matériaux 2D est fournie par les ardoises qui sont obtenues sous forme

plates et très fines par clivage mécanique. Les phases de dimension 3 correspondent à des liaisons fortes dans les trois directions de l'espace.

Les structures des phases 2D dérivent de l'empilement compact de feuillettes [X-M-X], le métal M étant soit en coordinence octaédrique (Oh) soit en coordinence trigonale prismatique (TP) (*figure 1*). La succession de ces feuillettes ...[X-M-X]...[X-M-X]... explique l'existence de plans de clivage privilégiés, puisque les anions se font face de chaque côté de la lacune de van

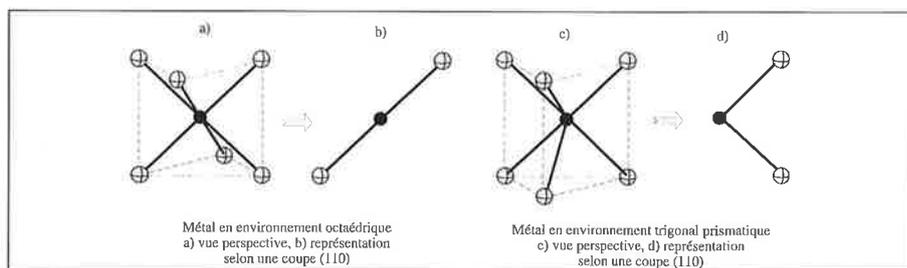


Figure 1.

\* Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3. Tél. : 02.40.37.39.16. Fax : 02.40.37.39.95. E-mail : brec@cnrns-imn.fr

de Waals. Dans de nombreux cas, les phases  $\text{MX}_2$  correspondent à une structure simple constituée d'une maille contenant un seul feuillet  $\text{MX}_2$ , quelquefois deux, et plus rarement trois. Il existe quelques cas plus complexes avec un nombre de feuillets plus élevé. Rappelons qu'un très grand nombre de combinaisons est toujours possible (il s'agit du phénomène de polytypisme dans lequel on ne varie que la séquence d'empilement : on a donc à faire à un cas particulier de polymorphisme). Notons que les systèmes peuvent comporter des feuillets à cations Oh et TP, ce qui augmente le nombre de combinaisons envisageables et donc la complexité des modèles structuraux. La *figure 2* représente les structures les plus couramment rencontrées.

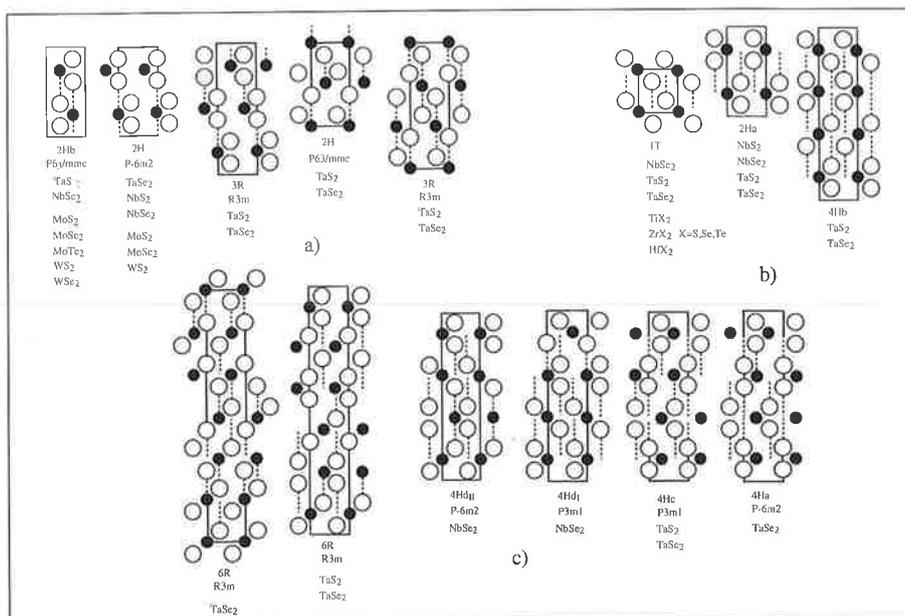


Figure 2.

### Classification des polytypes et liaisons de van der Waals

La question de la nature des liaisons faibles liant entre eux les feuillets  $\text{MX}_2$  a été posée il y a longtemps. L'une des réponses généralement admise est la suivante. Les ions chalcogénures ont une taille telle que leur nuage électronique est facilement déformable : il n'y a donc pas coïncidence entre la charge du noyau et la charge électronique qui l'entoure. Il se forme ainsi des dipôles électriques qui s'attirent mutuellement de chaque côté des feuillets, c'est-à-dire autour de la lacune de van der Waals. Ce concept peut être difficile à comprendre puisque la liaison iono-covalente M-X tend à induire, par distorsion, le même type de charge sur tous les anions, et on voit mal à ce niveau la création de dissymétrie de charge partielle autorisant la création de liaisons dipolaires. Un travail récent [2] suggère une explication plus convaincante. Les structures des phases  $\text{MX}_2$  ont été classées en trois groupes *a*, *b* et *c* (*figure 2*). Le groupe *a* correspond au cas où chaque métal a un chalcogène premier voisin d'une couche adjacente dans la direction de l'axe *c*. Le groupe *b* correspond au cas où, dans cette même direction, c'est un atome métallique qui est le premier voisin, le groupe *c* présente la coexistence des deux situations. On observe que lorsque l'élément M appar-

tient à la colonne 6,  $\text{MX}_2$  est de type *a*, à la colonne 4, de type *b* et à la colonne 5 de type *a*, *b* ou *c*. Dans un premier temps, il apparaît que les polytypes peuvent être liés au caractère localisé ou délocalisé de l'état non occupé essentiellement de caractère *d* du métal de transition M. Ainsi, les éléments 6 ne créent pas d'états délocalisés (orbitales *d* petites), si bien qu'une stabilisation maximale est atteinte par un recouvrement des paires d'électrons  $p_z$  des ions  $\text{X}^{2-}$  et des orbitales *d* du métal dans la direction *c*, d'où la position de ces atomes dans la famille *a*. Les éléments 4, au contraire, créent un état délocalisé (orbitales plus étendues), avec un maximum de densité d'états localisés au centre des triangles formés par les atomes M dans la couche  $\text{MX}_2$ . Le recouvrement maximal est obtenu quand les orbitales  $p_z$  pointent au travers de ces triangles métalliques, ce qui correspond au groupe *b*. Les éléments de la colonne 5 constituent un groupe frontière, c'est pourquoi de nombreux polytypes existent appartenant aux trois classes. Cette explication est satisfaisante, non seulement en ce qu'elle permet une classification convaincante des structures des phases  $\text{MX}_2$ , mais également en ce qu'elle révèle l'existence de liaisons faibles entre ions de deux couches adjacentes de charges de signe opposé. Il est donc possible que les feuillets  $\text{MX}_2$  soient tenus ensemble par ce type de liaison faible plutôt que celui présenté plus haut.

### Relation structure de bande et dimensionnalité

La classification des phases  $\text{MX}_2$  en deux groupes de dimensionnalité 2 et 3 correspond à un équilibre de charge différent. Pour le groupe 2D, cet équilibre s'écrit :  $\text{M}^{4+} (\text{X}^{2-})_2$ , tandis que pour le groupe 3D, il s'agit de  $\text{M}^{2+} (\text{X}_2)^{2-}$ , ou  $\text{M}^+(\text{X}_2)^-$  (quand  $\text{M} = \text{Cu}$  et  $\text{X} = \text{S}$ ) ou encore  $\text{M}^{3+}\text{X}^{2-}(\text{X}_2)^{2-1/2}$  ( $\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ). Bien que ceci n'ait pas été clairement rationalisé à l'origine des travaux sur les dichalcogénures, cette différence au niveau des degrés d'oxydation recouvre en réalité des rééquilibres internes de type redox entre niveaux de bandes électroniques des cations et des anions. On peut le comprendre schématiquement à partir de la *figure 3*. Celle-ci résume les différentes situations que l'on peut rencontrer dans les deux familles 2D et 3D. La *figure 3a* correspond aux phases bidimensionnelles. Le niveau des bandes de type *d* de  $\text{M}^{4+}$  se situe au-dessus de la bande de valence de caractère essentiellement *p* du chalcogène. Ceci se produit pour des niveaux *d* élevés, c'est-à-dire pour les éléments M à gauche du tableau périodique des éléments. Lorsqu'on se déplace vers la droite de ce tableau, les niveaux *d* s'abaissent considérablement. Les électrons du haut de la bande de valence présentent alors une énergie supérieure à celle de la bande *d* : il en découle un transfert de la bande *p* vers

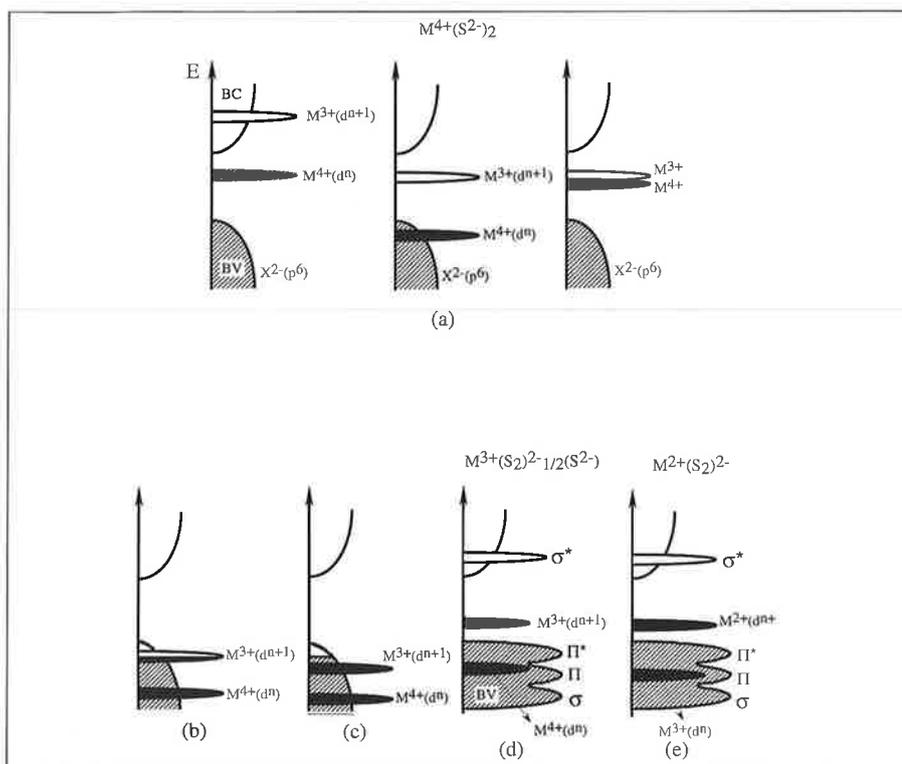


Figure 3.

la bande d, c'est-à-dire oxydation des anions et réduction des cations. Si le transfert est faible, c'est-à-dire si le niveau d accepteur n'est que légèrement au-dessous de la bande p, il se peut que la structure reste la même, avec la seule création de trous dans la bande anionique, le composé devenant conducteur de type p (figure 3b). Si le transfert est plus important, la concentration en espèces oxydées X<sup>-</sup> devient trop élevée, ce qui déstabilise la structure : une condensation des groupes X<sup>-</sup> deux par deux s'opère, et l'on obtient alors des structures 3D (voir schéma de bande figure 3c). C'est le cas des phases MX<sub>2</sub> (M = Ir, Rh, et X = S, Se) pour lesquelles la moitié des anions X<sup>2-</sup> est oxydée en dianions X<sup>2-2</sup>, le cation étant au degré d'oxydation III, et pour les phases MX<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni et X = S et Se) dans lesquelles les deux anions X<sup>2-</sup> sont oxydés en [X<sup>2-2</sup>] et le cation M réduit en M<sup>2+</sup> (voir figure 4 et tableau I).

Il est clair que la condensation des anions, résultat de cette compétition redox interne et de ces transferts électroniques, induit des changements structuraux qui avaient originellement conduit à une classification des phases MX<sub>2</sub> en structures 2D et 3D, sans que l'origine de ce phénomène ait été com-

prise. Il reste maintenant à expliquer pourquoi la dimensionnalité des phases augmente avec le transfert anion → cation. Pour nous y aider sont représentées figure 4 les structures 2D de type TiS<sub>2</sub> (CdI<sub>2</sub>), 3D de type marcassite et pyrite et figure 5 la structure 3D de type IrS<sub>2</sub>. On voit clairement à partir de ces structures que la nécessité d'établir des liaisons S-S supplémentaires oblige à

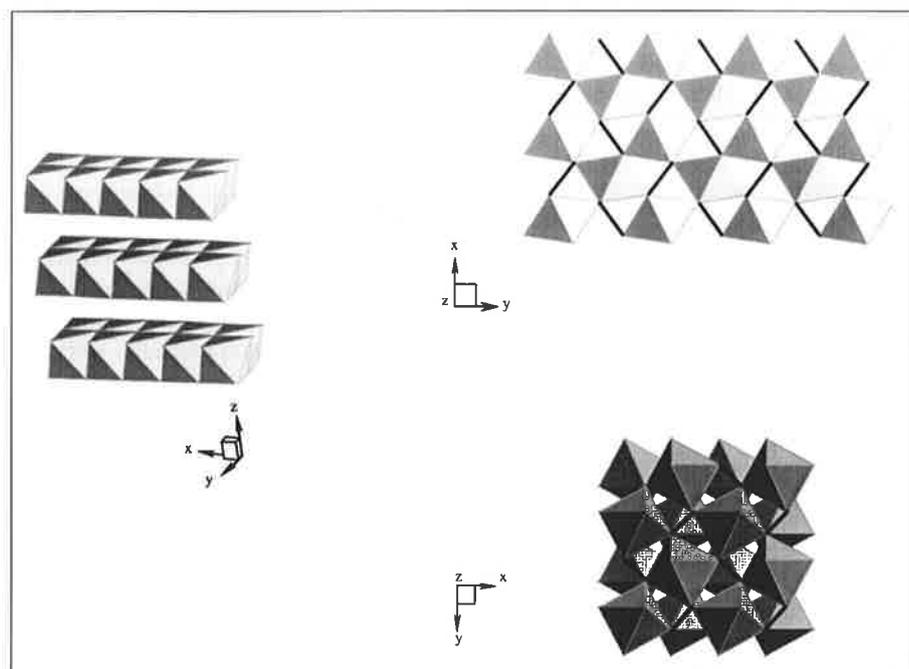


Figure 4.

lier les polyèdres [MX<sub>6</sub>] entre eux, et que cela ne peut se faire qu'en augmentant la dimensionnalité des édifices, donc leurs arrangements structuraux. Ainsi, pour permettre d'atteindre des distances inter-atomiques de simples liaisons, des basculements des octaèdres [MX<sub>6</sub>] s'avèrent nécessaires.

Observons que, même en gardant la structure de type lamellaire, des liaisons de paires ne pourraient être établies qu'au travers de la lacune de van der Waals (des distorsions trop importantes apparaîtraient pour des liaisons intra-feuillets). De nouveau ceci ferait passer la structure de la dimensionnalité 2D à 3D (disparition de la lacune de liaison dans la direction c de l'empilement). Une telle situation est effectivement observée, avec cependant des liaisons de force intermédiaire, entre anions tellurés de part et d'autre de la lacune de van der Waals dans certaines phases MTe<sub>2</sub>, de structure de feuillet lamellaire, et même entre anions d'un même feuillet. C'est ce que nous allons étudier maintenant.

### Cas particulier de certains ditellures MTe<sub>2</sub> de la famille 3D

Entre une situation simple et bien établie présentée par les matériaux ci-dessus, avec des degrés d'oxydation

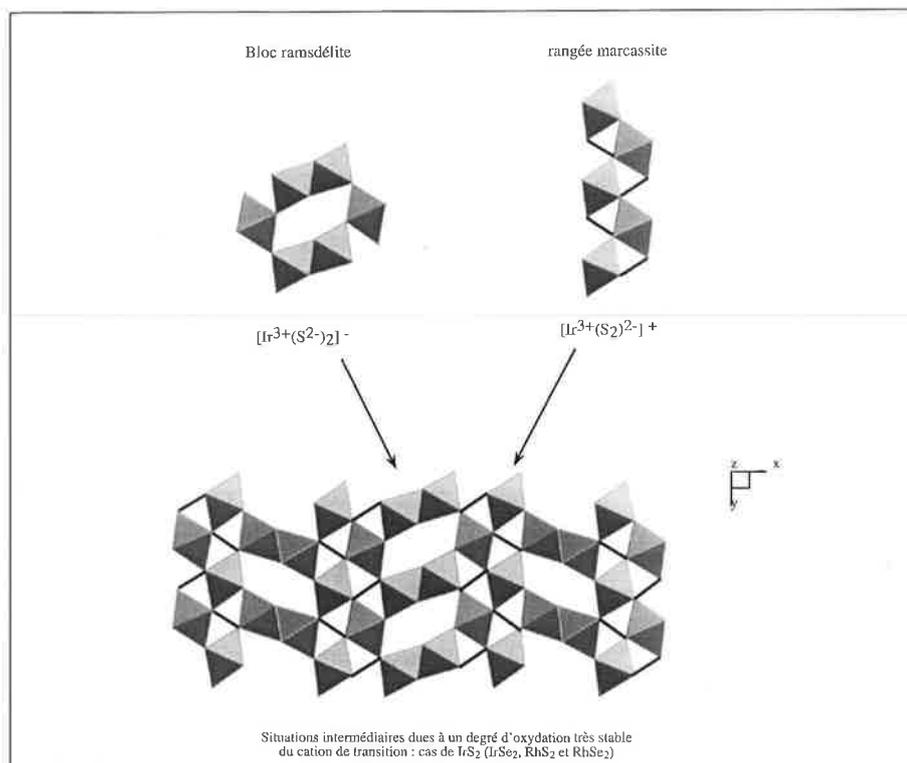


Figure 5.

bien indentifiés (IV, III ou II, voire I pour M et -II ou -I pour X), il existe des états intermédiaires avec des degrés d'oxydation fractionnaires. Le premier exemple qui ait été étudié est constitué par IrTe<sub>2</sub> [3] qui peut être étudié à partir de IrS<sub>2</sub> et IrSe<sub>2</sub>. Dans ces deux derniers matériaux, les anions se trouvent, comme nous venons de le voir, aux degrés -II et -I. Le tellure, avec des orbitales plus diffuses, se comporte différemment et présente de fait un degré d'oxydation de -1,5, que l'on peut considérer comme une amphotérisation à partir des deux degrés d'oxydation -I et -II présents dans les deux chalcogénures séléniés et sulfurés. Cela se produit à partir d'une structure type TiS<sub>2</sub>, lamellaire donc, dans laquelle des liaisons interanioniques faibles s'établissent dans la direction de l'axe c, dans et entre les feuillet IrTe<sub>2</sub>. Elles sont cependant beaucoup plus fortes que les forces de van der Waals précédemment décrites et correspondent à un transfert de charge important entre anions et cations. Ces distances (d ≈ 3,5 Å) sont exactement intermédiaires entre les distances de simple contact entre Te<sup>2-</sup> (4,10 Å environ) et les distances de simple liaison rencontrées dans les paires Te<sup>-II</sup><sub>2</sub> (2,80 Å). L'équilibre de charge s'écrit donc Ir<sup>III</sup>(Te<sup>-III/2</sup>)<sub>2</sub>. Il s'agit là de ce que l'on appelle

des contacts courts liants et transférants puisque les 2 x -0,5 = -1 charges manquants sur les anions ont servi à réduire le cation au degré III. On peut considérer

qu'une hypothétique phase Ir<sup>IV</sup>(Te<sup>-II</sup>)<sub>2</sub> serait telle que la bande anionique se trouverait au-dessus de la bande cationique d et qu'un transfert électronique a donc lieu. Une meilleure stabilité est donc attendue par l'établissement de liaisons Te-Te par l'intermédiaire des électrons célibataires portés par chaque ion tellurure oxydé. Il est rapidement apparu que plusieurs phases présentaient ces caractéristiques (voir tableau I). Puisque les anions liés entre eux établissent des liaisons sur l'ensemble du réseau, ce type structural a été appelé réseau type CdI<sub>2</sub> polymérique : il est naturellement de nature tridimensionnelle.

Finalement, remarquons que ces derniers types structuraux polymériques existent également dans le cas des pyrites. Ainsi, si l'on compare les volumes de mailles d'une série de matériaux MTe<sub>2</sub> de ce type (tableau II), on s'aperçoit que, si le volume de maille de MnTe<sub>2</sub> correspond bien à ce qui est attendu, c'est-à-dire un volume de 83 Å<sup>3</sup>, ce volume s'effondre complètement pour FeTe<sub>2</sub> (64 Å<sup>3</sup>) et pour les ditellurures qui suivent dans la première période de transition. Des calculs de

Tableau II - Volumes molaires et distances M-Te et Te-Te dans les pyrites tellurées.

Phase	a(Å)	Volume	d <sub>M-Te</sub>	d <sub>Te-Te</sub>
MnTe <sub>2</sub>	6,951	83,95	2,907	2,750 3,955 4,262
FeTe <sub>2</sub> *	6,294	62,32	2,619	2,626 3,547 3,855
NiTe <sub>2</sub> *	6,374	64,75	2,653	2,650 3,592 3,904
CuTe <sub>2</sub> *	6,605	72,05	2,749	2,746 3,722 4,046
RuTe <sub>2</sub> *	6,391	65,25	2,648	2,790 3,567 3,914
RhTe <sub>2</sub>	6,448	67,02	2,659	2,969 3,560 3,951
OsTe <sub>2</sub>	6,397	65,45	2,647	2,830 3,561 3,918
Ir <sub>3</sub> Te <sub>8</sub>	6,411	65,88	2,653	2,883 3,568 3,926

\* Distances calculées avec la valeur idéale de 0,38

structures de bandes électroniques effectués sur le dérivé au fer ont démontré l'existence de recouvrement très significatifs, mettant en évidence l'existence de distances liantes Te-Te interpaires dans ces structures. Il apparaît donc que toutes les phases suivant  $MnTe_2$  sont des pyrites polymériques, seul le ditellurure de manganèse étant une pyrite vraie.

### Cas particulier des phases $PdX_2$ (X = S, Se)

Il nous faut remarquer qu'il existe deux composés,  $PdS_2$  et  $PdSe_2$  qui pré-

sentent une structure lamellaire dans le domaine des phases 3D, c'est-à-dire à droite du tableau périodique (tableau I). Or, l'équilibre de charge observé dans ces deux matériaux ( $Pd^{2+}$  ( $X^{2-}$ )) devrait, selon le raisonnement développé plus haut, conduire à des phases sinon des types précédemment décrits, du moins avec un arrangement 3D. Puisqu'il n'en est rien, c'est qu'un autre phénomène s'est produit : il s'agit de la grande stabilité de la configuration bas spin d'un ion  $d^8$  de  $Pd^{II}$  en environnement carré. La figure 6a montre comment, par rapport à une configuration octaédrique, l'orbitale  $d_z^2$  avec deux électrons appariés, est considéra-

ment stabilisée dans cette coordinence. Il n'y a alors pas beaucoup de façon d'arranger les groupements  $[PdS_4]$  plan carrés entre eux pour obtenir un édifice stable. La figure 6c montre comment le basculement des groupements  $[PdS_4]$  (semblable en cela au comportement des octaèdres dans la pyrite et la marcassite, voir figure 4) autorise l'établissement des liaisons X-X. Les unités  $[PdS_4]$  partagent des sommets d'une façon ondulée pour orienter les orbitales  $p_z^2$  qui sont perpendiculaires au plan des soufres vers les soufres des couches voisines (liaisons de van der Waals) (figure 6b). On peut à la rigueur considérer les deux soufres des deux feuilletts adjacents capant les atomes de palladium comme les deux sommets manquants d'un octaèdre qu'on aurait considérablement allongé. Ainsi se trouve expliquée l'anomalie de dimensionnalité présentée par les deux dichalcogénures de palladium.  $PdTe_2$  présente, quant à lui, une structure de type  $CdI_2$  polymérique avec un cation au degré d'oxydation proche de deux II.

### Cas particulier de certains ditellurures $MTe_2$ de la famille 2D

Dans les familles de composés lamellaires  $MX_2$ , comme nous l'avons vu plus haut, les niveaux d du métal de transition constituent des bandes situées à relativement haute énergie, ce qui assure la bonne stabilité des systèmes et des degrés d'oxydation IV stables du cation de transition. La question a cependant été posée [4] si, pour les chalcogénures lourds (essentiellement les tellurures) et pour les cations les moins électropositifs, des situations de recouvrement entre bande de valence de nature sp anionique et bande de conduction de nature d cationique n'étaient pas susceptibles d'avoir lieu. C'est ainsi que la série  $TiX_2$  (X = S, Se et Te) a été étudiée [4] à partir de structures de bandes qui sont représentées figure 7. Ainsi,  $TiS_2$  est un semi-conducteur, et l'équilibre des charges formelles  $Ti^{IV}S^{II}$  s'avère approprié pour rendre compte des propriétés de transport et des aspects structuraux (distances S-S  $\approx$  3,407 à 3,461 Å en accord avec la somme des rayons de

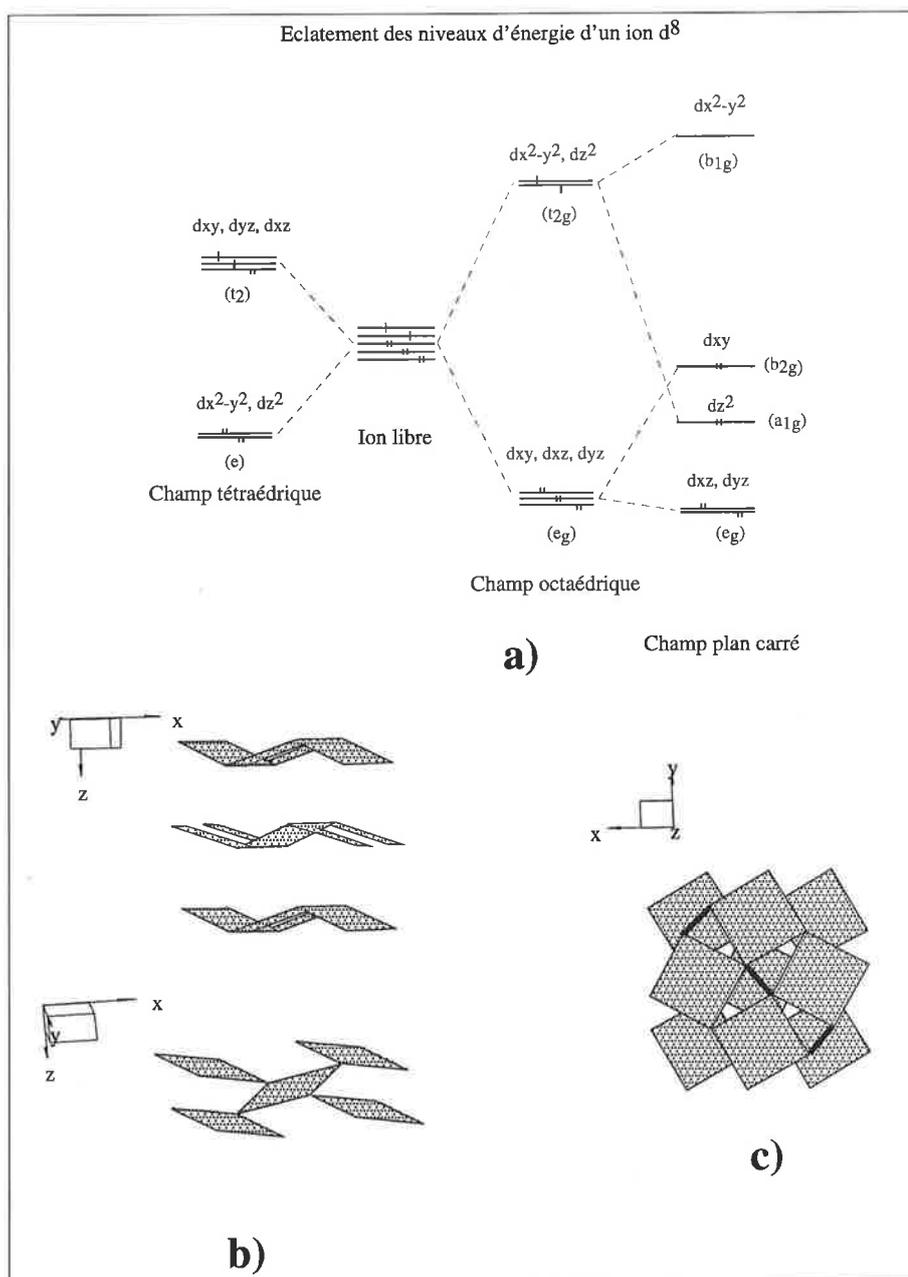


Figure 6.

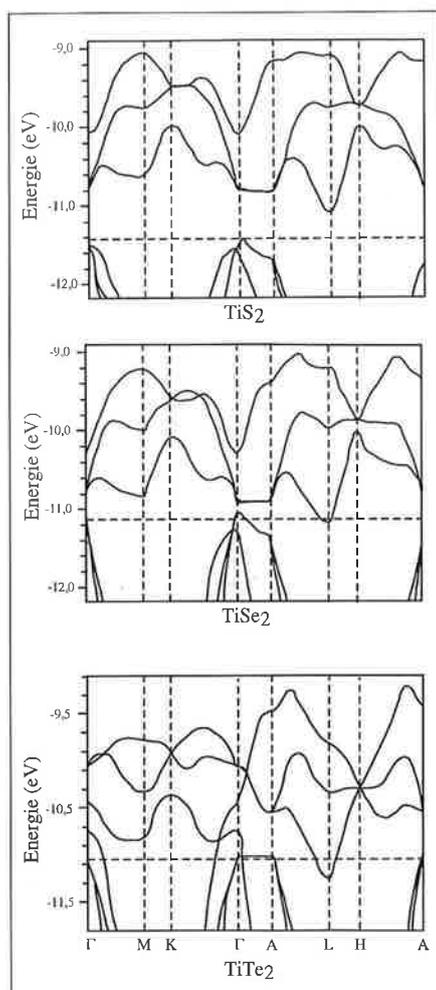


Figure 7.

van der Waals), ainsi que de la position des bandes d bien au-dessus des bandes sp.  $\text{TiSe}_2$  est lui un semi-métal et ceci correspond à une remontée importante de la bande anionique qui vient recouvrir très légèrement les niveaux cationiques. Le composé reste, en première approximation, de nature bidimensionnelle. Tout change pour  $\text{TiTe}_2$  qui est un métal et présente un important

recouvrement sp/d. Des calculs de population de recouvrement via une analyse de Mülliken ont permis de quantifier le transfert électronique  $\text{Te}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}}$  en prenant  $\text{TiS}_2$  comme référence. Ce transfert est de l'ordre de 0,38 électrons par titane. L'équilibre des charges dans  $\text{TiTe}_2$  est donc  $\text{Ti}^{3,6+}(\text{Te}^{1,8-})_2$ , ce qui met bien en évidence l'oxydation très significative de l'ion chalcogénure et la réduction du titane. Consécutivement à ce transfert de charge apparaissent des liaisons Te-Te interfeuillettes comme l'attestent les valeurs des populations de recouvrement intégrées au niveau de Fermi (0,011 e-/liaison), la distance Te-Te correspondante étant de 3,775 Å pour une somme des rayons de van der Waals de 4,10 Å. Ceci démontre bien que c'est le dépeuplement des niveaux les plus anti-liants de la bande anionique du tellure qui conduit à l'établissement de liaisons Te-Te. La preuve expérimentale de ces liaisons interanioniques peut être apportée par l'impossibilité de cliver les cristaux de  $\text{TiTe}_2$ , ce qui démontre également le caractère tridimensionnel de cette phase. La situation structurale et électronique se rapproche ainsi des phases type  $\text{IrTe}_2$ , la seule différence étant un transfert de moindre ampleur. Il est tout à fait remarquable d'observer que plusieurs autres phases  $\text{MTe}_2$  présentent le même phénomène, à savoir  $\text{VTe}_2$ ,  $\text{NbTe}_2$ ,  $\text{TaTe}_2$  et  $\text{WTe}_2$  [5]. Ceci conduit à introduire dans la famille des composés 2D (tableau I) des îlots de structure 3D, de la même façon que deux îlots de structure 2D existent dans la famille 3D, ces phénomènes prenant leur origine au niveau électronique.

## Conclusion

Ainsi, partant il y a plus d'une trentaine d'années de classifications structurales peu précises en ce qui concerne la famille des dichalcogénures de métaux de transition, Jean Rouxel a su nous montrer que l'origine de ces structures devait être cherchée dans les caractéristiques des structures électroniques et, pour la grande majorité, dans les compétitions redox existant entre niveaux de bandes électroniques anioniques et cationiques. Une bonne compréhension et modélisation de ces phénomènes a conduit à bien préciser les diverses situations et à en révéler la complexité. Nous devons à Jean Rouxel de nous avoir montré le chemin, de nous y avoir accompagnés, et de nous avoir donné les outils matériels et intellectuels pour mener ce travail à bien. Merci Jean.

## Références

- [1] Jobic S., Brec R., Rouxel J., *Journal of alloys and compounds*, **1992**, 178, p. 253-283.
- [2] Sandre E., Brec R., Rouxel J., *J. Phys. Chem. Solids*, **1989**, 50, p. 801-808.
- [3] Jobic S., Deniard P., Brec R., Rouxel J., Jouanneaux A., Fitch A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1991**, 598/599, p. 199-215.
- [4] Canadell E., Jobic S., Brec R., Rouxel J., Whangbo M., *J. Solid State Chem.*, **1992**, 99, p. 189-199.
- [5] Orion I., Rocha J., Jobic S., Abadie V., Brec R., Fernandez C., Amoureux J.C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1997**, 20, p. 3741-3749.