

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et la répartition des ions cuivre Cu^+ et Cu^{2+} dans les ferrites de cuivre

A. D'HUYSSER,*† B. LEREBOURS-HANNOYER,‡ M. LENGLET,‡
ET J. P. BONNELLE*

* *Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, ERA CNRS n° 458, ENSCL, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve D'Ascq Cédex, France, et ‡ Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté des Sciences et Techniques de Rouen, INSCIR, B.P. n° 8, 76130 Mont Saint Aignan Cédex, France*

Received December 16, 1980; in revised form April 8, 1981

XPS study of copper ferrite oxide spinels $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ with $0 < x \leq 0.5$ gives information about valence states and cationic distribution of copper in the spinel matrix. It appears that copper is monovalent and divalent and that Cu^{2+} and Cu^+ cations are found in the tetrahedral and octahedral O^{2-} anion environments. X-Ray irradiation induces reduction of tetrahedral Cu^{2+} to tetrahedral Cu^+ . The different copper types give shifted $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ lines, the intensity ratios of which can be used to evaluate the relative proportions of one type on each site. There is satisfactory agreement between our results, Mössbauer spectroscopy studies, and statistical calculations of cationic distribution. The transformation under X-ray irradiation is attributed to displacement of the redox equilibrium $\text{Cu}_{\text{Tetra}}^{2+} + \text{Fe}_{\text{Octa}}^{3+} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{Tetra}}^+ + \text{Fe}_{\text{Octa}}^{2+}$ in the sites.

1. Introduction

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (SPX ou ESCA) est avant tout une technique d'étude des couches superficielles des solides (5 à 50 Å de profondeur analysée suivant les solides considérés et l'énergie cinétique des photoélectrons émis). Dans ces conditions des résultats précis concernant la structure des solides semblent difficiles à obtenir.

D'autre part, l'énergie de liaison des électrons de coeur émis dépend de la valence formelle de l'élément émetteur (1) mais aussi de la configuration de la première sphère de coordination [nombre de coordination (2), symétrie (3) et distances

interatomiques (4, 5)] et du potentiel de Madelung (6). Tous ces effets, pour la majorité impossibles à chiffrer théoriquement, peuvent être masqués par la relaxation extraatomique (7) variable suivant les matrices solides considérées. On conçoit donc que la maîtrise de tous les paramètres évoqués précédemment ne peut être effective que dans des cas très particuliers et avec une exploration très systématique de solides références.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier les ferrites de cuivre $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0,5$) de structure spinelle dont la répartition et le degré d'oxydation des ions cuivre dans les deux types de sites de symétrie tétraédrique ou octaédrique sont encore sujets à discussion (8-13).

Si le fer est un élément dont l'énergie des

† To whom correspondence should be addressed.

photoélectrons est peu sensible à l'environnement et au degré d'oxydation (14), le cuivre se prête beaucoup plus favorablement à ce type d'étude (15, 16). Nous discuterons donc les résultats obtenus à partir des spectres photoélectroniques et nous comparerons nos conclusions à celles d'autres auteurs ayant utilisé des techniques d'approche différentes.

2. Partie Experimentale

2.1. Préparation des échantillons

La solution solide $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ a été étudiée par Jefferson et Mexmain (8, 9). Ce dernier auteur a en particulier précisé, dans une étude thermogravimétrique très complète, les limites de température entre lesquelles les recuits des mélanges d'oxydes $1 \text{ CuO} + m \text{ Fe}_2\text{O}_3$ doivent être effectués pour obtenir des phases spinelles pures. Le Tableau I établit la correspondance entre m et le taux de substitution x et présente pour chaque composition le domaine de température dans lequel la perte expérimentale de poids $\Delta P/P$ observée sur la courbe d'analyse thermogravimétrique correspond à la perte théorique.

Sur la base de ces travaux, nous avons préparé $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ et différents termes de la solution solide à partir de mélanges d'oxydes $\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ préalablement calcinés à l'air pendant 72 heures. Ces mélanges sont ensuite portés à une température correspondant au palier défini par l'analyse thermogravimétrique (Tableau I). A l'issue de ce dernier recuit, les échantillons sont trempés à l'eau ou à l'azote liquide. Dans ce dernier cas, la chute directe de l'échantillon placé dans un creuset de silice ou de platine dans du méthyl-2-butane, refroidi à la température de l'azote liquide, accroît la vitesse de trempe. Par rapport à la trempe classique à l'azote liquide, la formation autour du creuset d'une gaine gazeuse qui nuit aux échanges thermiques, est évitée; le milieu de trempe étant un liquide pâteux. Broyés immédiatement, les échantillons sont ensuite scellés sous vide en ampoule de Pyrex.

Le ferrite de cuivre $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ a été également préparé par réaction à l'état solide entre les oxydes Fe_2O_3 et Cu_2O introduits sous vide en ampoule de silice (17). Avant d'être portés à 1150°C , les mélanges sont calcinés à 900°C . Les contrôles physi-

TABLEAU I
QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$ ($0 < x \leq 0,5$)

| | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|
| m^a | 1,25 | 1,5 | 2,5 |
| x^a | 0,14 | 0,25 | 0,5 |
| Domaine de température ($^\circ\text{C}$) dans lequel le recuit doit être effectué pour obtenir la phase spinelle stoechiométrique | 1025-1050 | 1100-1150 | 1280-1300 |
| $\frac{\Delta P}{P}$ expérimental ^b | 0,45 | 0,82 | 1,68 |
| $\frac{\Delta P}{P}$ théorique | 0,47 | 0,83 | 1,67 |
| Structure | $Fd3m$ | $Fd3m$ | $Fd3m$ |

^a Correspondance $m \leftrightarrow x$ entre les formulations $1\text{CuO} + m\text{Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$.

^b $\Delta P/P$: perte de poids de l'analyse thermogravimétrique.

cochimiques usuels (détermination du paramètre de la maille cristalline et de la température de Curie) conduisent à des résultats en excellent accord avec ceux des autres auteurs (8, 9). L'analyse thermomagnétique, effectuée sous vide sur des échantillons d'une même composition mais provenant de séries différentes, montre une bonne reproductibilité de la température de Curie. Nous pouvons en conclure que la trempe n'a pas modifié les états d'oxydation que possèdent le fer et le cuivre à haute température dans ces oxydes.

2.2. Mesures SPX

Toutes les énergies de liaison ont été mesurées grâce à un spectromètre ESCA AEI ES 200 B équipé d'un tube à rayons X à anticathode d'aluminium. La radiation excitatrice est la radiation $AlK\alpha$ d'énergie 1486,6 eV. Les analyses sont effectuées sous un vide de 10^{-8} Torr. Les énergies sont référencées par rapport au niveau $1s$ du carbone de contamination dont la valeur est de 285 eV quand celle du niveau $4f7/2$ de l'or est de 84 eV par rapport au niveau de Fermi.

Les solides étudiés sont les composés de taux de substitution $x = 0,14$ ($Cu_{0,86}Fe_{2,14}O_4$), $x = 0,25$ ($Cu_{0,75}Fe_{2,25}O_4$) et les deux ferrites de formule $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ ($x = 0,5$) recuits à $1300^\circ C$ et à $1150^\circ C$ ($Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4^*$). Ils sont finement dispersés et déposés sur un support d'indium placé sur le porte-échantillons de la sonde d'introduction ESCA; cette technique assure un excellent contact électrique avec le spectromètre et aucun effet de charge n'a été constaté.

Les spectres de photoélectrons des niveaux C_{1s} , Fe_{2p} , $Cu_{2p3/2}$ et O_{1s} ont été enregistrés à $-50^\circ C$ et $+50^\circ C$. Nous avons en effet constaté qu'à $+50^\circ C$ (température "ambiante" dans la chambre du spectromètre), les spectres SPX du cuivre et du fer évoluaient pendant 4 à 5 heures en fonction du temps, alors qu'ils restaient stables à $-50^\circ C$. Les enregistrements pris à cette

dernière température sont donc certainement représentatifs du solide dans l'état initial issu de la préparation. Bien que le rapport signal sur bruit des réponses photoélectroniques du fer et du cuivre soit bon, les données expérimentales (nombre d'électrons collectés et énergies) ont été transcrites sur bande perforée dans le but d'être traitées par ordinateur. Certains de ces spectres ont ainsi été accumulés, puis lissés (atténuation du bruit de fond aléatoire) avant d'être résolus. On génère des pics gaussiens dont les hauteurs, largeurs à mi-hauteur et positions sont ajustées jusqu'à coïncidence entre les enveloppes théorique et expérimentale. Ce programme de convolution offre la possibilité de pouvoir faire varier certains paramètres expérimentaux entre des limites imposées alors que d'autres sont laissés flottants.

3. Résultats et discussion

3.1. Stoechiométrie

La modification des raies $Cu_{2p3/2}$ et Fe_{2p} avec la température nous a incités à préciser la stoechiométrie de chacun des ferrites étudiés.

L'intensité des raies d'un spectre permet d'obtenir des informations sur le nombre d'éléments émetteurs dans un état chimique donné. L'analyse quantitative directe d'un composé reste toutefois délicate car elle nécessite la connaissance de données expérimentales et instrumentales en général mal définies ou difficilement accessibles. Par contre, une analyse semi-quantitative, en utilisant des rapports d'intensité de pics, est toujours possible et autorise la comparaison du rapport des concentrations atomiques d'éléments appartenant à des familles chimiquement équivalentes (18).

Pour un échantillon d'épaisseur infinie on

a , selon le traitement proposé par Larson (19):

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{n_a \cdot \sigma_a \cdot \lambda_a \cdot T_a}{n_b \cdot \sigma_b \cdot \lambda_b \cdot T_b}$$

I_i est l'intensité d'un signal photoélectronique de l'élément i ,

σ_i sa section efficace de capture, λ_i la profondeur d'échappement du photoélectron,

n_i sa concentration atomique et T_i la transmission du spectromètre mesurée pour la valeur de l'énergie cinétique du photoélectron.

Si les effets de matrice (20) sont les mêmes d'un échantillon à l'autre, la quantité $\sigma_a \cdot \lambda_a \cdot T_a / \sigma_b \cdot \lambda_b \cdot T_b$ est une constante et le rapport I_a/I_b est une fonction linéaire du rapport atomique n_a/n_b .

Pour chaque composé on a donc mesuré le rapport des intensités des pics Fe_{2p} et $Cu_{2p_{3/2}}$ (Fig. 1). L'augmentation importante du fond spectral modifie la forme des raies correspondant aux électrons $2p$ du fer et la mesure de l'intensité a été faite de façon systématique, comme il est indiqué sur la Fig. 1, en supposant une correction linéaire de la ligne de base. Les résultats sont représentés sur la Fig. 2 où l'on a également indiqué la valeur du rapport I_{Fe}/I_{Cu} du spinelle inverse $Fe[CuFe]O_4$. On constate

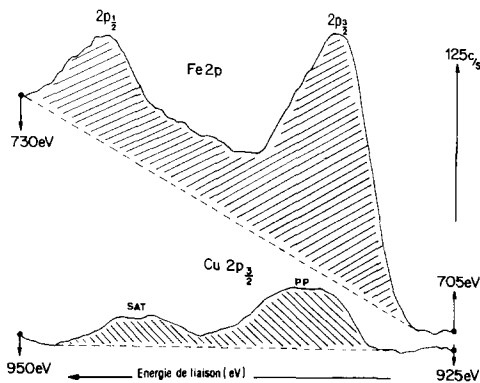


FIG. 1. Exemple de détermination d'un rapport I_{Fe}/I_{Cu} à partir des intensités des raies Fe_{2p} et $Cu_{2p_{3/2}}$.

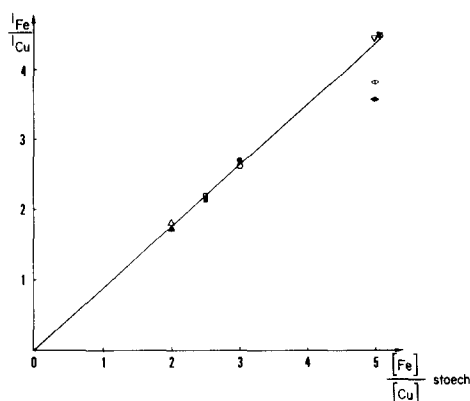


FIG. 2. Variations du rapport I_{Fe}/I_{Cu} en fonction du rapport stoechiométrique $[Fe]/[Cu]$. (Symboles pleins: mesures à $-50^\circ C$; Symboles creux: mesures à $+50^\circ C$.) Δ, \blacktriangle : $CuFe_2O_4$; \square, \blacksquare : $Cu_{0,86}Fe_{2,14}O_4$; \circ, \bullet : $Cu_{0,75}Fe_{2,25}O_4$; $\nabla, \blacktriangledown$: $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ recuit à $1150^\circ C$; \blacklozenge : $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ recuit à $1300^\circ C$.

une variation linéaire du rapport des réponses photoélectroniques du fer et du cuivre en fonction du rapport stoechiométrique $[Fe]/[Cu]$. Seul l'échantillon $Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ préparé à $1300^\circ C$ présente un rapport d'intensités un peu trop faible. La corrélation est aussi bonne à $-50^\circ C$ qu'à $+50^\circ C$; aucune différence notable des rapports I_{Fe}/I_{Cu} n'est constatée entre ces deux températures alors que la raie du cuivre, et dans une moindre mesure celle du fer, subit une forte modification de forme (Fig. 3). Ceci est un argument important en faveur de la conservation de la matrice spinelle,

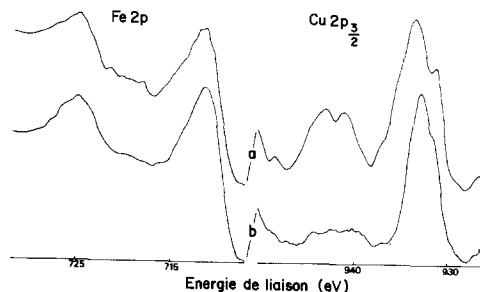


FIG. 3. Modifications des raies Fe_{2p} et $Cu_{2p_{3/2}}$ entre $-50^\circ C$ et $+50^\circ C$: (a) $-50^\circ C$; (b) $+50^\circ C$.

tout au moins dans les couches superficielles.

D'autre part, l'analyse radiocristallographique des échantillons avant et après l'étude SPX confirme le maintien de la structure spinelle dans la masse et rend donc peu probable l'hypothèse d'une dégradation de l'échantillon sous l'irradiation X.

3.2. Décomposition des raies $Cu_{2p3/2}$

Les oxydes de type spinelle dans lesquels les cations métalliques peuvent être dans des environnements tétraédriques ou octaédriques d'ions oxygène donnent des spectres SPX ne présentant en général pas de séparation notable entre les différentes raies d'un même cation dans ces deux types de sites (21). Néanmoins Oku et Hirokawa (22) ont montré qu'il était possible d'obtenir une décomposition en comparant les spectres de ces composés à ceux de matériaux similaires possédant des ions de même nature chimique, de même degré d'oxydation, mais dans un seul type d'environnement.

La raie $Cu_{2p3/2}$ des solides étudiés est de forme très complexe, elle présente une largeur à mi-hauteur importante (jusqu'à 6 eV) et un épaulement vers les faibles énergies de liaison. Nous nous sommes basés sur les points suivants pour effectuer sa décomposition:

—La raie $2p3/2$ d'un cuivre divalent, espèce paramagnétique, comporte une raie principale (PP) large (~ 3 eV) en raison d'un effet multiplet (23) et des raies satellites (SAT) attribuées à des transitions $3d \rightarrow 4s$ (24) ou à des transferts ligande \rightarrow métal (25). Elle possède systématiquement une énergie de liaison supérieure d'au moins 1 eV par rapport à celle du cuivre métal ($932,8 \pm 0,2$ eV) (26, 27).

—La raie $2p3/2$ d'un cuivre monovalent, espèce diamagnétique, ne présente ni effet multiplet, ni satellites. Elle est étroite ($\sim 1,5$

à 1,8 eV) et n'est que très peu décalée positivement (0,1 à 0,2 eV) par rapport au cuivre métal. Toutefois, Haber (16) signale l'existence d'une espèce de Cu^+ présentant un écart négatif dans certains molybdates de cuivre de structures mal définies. Enfin Romand (28) donne des valeurs décalées de $-0,7$ eV pour le Cu^+ de Cu_2Se et précise que les atomes de cuivre de ce solide occupent des sites tétraédriques et octaédriques.

A ces données d'ordre général viennent s'ajouter nos résultats:

—La structure spinelle est conservée pour tous les échantillons à $-50^\circ C$ et $+50^\circ C$ (Paragraphe précédent).

—Les caractéristiques de la raie correspondant à l'émission des électrons $2p3/2$ de l'ion Cu^{2+} en environnement octaédrique (Cu_6^{2+}) sont données par le spinelle inverse $Fe[CuFe]O_4$. Il s'agit d'une raie bien symétrique, d'allure gaussienne, d'énergie de liaison $934 \pm 0,2$ eV et de largeur à mi-hauteur $2,9 \pm 0,1$ eV.

—Les caractéristiques de la raie correspondant à l'émission des électrons $2p3/2$ de l'ion Cu^{2+} en environnement tétraédrique (Cu_4^{2+}) sont approchées par l'étude du spinelle $Cu[Cr_2]O_4$. On détermine pour celui-ci une largeur à mi-hauteur identique à celle du composé précédent tandis que l'énergie de liaison vaut 935,2 eV. On peut donc admettre que pour les ions Cu^{2+} en environnement tétraédrique dans les ferrites la raie correspondante aura également une largeur à mi-hauteur de $2,9 \pm 0,1$ eV et une énergie de liaison supérieure à celle des ions Cu^{2+} en environnement octaédrique. Ce phénomène avait déjà été observé pour les ions cobalt Co^{2+} (2, 21).

—L'énergie des photoélectrons $2p3/2$ du cuivre responsable de l'épaulement vers les basses énergies de liaison est facile à déterminer dans les cas étudiés. Cette énergie égale à $931,3 \pm 0,2$ eV est décalée négativement par rapport au cuivre métal. Nous l'attribuons donc à un cuivre monovalent et

donnons une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 1,6 eV.

—Deux considérations supplémentaires nous amènent à conclure à la présence d'une quatrième espèce de cuivre. L'énergie des photoélectrons $2p_{3/2}$ correspondante est comprise entre 934 et 931,3 eV. D'une part l'écart énergétique de 2,7 eV entre Cu^{2+} et le Cu^+ à 931,3 eV est trop important pour que la séparation entre ces deux espèces ne soit pas marquée par la présence d'une vallée spectrale profonde. D'autre part à $+50^\circ\text{C}$ l'épaule est beaucoup moins net qu'à -50°C (Fig. 3) et semble indiquer la croissance d'une espèce cuivre entre ces deux températures. Le fait que la variation de l'allure du spectre se fasse en fonction de la température suggère une réduction d'un Cu^{2+} en Cu^+ (ce point sera précisé par la suite) et il est logique d'attribuer à ce cation Cu^+ une énergie

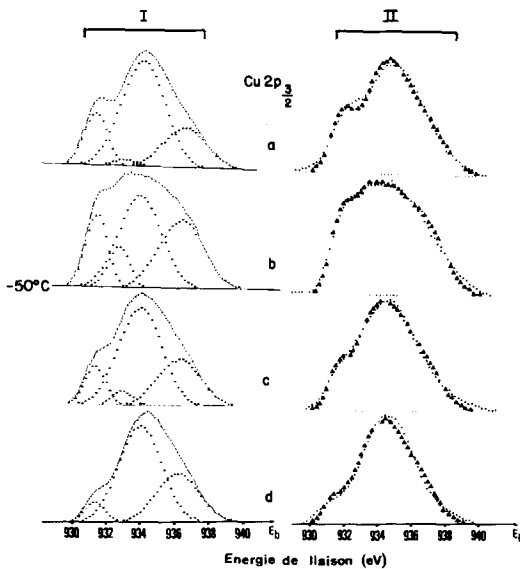


FIG. 4. Décomposition de la raie principale $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ enregistrée à -50°C : (a) $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ recuit à 1300°C ; (b) $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ recuit à 1150°C ; (c) $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$; (d) $\text{Cu}_{0,88}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$. (I, ●●●●● Pics décomposés et - - - - - enveloppe résultante; II, ▲▲▲▲▲ Enveloppe expérimentale et ······ enveloppe théorique.)

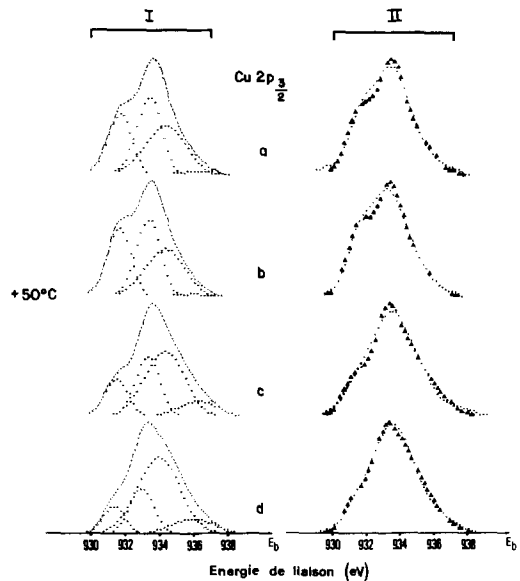


FIG. 5. Décomposition de la raie principale $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ enregistrée à $+50^\circ\text{C}$. (a) $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ recuit à 1300°C ; (b) $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ recuit à 1150°C ; (c) $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$; (d) $\text{Cu}_{0,88}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$. (I, ●●●●● Pics décomposés et - - - - - enveloppe résultante; II, ▲▲▲▲▲ Enveloppe expérimentale et ······ enveloppe théorique.)

d'électrons $2p_{3/2}$ voisine de 933 eV et une largeur à mi-hauteur proche de 1,6 eV.

—Enfin, nous considérons que les déplacements de raie qui pourraient être attribués à la couche externe des échantillons (29) sont négligeables. Ceci suppose que la première sphère de coordination des ions cuivre est peu perturbée par la surface.

A partir de ces considérations la méthode a consisté en premier lieu à préciser sur l'un des spectres l'énergie de liaison des ions Cu^{2+} en environnement tétraédrique. La superposition entre l'enveloppe ainsi obtenue et l'enveloppe expérimentale a ensuite été améliorée suivant la procédure décrite au paragraphe 2.2., puis on a reporté les meilleurs jeux de réponses dans les décompositions des autres spectres. Chacune des raies principales $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ enregistrées à -50°C et $+50^\circ\text{C}$ pour les quatre échantillons a ainsi été décomposée en quatre composantes distinctes (Figs 4 et 5) dont

les caractéristiques sont données dans le Tableau II.

Plusieurs remarques peuvent être faites:

(a) La fiabilité de la décomposition proposée est étayée par le fait que les caractéristiques des raies de chaque espèce susceptible d'être présente dans les composés sont conservées pour les 8 spectres. Les enveloppes théorique et expérimentale sont pratiquement confondues dans chacun des cas, l'écart n'excédant jamais 3%.

(b) A +50°C, le signal correspondant aux ions Cu_T^{2+} a pratiquement disparu alors que l'intensité du signal associé aux ions Cu^+ dont la raie est centrée à 932,8 eV, augmente. La structure du solide n'étant pas modifiée nous pouvons émettre l'hypothèse que ces ions Cu^+ sont en sites tétraédriques et proviennent de la réduction $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$. En conséquence, la dernière espèce de cuivre, d'énergie de liaison 931,3 eV, pourrait être attribuée à des ions Cu^+ en sites octaédriques, l'écart énergétique négatif étant à rapprocher de celui signalé plus haut par Romand. La proportion relative de ce cuivre varie peu dans les différents solides.

(c) Les hypothèses émises dans ce paragraphe sont en accord avec le fait que le composé CuFe_2O_4 qui ne contient pratiquement que des ions Cu^{2+} n'évolue pas en fonction du temps à +50°C.

(d) Il est également intéressant de noter

TABLEAU II

CARACTÉRISTIQUES DE LA RAIE PRINCIPALE $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$
SUIVANT L'ENVIRONNEMENT ET LE DEGRÉ
D'OXYDATION

| | Energie de liaison (eV) | Largeur à mi-hauteur (eV) | $\frac{I_{\text{SAT}}^a}{I_{\text{PP}}}$ |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------------|--|
| Cu_T^{2+} tétraédrique | 936,2 ± 0,2 | 2,9 ± 0,1 | 0,85 ± 0,05 |
| Cu_T^{2+} octaédrique | 934,0 ± 0,2 | 2,9 ± 0,1 | 0,55 ± 0,05 |
| Cu_T^+ tétraédrique | 932,8 ± 0,2 | 1,6 ± 0,1 | 0 |
| Cu_T^+ octaédrique | 931,3 ± 0,2 | 1,5 ± 0,1 | 0 |

^a Rapport Intensité du pic satellite/Intensité du pic principal.

TABLEAU III

VALEURS EXPÉRIMENTALES DU RAPPORT $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$
COMPARÉES AUX VALEURS THÉORIQUES DÉDUITES DE
LA DÉCOMPOSITION DES RAIES

| Composé | $\frac{I_{\text{SAT}}}{I_{\text{PP}}}$ à -50°C | | $\frac{I_{\text{SAT}}}{I_{\text{PP}}}$ à +50°C | |
|--|--|---------|--|---------|
| | Expéri- mental | Calculé | Expéri- mental | Calculé |
| $\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ | 0,50 | 0,52 | 0,26 | 0,23 |
| $\text{Cu}_{0,8}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$ | 0,45 | 0,50 | 0,21 | 0,22 |
| $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ | 0,52 | 0,54 | 0,34 | 0,36 |
| $\text{Cu}_{0,88}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$ | 0,62 | 0,61 | 0,44 | 0,42 |

que l'écart énergétique $\text{Cu}_T^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}_T^+$ est du même ordre de grandeur que l'écart $\text{Cu}_0^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}_0^+$.

3.3. Etude des raies satellites

Seuls les ions Cu^{2+} donnent des raies principales $2p_{3/2}$ accompagnées de raies satellites. Ces dernières sont très larges et n'ont jamais été résolues. Toutefois, le rapport des intensités des raies satellite et principale $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ est caractéristique d'un type d'environnement (30). Dans le cas des ions Cu^{2+} en environnement octaédrique, ce rapport est de $0,55 \pm 0,05$ (composé CuFe_2O_4), pour les ions Cu_T^{2+} ce rapport est de $0,85 \pm 0,05$ (composé CuCr_2O_4). Si on admet ces deux valeurs pour les composés $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$, il est alors possible de calculer théoriquement $I_{\text{SAT}}/I_{\text{PP}}$ pour tous les spectres décomposés et de comparer les valeurs obtenues aux valeurs expérimentales. C'est l'objet du Tableau III où l'on constate un accord tout à fait satisfaisant qui renforce les hypothèses faites sur la nature des espèces cuivre responsables de telle ou telle raie.

3.4. Proportion de cuivre dans les sites tétraédriques

A ce stade de la discussion, il est nécessaire de comparer entre eux les résultats de la littérature. Le Tableau IV regroupe quel-

TABLEAU IV
QUELQUES FORMULATIONS DU FERRITE $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$

| Site tétraédrique | | Site octaédrique | | Références |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|--|--------------|
| $\text{Cu}_{0,5}^+$ | $\text{Fe}_{0,5}^{3+}$ | | Fe_{2}^{3+} | (9) |
| Cu_x^+ | Fe_{1-x}^{3+} | $\text{Cu}_{0,5-x}^+$ | $\text{Fe}_{1,5+x}^{3+}$ ($0,15 < x < 0,3$) | (10) |
| $\text{Cu}_{0,224}^+$ | $\text{Fe}_{0,776}^{3+}$ | $\text{Cu}_{0,276}^+$ | $\text{Fe}_{1,724}^{3+}$ | (11) |
| | $\text{Cu}_{0,27}^{2+}$ | | $\text{Cu}_{0,25}^{2+}\text{Fe}_{0,48}^{2+}$ | (31) |
| $\text{Cu}_{0,24}^+$ | $\text{Fe}_{0,73}^{3+}$ | | $\text{Fe}_{1,27}^{3+}$ | (32) |
| | $\text{Fe}_{0,76}^{3+}$ | | $\text{Cu}_{0,28}^{2+}\text{Fe}_{0,21}^{2+}$ | (32) |
| | | | $\text{Cu}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}$ | (12, 13, 33) |
| | | | $\text{Cu}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{2}^{3+}\text{O}_4^\dagger$ | (34) |

† Répartition dans les sites non indiquée.

ques formulations chimiques proposées pour un des composés ($\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$) de la solution solide. Différentes sortes de distributions ont été décrites, certaines d'entre elles sont en accord avec nos propositions, d'autres sont totalement incompatibles avec les spectres SPX qui, en tout état de cause, font apparaître au moins quatre espèces cuivre. Dans ce paragraphe et le paragraphe suivant on s'est essentiellement intéressé aux ions cuivre en sites tétraédriques responsables de l'évolution de la raie $\text{Cu}_{2p3/2}$.

Le Tableau V donne les valeurs des proportions des ions en sites tétraédriques (Cu_T^{2+} et Cu_T^+) comparées à des calculs de répartition statistique du cuivre à haute température (35) et à des résultats très récents obtenus en spectroscopie Möss-

bauer (13, 36) et diffraction X (37). Les valeurs SPX affichées dans ce tableau sont les données brutes résultant de calculs de rapports d'intensités de raies. Il est en effet extrêmement difficile de préciser l'erreur commise, on peut simplement dire que dans l'hypothèse des quatre raies telle que nous l'avons proposée et argumentée l'erreur est inférieure à 20%. On obtient donc une cohérence acceptable entre les valeurs obtenues par les différentes techniques.

Il faut en particulier souligner l'accord entre nos mesures et les calculs de répartition statistique de Nanba (35), ceci tendrait à prouver que la trempe laisse les distributions et les degrés d'oxydation des cations inchangés.

Après l'irradiation X à +50°C la quantité totale d'ions cuivre en sites tétraédriques

TABLEAU V
PROPORTIONS DE Cu^{2+} ET Cu^+ EN SITES TÉTRAÉDRIQUES (Cu_T^{2+} , Cu_T^+) DÉDUITES D'ÉTUDES SPX, MÖSSBAUER, DIFFRACTION X ET DE CALCULS DE RÉPARTITION STATISTIQUE

| Echantillon | SPX à -50°C | | Statistique | | Mössbauer* et diffraction X† | SPX à +50°C | |
|--|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|-----------------|
| | Cu_T^{2+} | Cu_T^+ | Cu_T^{2+} | Cu_T^+ | | Cu_T^{2+} | Cu_T^+ |
| $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ | 0,15 | 0,01 | 0,166 ^a | 0,058 ^a | $0,20 \pm 0,05^{*+\dagger}$ | 0,03 | 0,14 |
| $\text{Cu}_{0,73}\text{Fe}_{2,23}\text{O}_4$ | 0,25 | 0,02 | 0,248 ^b | 0,04 ^b | $0,20 \pm 0,05^\dagger$ | 0,12 | 0,14 |
| $\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$ | 0,28 | ~0 | 0,284 ^b | 0,025 ^b | $0,20 \pm 0,05^\dagger$ | 0,13 | 0,12 |
| $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^\dagger$ | 0,20 | 0,03 | 0,166 ^a | 0,058 ^a | $0,30 \pm 0,05^{*+\dagger}$ | 0,02 | 0,14 |

^a Valeurs calculées par Nanba (35).

^b Valeurs déduites des formulations de Nanba.

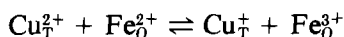
TABLEAU VI
 PROPORTIONS DE Cu^{2+} ET Cu^+ EN SITES TÉTRAÉDRIQUES (Cu_T^{2+} , Cu_T^+) ET DE Fe^{2+} EN SITES OCTAÉDRIQUES (Fe_O^{2+})

| Echantillon | SPX à -50°C | | | SPX à $+50^\circ\text{C}$ | | |
|--|---------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------|-----------------|--------------------|
| | Cu_T^{2+} | Cu_T^+ | Fe_O^{2+} | Cu_T^{2+} | Cu_T^+ | Fe_O^{2+} |
| $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ | 0,15 | 0,01 | 0,44 | 0,03 | 0,14 | 0,25 |
| $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ | 0,25 | 0,02 | 0,16 | 0,12 | 0,14 | 0,02 |
| $\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$ | 0,28 | ~0 | 0,11 | 0,13 | 0,12 | ~0 |
| $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$ | 0,20 | 0,03 | 0,41 | 0,02 | 0,14 | 0,25 |

est conservée pour tous les échantillons, à l'exception du composé $\text{Cu}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4^*$.

3.5. Existence d'une réaction d'oxydo-réduction

L'obtention du spectre SPX à $+50^\circ\text{C}$ entraîne donc une réaction du type $\text{Cu}_T^{2+} \rightarrow \text{Cu}_T^+$. Cette réaction a lieu uniquement sous irradiation X (un échantillon laissé sous vide une dizaine d'heures à $+50^\circ\text{C}$, puis refroidi à -50°C , présente un spectre $\text{Cu}_{2p3/2}$ identique à celui d'un échantillon frais, ce qui n'est pas le cas après irradiation à $+50^\circ\text{C}$). La transformation observée est irréversible et s'accompagne d'une modification sensible du spectre du fer sans qu'il soit possible d'en préciser la nature. Toutefois, compte tenu du fait que l'on peut calculer à partir du spectre du cuivre les proportions des différentes espèces cuivre, et en tenant compte de la stoechiométrie et de la neutralité électrique du spinelle, la quantité de fer à l'état d'oxydation deux peut être déterminée (Tableau VI). Il est alors remarquable de constater que, lorsque la quantité de fer à l'état d'oxydation 2+ est nulle la réduction des ions Cu_T^{2+} est stoppée pour les deux échantillons $\text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{2,25}\text{O}_4$ et $\text{Cu}_{0,86}\text{Fe}_{2,14}\text{O}_4$ qui comptent respectivement 0,12 Cu_T^{2+} et 0,13 Cu_T^{2+} à $+50^\circ\text{C}$. Ce phénomène peut être rattaché à la réaction d'oxydo-réduction:



déjà proposée par d'autres auteurs (38) et qui intervient en principe à température plus élevée mais qui pourrait être induite par le rayonnement X en SPX.

4. Conclusion

L'ensemble des résultats de cette étude nous amènent à formuler les conclusions suivantes:

(a) En accord avec Haber (16) le cuivre apparaît comme un élément dont les différentes coordinations sont séparables par SPX. Le cuivre divalent en site tétraédrique possède une énergie de photoélectrons $2p3/2$ supérieure à celle de Cu^{2+} en site octaédrique.

(b) Il semble bien que dans certaines conditions de préparation d'oxydes mixtes à base de cuivre (réactions à l'état solide entre CuO ou Cu_2O et un deuxième oxyde) le cuivre monovalent à son tour présente différentes coordinations également séparables par SPX. Les écarts énergétiques entre cuivres de mêmes coordinations mais de valences différentes sont du même ordre de grandeur.

(c) En ce qui concerne la solution solide $1\text{CuO} + m\text{Fe}_2\text{O}_3$ l'analyse des spectres SPX $\text{Cu}_{2p3/2}$ de différents composés fait apparaître dans tous les solides le cuivre dans ses deux états de valence. La répartition proposée pour cet élément entre les sites tétraédriques et octaédriques du ré-

seau est en bon accord avec les données récentes de la littérature.

(d) Enfin nous mettons en évidence l'existence d'une réaction d'oxydo-réduction entre cations de différents sites au sein du solide. Le déplacement plus ou moins important de cette réaction dans un sens ou dans l'autre peut expliquer les désaccords constatés dans la littérature sur les formulations chimiques des ferrites à base de cuivre.

Remerciements

Nous remercions Madame C. Choain, Ingénieur au CNRS, pour l'aide qu'elle nous a apportée lors de l'étude sur ordinateur de la décomposition des raies $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$.

Note additionnelle. Une méthode de déconvolution et de filtrage par transformée de Fourier (39-42) a été récemment mise au point au laboratoire par Mr. Mendialdua et Mr. Marchal, Ingénieur CNRS. Dans cette méthode on simule la fonction appareillage du spectromètre à partir de la convolution d'une fonction excitatrice et d'une fonction analyseur. La fonction excitatrice est assimilée à une somme de fonctions Lorentziennes et la fonction analyseur à une fonction Gaussienne de largeur à mi-hauteur E/R (E énergie cinétique du photoélectron analysé, R résolution de l'analyseur).

Le programme employé soustrait les perturbations apportées par les raies satellites $K\alpha_3$ et $K\alpha_4$ et offre également la possibilité de soustraire le bruit de fond des électrons inélastiques (43). Il en résulte une accentuation des accidents de l'enveloppe expérimentale mettant mieux en évidence la présence de différentes raies. Le procédé appliqué aux raies complexes $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ confirme les tendances observées sur les spectres originaux (existence de trois ou quatre espèces cuivre suivant le spectre examiné).

Références

1. K. SIEGBAHN *et al.*, "E.S.C.A.: Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy." Almqvist & Wiksells, Uppsala (1967).
2. J. P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT, ET A. D'HUYSSER, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **7**, 151 (1975).
3. L. J. MATIENZO, L. YIN, S. O. GRIM, ET W. E. SWARTZ, *Inorg. Chem.* **12**, 12 (1973).
4. D. S. URCH ET S. MURPHY, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 167 (1974).
5. V. I. NEFEDOV, N. P. SERGUSHIN, ET J. V. SALYN, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 81 (1976).
6. J. Q. BROUGHTON ET P. S. BAGUS, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **20**, 261 (1980).
7. R. HOOGEWIJS, L. FIERMANS, ET J. VENNIK, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **1**, 109 (1976).
8. C. F. JEFFERSON, *J. Appl. Phys.* **36**, 1165 (1965).
9. J. MEXMAIN, *Ann. Chim.* **6**, 297 (1971).
10. S. MIYAHARA ET Y. KINO, *Japan. J. Appl. Phys.* **4**, 310 (1965).
11. A. NAGARAJAN ET A. H. AGAJANIAN, *J. Appl. Phys.* **41**, 1642 (1970).
12. J. THERY ET R. COLLONGUES, *C.R. Acad. Sci.* **254**, 685 (1962).
13. M. LENGLET, *Rev. Chim. Min.* **5**, 1169 (1968).
14. C. R. BRUNDLE, T. J. CHUANG, ET K. WANDEL, *Surface Sci.* **68**, 459 (1977).
15. A. D'HUYSSER, A. LUCHETTI, G. WROBEL, ET J. P. BONNELLE, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **2**, 609 (1977).
16. J. HABER, T. MACHEJ, L. UNGIER, ET J. ZIOLKOWSKI, *J. Solid State Chem.* **25**, 207 (1978).
17. B. LEREBOURS, J. DURR, A. D'HUYSSER, J. P. BONNELLE, ET M. LENGLET, *Phys. Status Solidi A* **61**, K175 (1980).
18. D. BRION ET J. ESCARD, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **1**, 227 (1976).
19. P. E. LARSON, *Anal. Chem.* **44**, 1678 (1972).
20. D. M. HERCULES, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **5**, 811 (1974).
21. M. OKU ET K. HIROKAWA, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 475 (1976).
22. M. OKU ET K. HIROKAWA, *J. Solid State Chem.* **30**, 45 (1979).
23. I. G. MAIN ET J. F. MARSHALL, *J. Phys. C* **9**, 1603 (1976).
24. T. ROBERT ET G. OFFERGELD, *Phys. Status Solidi* **14**, 277 (1972).
25. K. S. KIM, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **3**, 49 (1974).
26. N. S. MCINTYRE ET M. G. COOK, *Anal. Chem.* **47**, 13 (1975).
27. I. NAKAI, Y. SUGITANI, K. NAGASHIMA, ET Y. NIWA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 789 (1978).
28. M. ROMAND, M. ROUBIN, ET J. P. DELOUME, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **13**, 229 (1978).
29. TRAN MINH DUC, C. GUILLOT, Y. LASSAILLY, J. LECANTE, Y. JUGNET, ET J. VEDRINE, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 789 (1979).
30. D. C. FROST, A. ISHITANI, ET C. A. McDOWELL, *Mol. Phys.* **24**, 861 (1972).

31. E. KITZINGER ET Z. SIMSA, *Czech. J. Phys. B* **18**, 955 (1968).
32. L. CERVINKA ET Z. SIMSA, *Czech. J. Phys. B* **20**, 470 (1970).
33. E. KORDES ET E. ROTTIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **264**, 34 (1951).
34. K. OHBAYASHI ET S. IIDA, *J. Phys. Soc. Japan* **23**, 776 (1967).
35. N. NANBA, *J. Appl. Phys.* **49**, 2950 (1978).
36. B. LEREBOURS ET M. LENGLET, Communication à l'Assemblée Générale de la Société Chimique de France, Bordeaux, septembre 1980. *Bull. Soc. Chim.* à paraître.
37. J. DURR, Thèse de Doctorat d'Etat, Lille 1980.
38. Z. SIMSA, *J.E.E.E. Trans. Magnet.* **3**, 592 (1969).
39. G. K. WERTHEIM, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **6**, 181 (1975).
40. R. BEATHAM ET A. F. ORCHARD, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **9**, 85 (1976).
41. R. BRACEWELL, "The Fourier Transform and its Applications." McGraw-Hill, New York (1965).
42. E. ORAM-BRIGHAM, "The Fast Fourier Transform." Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1974).
43. E. ANTONIDES *et al.*, *Phys. Rev. B* **15**, 1669 (1977).