

Environnement tétraédrique de l'ion Cu^{2+} et structure fine du seuil d'absorption K dans quelques chromites: application à l'étude d'oxydes à valence mixte

M. LENGLET,* J. LOPITAUX, ET J. ARSENE

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques, INSCIR, B.P. 8, 76130 Mont-Saint-Aignan Cedex, France

Received April 26, 1983, and in revised form July 18, 1983

Copper zinc and copper manganese spinel chromites are studied using neutron diffraction. Cr^{3+} ions in tetrahedral environments are observed in CuCr_2O_4 and $\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_2\text{O}_4$. These results leads to a new interpretation of the optical spectra (drs). The measurement of X-ray absorption fine structure of copper in the near edge rayon (Xanes) have been obtained using the Lure synchrotron radiation sources (Orsay, France). The spectra of Cu^{2+} in the tetrahedral environment of a quadratic or cubic matrix are characterized by the splitting of the main peak in the range 18–23 eV above the $1s \rightarrow 3d$ transition. The X-ray absorption spectroscopy reveals the two oxidation states of copper in mixed oxides such as CuCrMnO_4 . The copper(I) $1s \rightarrow 4s$ transition is observed as a shoulder located at 10 eV on the slope of the main peak. A finer structure appears in the derivative spectrum.

1. Introduction

L'ion Cr^{3+} est l'ion trivalent qui manifeste l'énergie préférentielle la plus élevée pour la coordination octaédrique dans les oxydes spinelles, il s'ensuit que les chromites $M\text{Cr}_2\text{O}_4$, dont le chromite cuivrique, doivent posséder la structure spinelle directe. Or, les travaux les plus récents attribuent à CuCr_2O_4 un taux d'inversion de 10%.

L'analyse des composés cubiques du système $\text{CuCr}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ en diffraction des rayons X et de neutrons (Réf. (6), Tableau I) révèle une occupation de 20% des sites tétraédriques par le manganèse. D'autres auteurs considèrent le composé CuCrMnO_4 comme un spinelle direct correspondant aux

formules suivantes: $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4^{2-}$ ou $\text{Cu}^{2+}[\text{Cr}^{3+}\text{Mn}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$.

La méconnaissance actuelle de la formule cationique et des états d'oxydation du cuivre et du manganèse dans ces matériaux nous a incités à en reprendre l'étude au moyen de nouvelles méthodes physiques de caractérisation (spectrométrie d'émission et d'absorption X, ESCA). Ces travaux doivent ultérieurement conduire à une approche expérimentale du processus de délocalisation électronique dans ces oxydes de cuivre et de manganèse à valence mixte.

Cet article, essentiellement consacré à l'étude de la structure fine du seuil d'absorption K de l'ion Cu^{2+} dans l'environnement tétraédrique, déformé ou non, de la structure spinelle, illustre les possibilités de la spectrométrie d'absorption X dans le domaine de la caractérisation des degrés d'ox-

* To whom correspondence should be addressed.

TABLEAU I

Formule	Structure cristallographique						Ref.
	Groupe d'espace	Paramètres (Å)			Environnement du cuivre		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>u</i>	Td	Oh	
CuCr ₂ O ₄	$\bar{I}4\ 2d$	8,55	7,78		100%		(1, 2)
CuCrMnO ₄	$I4_1/amd\ (Q)$	8,53	7,79		90%	10%	(3, 4, 5, 10)
	$Fd\bar{3}m\ (C)$	8,32		0,385	100%(Cu ²⁺)		(7)
		8,31			100%(Cu ²⁺)		(8)
		8,31			80%	20%	(6)
Cu _{1-x} Zn _x Cr ₂ O ₄	$\frac{Q}{x \leq 0,5}$	$\frac{C}{x \geq 0,45}$					(7)
	$x \leq 0,4$	$x \geq 0,45$			100%		(9)
	$x \leq 0,45$	$x > 0,5$					(10)

ydation du cuivre dans les oxydes à valence mixte. Le Tableau I regroupe les principales données bibliographiques relatives aux composés analysés dans ce mémoire.

2. Partie expérimentale

CuCr₂O₄ et les chromites mixtes de cuivre et de zinc sont obtenus par calcination à l'air de mélanges d'oxydes. Les recuits sont effectués à la température maximale compatible avec la stabilité thermique de l'échantillon préparé et prolongés le temps nécessaire pour éliminer les chromates. Les conditions retenues pour le chromite cuivrique correspondent à des recuits de 6 à 8 semaines, à 850°C.

La synthèse du composé CuCrMnO₄ s'effectue par décomposition du mélange des nitrates de cuivre, chrome, et manganèse et calcination à 750°C pendant 1 semaine.

Les échantillons refroidis lentement sont contrôlés par diffraction X et spectrométrie infrarouge (l'absence d'absorption vers 950 cm⁻¹ garantit l'élimination des chromates).

Les spectres de diffraction de neutrons ont été effectués au Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du

CEN de Saclay et au Département de Recherche fondamentale du CEN de Grenoble au moyen du Multi détecteur de Siloe.

Les mesures d'absorption X ont été réalisées sur le rayonnement synchrotron fourni par l'anneau DCI à Orsay. Le monochromateur utilisé est un monocristal "channel-cut" en silicium utilisant la réflexion 220: sa fonction de résolution globale à 9 keV a une largeur de 2,5 eV et permet de mesurer des déplacements de seuil avec une précision de 0,3–0,4 eV. L'absorption par l'échantillon est déduite des mesures de l'intensité du faisceau monochromatique dans des chambres à ionisation placées avant et après l'échantillon pour des orientations successives du monochromateur. Le pas, constant en énergie, est de 0,25 eV environ pour l'étude fine des seuils. L'étalonnage en énergie est obtenu en adoptant pour la position du pic d'intensité maximale du cuivre métal la valeur 8991 eV. Il en résulte un déplacement de 3,5 eV vers les énergies inférieures pour le seuil du métal situé d'après les tables internationales à 8980,3 eV.

Tous les échantillons ont été réalisés par simple dépôt de poudre entre deux bandes de ruban adhésif. La masse est calculée de manière à obtenir une absorption de 80%

aux énergies supérieures à celle de la discontinuité K .

L'acquisition des données (intensités avant et après l'échantillon en fonction de l'énergie) et le pilotage du monochromateur sont effectués à l'aide d'un mini-ordinateur PDP 11.04.

Le déplacement du seuil est apprécié en mesurant l'intervalle défini par les intersections de la ligne de base des spectres normalisés avec les droites prolongeant la partie rectiligne du pic relatif à la transition $1s \rightarrow 4s$ du métal et du composé.

Les spectres optiques sont obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Beckman M IV muni d'un dispositif de réflectance diffuse avec sphère d'intégration, à partir des pastilles utilisées en infrarouge.

3. Etude structurale et détermination des environnements du cuivre

L'interprétation des spectres optiques des composés cubiques du système $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$ proposée par Reinen est in-

compatible avec la structure spinelle directe.

Récemment, nous avons mis en évidence, par analyse des propriétés optiques de chromigallates de lithium, la possibilité pour l'ion Cr^{3+} de se situer dans un environnement tétraédrique (11, 12). Aussi, avons nous cherché à établir avec la plus grande précision, la structure du chromite cuivrique, de CuCrMnO_4 et d'un mixte du domaine cubique du système $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($x = 0,75$).

Les résultats consignés dans le Tableau II permettent une nouvelle interprétation des spectres optiques de composés tels $\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Fig. 1) et confirment la plus grande tendance des ions Cr^{3+} à se situer dans un environnement tétraédrique lorsqu'ils sont associés au cuivre (II). Le chromimanganite de cuivre présente une inversion de 10%, résultat en accord avec celui de Huber (6).

Une première analyse du spectre du composé $\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ montre une parfaite identité dans le domaine $5000\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$ avec celui publié par Reinen (9). En dess-

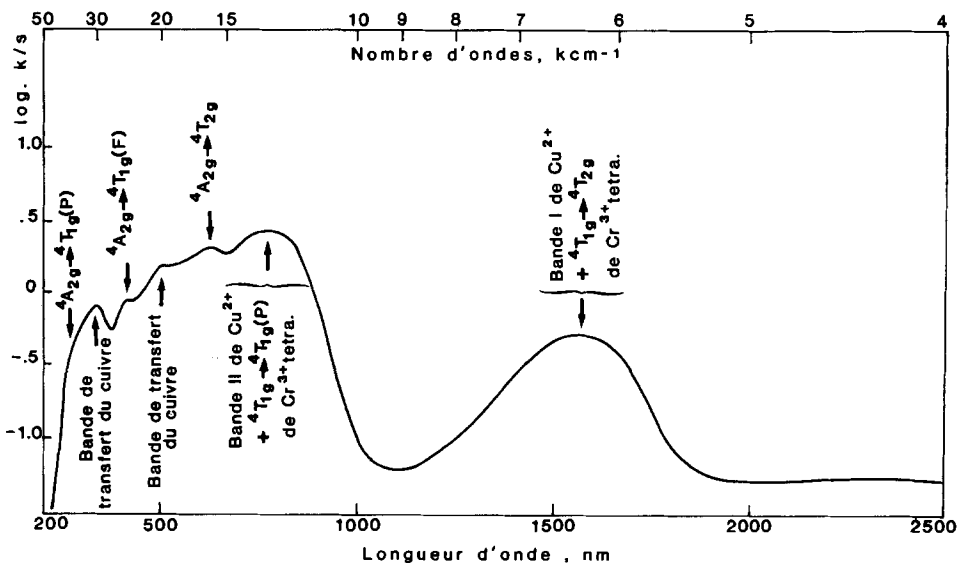


FIG. 1. spectre optique de $\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$.

TABLEAU IIa

ETUDE STRUCTURALE DE CHROMITES DE CUIVRE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS: CuCr₂O₄ QUADRATIQUE

Plan	<i>I</i> _{exp.}	<i>I</i> _{calc.}	
		Cu[Cr ₂]O ₄ ^a (spinel direct)	Cu _{0,9} Cr _{0,1} [Cu _{0,1} Cr _{1,9}]O ₄ (inversion de 10%)
101	0	0	4
224	227	240	224
112	306	333	304
211	353	376	357
202 } 103 }	1430	1441	1455
220	729	644	706
301 } 004 }	548	542	561
213	70	77	65
312	263	273	251
		<i>R</i> = 4,6%	<i>R</i> = 2%

^a Les coordonnées réduites de l'oxygène et des différents sites retenues pour le calcul des intensités sont celles de la Réf. (5).

ous de 5000 cm⁻¹, nous n'observons pas l'amorce de la transition *t*₁ que cet auteur signale vers 3000 cm⁻¹. Cette différence est

probablement due à des conditions expérimentales différentes. Les bandes à 16,200 et 24,300 cm⁻¹ sont relatives aux transitions ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g} et ⁴T_{2g} → ⁴T_{1g} (*F*) de l'ion Cr³⁺ dans un environnement Oh. L'absorption élevée à 30,000 cm⁻¹ résulte de la superposition de la bande de transfert de charge du chrome et de la seconde du cuivre (la première se situant vers 20,000–20,500 cm⁻¹).

La transition ⁴T_{2g} → ⁴T_{1g} (*P*) de Cr³⁺ en symétrie octaédrique apparaît vers 38,000 cm⁻¹ comme un épaulement de la bande de transfert de charge (*I*₂). La bande très intense à 13,000 cm⁻¹ est essentiellement due à la transition ⁴T_{1g} → ⁴T_{1g} (*P*) du chrome(III) tétraédrique (la contribution du cuivre(II) octaédrique est minime). La bande à 6400 cm⁻¹ résulte de la superposition des deux premières transitions des ions Cu²⁺ et Cr³⁺ en coordination tétraédrique.

Les attributions des différentes bandes ont été réalisées sur les premiers composés de la série Cu_{1-x}Zn_xCr₂O₄ (*I*₀). Nous avons

TABLEAU IIb

ETUDE STRUCTURALE DE CHROMITES DE CUIVRE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS: COMPOSÉS DE SYMÉTRIE CUBIQUE

Formule	Plan	<i>I</i> _{exp.}	<i>I</i> _{calc.} ^a	Formule		
Cu _{0,25} Zn _{0,75} Cr ₂ O ₄	111	212	189	Cu _{0,22} Zn _{0,75} Cr _{0,03} [Cu _{0,03} Cr _{1,97}]O ₄ Paramètre d'oxygène <i>u</i> = 0,386 ± 0,001 Facteur de Debye: 0,7 <i>R</i> = 2,2%		
	220	1513	1548			
	311	2616	2622			
	222	3742	3772			
	400	5043	4960			
	331	590	615			
	422	718	730			
	511 } 333 }	3611	3611			
	CuCrMnO ₄	220	157		198	Cu _{0,89} Mn _{0,11} [Cu _{0,11} Mn _{0,89} Cr ₁]O ₄ Paramètre d'oxygène <i>u</i> = 0,388 ± 0,001 Facteur de Debye: 0,5 <i>R</i> = 2,5%
		311	88		91	
222		777	771			
400		277	272			
331		277	275			
422		86	91			
511 } 333 }		361	372			
440		1000	1000			

^a Ne sont présentées que les intensités calculées et la formule développée qui conduisent à la valeur minimale de *R*.

limité le dépouillement des spectres au chromite de zinc et au mixte $\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$. L'influence de l'absorption de l'ion Cu^{2+} qui vient se superposer à celle du chrome (tant tétraédrique qu'octaédrique) ne permet plus de considérer, pour des échantillons à teneur plus élevée en cuivre, les résultats comme significatifs.

Aucun résultat relatif à $[\text{Cr}^{3+}]$ tetra. ne peut être communiqué, la bande à 6400 cm^{-1} résultant des contributions équivalentes du cuivre (bande I) et du chrome (transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$).

En ce qui concerne Cr^{3+} octaédrique, nous obtenons les valeurs suivantes:

	ZnCr_2O_4	$\text{Cu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{Cr}_2\text{O}_4$
Energie de la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	$17,240\text{ cm}^{-1}$	$17,180\text{ cm}^{-1}$
Energie de la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{F})$	$23,530\text{ cm}^{-1}$	$24,100\text{ cm}^{-1}$
Dq	$1,725\text{ cm}^{-1}$	$1,720\text{ cm}^{-1}$
B	610 cm^{-1}	690 cm^{-1}

Rappelons que la transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ correspond à $10 Dq$: pour $x = 0,75$, $10 Dq = 16,180\text{ cm}^{-1}$ ce qui équivaut à $Dq[\text{Cr}^{3+}]_A = 4/9 \times 1618 = 719\text{ cm}^{-1}$.

On trouve pour le chromigallate de lithium $\text{Li}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Cr}_2\text{O}_4$ un $Dq[\text{Cr}^{3+}]_A$ de 720 cm^{-1} (12). La bande correspondante à la même transition ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ se situe dans ce composé à 6625 cm^{-1} .

Ces résultats, même s'ils ne peuvent être obtenus par le calcul direct, pour les raisons évoquées ci-dessus, sont en bon accord avec les données expérimentales résultant de l'analyse du spectre.

Signalons que la spectrométrie de réflectance diffuse permet les mêmes conclusions que la spectrométrie d'absorption X quant au degré d'oxydation des éléments de transition. En effet, dans la mesure où un échange d'électrons intervient entre les ions des sites tétraédriques conduisant à la formation du couple $\text{Cu}^+ + \text{Cr}^{4+}$, le spectre optique du mixte $\text{Cu}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{Cr}_2\text{O}_4$ devrait présenter une absorption très réduite à 6500

cm^{-1} (le spectre de Cr^{4+} tétraédrique est caractérisé par une bande unique s'étendant de 9000 à 15000 cm^{-1} (13)).

4. Analyse de la structure fine du seuil d'absorption K caractéristique de l'ion Cu^{2+} dans un environnement tétraédrique

Une étude phénoménologique du seuil d'absorption K du cuivre dans les oxydes mixtes CuMO_2 ($M = \text{Cr, Fe, Ga}$) et CuM_2O_4 ($M = \text{Cr, Fe, Ga, Al}$) (14) nous a permis de formuler les premières conclusions suivantes:

la spectrométrie d'absorption X s'avère une excellente méthode pour caractériser le degré d'oxydation du cuivre dans les oxydes (écart de 6 à 7 eV entre les seuils K de Cu(I) et Cu(II)).

la position du seuil est sensible au caractère plus ou moins covalent de la liaison Cu-O mais indépendante de la coordination à la différence de la structure fine dans ces oxydes.

Si le déplacement chimique ΔE (par rapport au métal) demeure le paramètre le plus souvent associé à l'état d'ionisation de l'atome photoexcité, il semble que des informations plus précises et moins sujettes à caution puissent être déduites de l'analyse de la structure fine du seuil à partir du spectre dérivé (Fig. 3b.) (les données divergentes relevées dans la bibliographie relative aux seuils, résultent de conditions expérimentales différentes et souvent mal définies).

La Fig. 2 présente les seuils d'absorption K du cuivre I dans CuCrO_2 et ceux du cuivre(II) dans CuCr_2O_4 et dans quelques termes du système $\text{CuCr}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$ au voisinage de la transformation quadratique \rightarrow cubique ($I4_1/amd \rightarrow Fd3m$).

L'incertitude sur le déplacement chimique et sur la position énergétique des transitions caractéristiques de la structure fine du seuil est $\pm 0,3\text{ eV}$ (Tableau III).

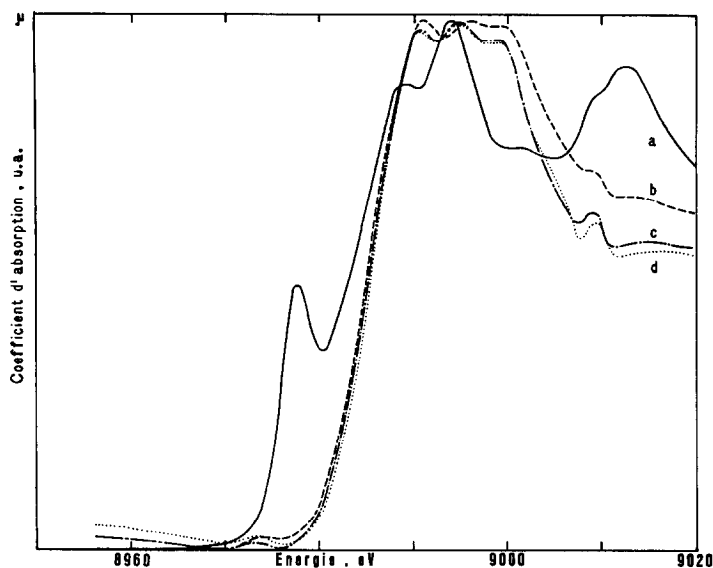


FIG. 2. Spectre d'absorption X du cuivre dans CuCr_2O_4 (a) et dans quelques composés du système $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ au niveau de la transformation quadratique cubique: (b) $x = 0$; (c) $x = 0,4$; (d) $x = 0,6$.

Le pic de très faible intensité observé sur les spectres des oxydes mixtes de cuivre(II) est relatif à la transition $1s \rightarrow 3d$ et s'avère caractéristique de la coordination tétraédrique (il n'apparaît pas sur le spectre de composés contenant l'ion Cu^{2+} dans un environnement exclusivement octaédrique). Le passage de la coordination octaédrique à la coordination tétraédrique entraîne le dé-

doublement du pic principal situé à 20 eV. Ce résultat est en accord avec l'étude théorique de Ballhausen (17a) qui prévoit le dédoublement du pic principal correspondant à la transition $1s \rightarrow 4p$ en relation avec l'abaissement de symétrie du site: les spectres expérimentaux de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ confirment également cette conclusion (17b).

TABLEAU III

ANALYSE DE LA STRUCTURE FINE DU SEUIL D'ABSORPTION K AU NIVEAU DE LA TRANSFORMATION $Q \rightarrow C$ DANS LE SYSTÈME CuCr_2O_4 - ZnCr_2O_4

	Groupe d'espace	Déplacement chimique ΔE (eV)		Position énergétique des transitions (eV)			
CuCr_2O_4	$I4_1/amd$	6 ^a	1,8	15,1 ép. ^b (12,3) ^f	18,9 (16,7)	23,5 (22,1)	27 (26,4)
$\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Cr}_2\text{O}_4$	$I4_1/amd$	6		15	18,2	22,7	
$\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Cr}_2\text{O}_4$	$Fd\bar{3}m$	6,5		15,2	18,4	22,7	

^a $5,67 \pm 0,5$ et $5,4 \pm 1,5$ d'après les Réfs. (15) et (16).

^b (): position sur le spectre dérivé du pic correspondant à une composante du spectre d'absorption (Fig. 3b); origine des énergies: abscisse du premier pic du spectre dérivé.

^c ép.: épaulement.

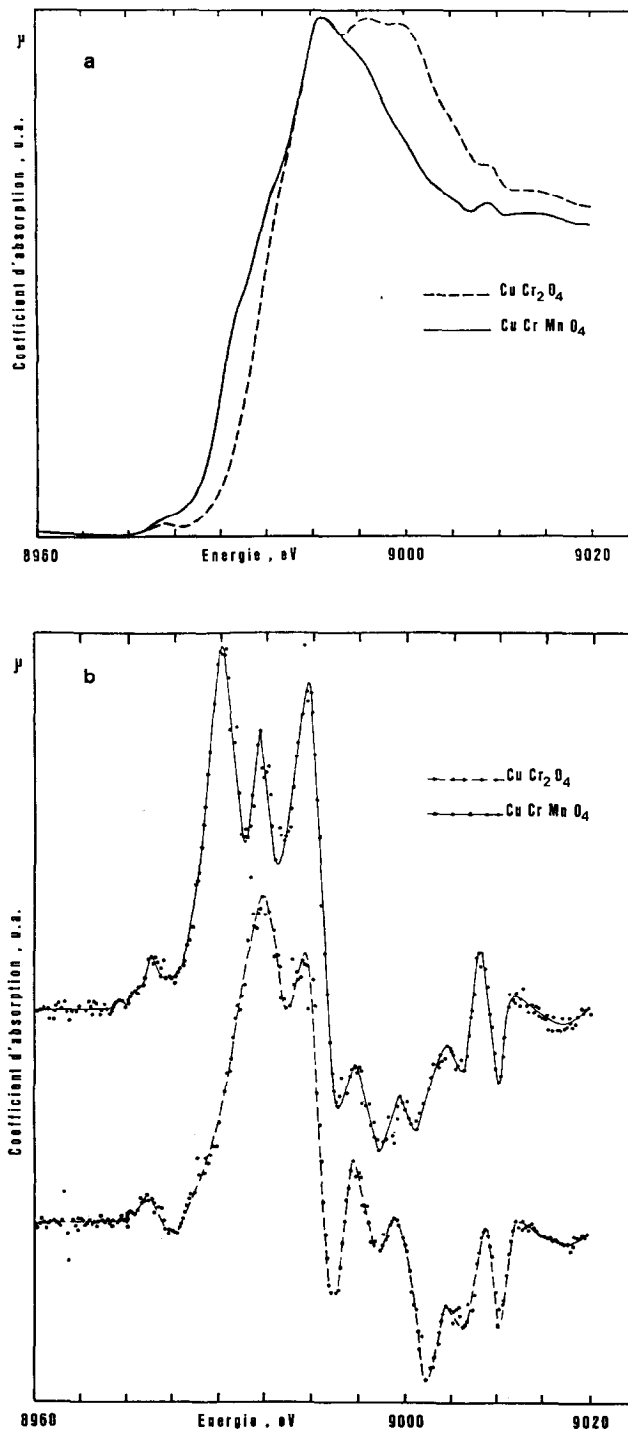


FIG. 3 (a) Spectres d'absorption X de CuCr_2O_4 et de CuCrMnO_4 . (b) Spectres dérivés.

L'épaule observé à 15 eV sur la montée du pic principal et apparaissant très nettement sur le spectre dérivé (Fig. 3b) pourrait être dû à une transition $1s \rightarrow 4p$ "plus shakedown" selon le modèle théorique élaboré par Bair et Goddard (18) pour expliquer le spectre d'absorption X de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallin. D'autres auteurs (19) observent cette même transition à 7–8 eV en-dessous du pic principal sur les spectres des composés suivants: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; CuS ; CuO et $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et l'attribuent à la transition $1s \rightarrow 4s$.

Les difficultés d'interprétation de la structure fine des seuils d'absorption des métaux de transition, justifient le développement simultané d'études théoriques et expérimentales tant en chimie de coordination qu'en chimie du solide.

La modification de la structure cristallographique (transformation Q ($I4_1/amd$) \rightarrow C ($Fd\bar{3}m$)) due à l'effet Jahn–Teller de l'ion Cu^{2+} , n'affecte pas la structure fine du seuil d'absorption K (Fig. 2b,c,d). Les déplacements de 0,5 eV du seuil vers les énergies supérieures, accompagnant la transformation $Q \rightarrow C$ dans les systèmes CuFe_2O_4 – $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ (14) et CuCr_2O_4 – ZnCr_2O_4 peuvent être associés à un léger accroissement de l'ionicité de la liaison $\text{Cu}-\text{O}$ dans les oxydes de symétrie cubique.

Une publication récente (20) consacrée à l'étude en spectrométrie d'absorption X de ferrites mixtes issus du système $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ fait état de variations importantes (3 à 4 eV quand x varie de 0,2 à 0,8) des déplacements chimiques des seuils K du fer et du cuivre. Les auteurs tentent de relier ces résultats aux distributions ioniques; nos travaux relatifs à l'analyse des seuils d'absorption du fer dans les ferrites (21) nous permettent de réfuter leurs conclusions.

Nous avons mis en évidence l'intérêt de l'étude de la structure fine des seuils d'absorption X du cuivre(II).

Une telle analyse pourrait être envisagée afin de détecter directement l'environnement tétraédrique de l'ion Cr^{3+} .

5. Application à l'étude d'oxydes à valence mixte. Mise en évidence des deux degrés d'oxydation du cuivre dans CuCrMnO_4

La Fig. 3a présente les spectres d'absorption X de CuCr_2O_4 et de CuCrMnO_4 . Le déplacement du seuil vers les énergies inférieures révèle incontestablement la présence du cuivre(I) dans le chromimanganite de cuivre. La transition $1s \rightarrow 4s$ de l'ion Cu^+ tétraédrique se situe à 8980 eV soit à 3 eV au dessus de la position de cette même transition dans Cu_2O et les oxydes CuMO_2 (le déplacement chimique est du même ordre que le déplacement moyen observé par Rao (22) pour les composés du cuivre(I)). Ceci résulte du caractère plus ionique de la liaison Cu(I)-O dans les spinelles. Dans Cu_2O et les oxydes CuMO_2 , l'ion Cu^+ est coordiné linéairement à deux atomes d'oxygène impliquant une hybridation des orbitales $3d_{z^2}-4s$ sans contribution des orbitales $4p$ (23). Les positions énergétiques des transitions (Tableau IV) apparaissant au-dessus de la transition $1s \rightarrow 4s$ du cuivre(I) sont caractéristiques de l'environnement tétraédrique de l'ion Cu^{2+} (Tableau III) (la transition $1s \rightarrow 4p$ se traduit pour un ion Cu^{2+} en site octaédrique par un pic étroit se situant à 20 eV (14)).

Les conclusions déduites de l'analyse de la structure fine du spectre d'absorption X au niveau de la discontinuité K se trouvent

TABLEAU IV
ANALYSE DE LA STRUCTURE FINE DU SEUIL
D'ABSORPTION X DE CuCrMnO_4

Formule	Position énergétique des transitions (eV)			
CuCr_2O_4	1,8	15,1	18,9	23,5
		(12,3) ^a	(16,7)	(22,1)
CuCrMnO_4	10,3	14	18,7	22,3
		(7,6)	(12)	(16,5) (21,7)

^a (): position sur le spectre dérivé du pic correspondant à une composante du spectre d'absorption.

confirmées par l'étude de ces composés en spectrométrie d'émission X et en ESCA. La raie principale du spectre de photoélectrons du niveau $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ présente deux composantes: un pic intense et étroit situé à 931 eV et un second plus large à 934 eV. L'écart de 3 eV est caractéristique de la présence des deux espèces de cuivre Cu^+ et Cu^{2+} dans un même environnement de la structure spinelle (23, 24). Le déplacement négatif par rapport au métal $\Delta\text{CuK}\beta_5$ observé sur le spectre d'émission X du mixte CuCrMnO_4 corrobore le caractère d'oxyde à valence mixte de ce composé (déplacement de la bande $\text{CuK}\beta_5$ par rapport au métal: $\text{CuCrO}_2 - 0,9$ eV; $\text{CuCrMnO}_4 - 0,55$ eV; $\text{CuCr}_2\text{O}_4 + 0,6$ eV). Signalons enfin que la constante de Curie expérimentale 4,63 mesurée par Baltzer et Lopatin (6) est compatible avec une répartition en proportions sensiblement équivalentes des ions Cu^+ et Cu^{2+} sur les sites tétraédriques.

6. Conclusions

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

Le définition des environnements et du degré d'oxydation du cuivre et du chrome dans les chromites mixtes de cuivre et de zinc par diffraction des neutrons et spectrométrie d'absorption X, permet l'interprétation de leurs spectres optiques. En présence du cuivre(II) tétraédrique, le chrome conserve le degré d'oxydation +3 et manifeste une plus grande tendance à se situer en symétrie Td: pour CuCr_2O_4 , 10% des sites tétraédriques sont occupés par les ions Cr^{3+} .

La spectrométrie d'absorption X s'avère une technique remarquable en vue de la caractérisation des oxydes de cuivre à valence mixte: la mesure du déplacement chimique et l'analyse de la structure fine du seuil d'absorption K dans le domaine énergétique correspondant aux transitions

$1s \rightarrow 3d$, $4p$ permettent la mise en évidence des deux espèces de cuivre Cu^+ et Cu^{2+} dans un même environnement.

Remerciements

Les spectres de diffraction de neutrons ont été effectués par M. Meriel, Ingénieur au CEN de Saclay et par M. Rondaut, Ingénieur au CEN de Grenoble. Les auteurs tiennent à leur exprimer tous leurs remerciements.

References

1. F. BERTAUT ET C. DELORME, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **239**, 505 (1954).
2. E. PRINCE, *Acta Crystallogr.* **10**, 554 (1957).
3. H. OHNISHI ET T. TERANISHI, *J. Phys. Soc. Japan* **16**, 35 (1962).
4. R. KOHLMULLER ET J. OMALI, *Bull. Soc. Chim.*, 4383 (1968).
5. B. FRICOU, Thèse, Paris (1972).
6. R. MORET, N. BAFFIER, ET M. HUBER, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **272**, 455 (1971).
7. P. K. BALTZER ET E. LOPATIN, Proceedings, International Conference on Magnetism, Nottingham, p. 564 (1964).
8. G. BLASSE, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 383 (1966).
9. D. REINEN ET J. GREFER, *Z. Naturforsch. A* **28**, 1185 (1973).
10. J. ARSENE, Thèse de Doctorat d'Etat, Rouen (1979).
11. J. ARSENE, J. LOPITAU, M. DRIFFORD, ET M. LENGLET, *Phys. Status Solidi A* **52**, K111 (1979).
12. J. ARSENE ET M. LENGLET, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1681 (1980).
13. R. OLAZCUAGA, J. M. REAU, M. DEVALETTE, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **13**, 275 (1975).
14. B. HANNOYER, J. DURR, G. CALAS, J. PETIAU, ET M. LENGLET, *Mater. Res. Bull.* **17**, 435 (1982).
15. M. M. BALLAL ET C. MANDE, *Solid State Commun.* **19**, 325 (1976).
16. A. MILLER, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 633 (1968).
- 17a. F. A. COTTON ET C. J. BALLHAUSEN, *J. Chem. Phys.* **25**, 617 (1958).
- 17b. F. A. COTTON ET H. P. HANSON, *J. Chem. Phys.* **25**, 619 (1958).
18. R. A. BAIR ET W. A. GODDARD III, *Phys. Rev.* **22**, 2767 (1980).
19. B. J. RAO ET A. R. CHETAL, *J. Phys. C* **15**, 6281 (1982).

20. V. SAHASRABUDHE, A. Y. KHOT, A. S. VAINGANKAR, ET R. N. PATIL, *Solid State Commun.* **41**, 873 (1982).
21. M. LENGLET, D. LE CALONNEC, J. DURR, B. HANNOYER, G. CALAS, J. PETIAU, ET F. JEANNOT, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
22. T. MURUGESAN, P. R. SARODE, J. GOPALAKRISHNAN, ET C. N. R. RAO, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 837 (1980).
23. F. A. COTTON ET G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry," 3rd ed., p. 1046. Wiley, New York (1972).
24. A. D'HUYSSER, B. HANNOYER, M. LENGLET, ET J. P. BONNELLE, *J. Solid State Chem.* **39**, 246 (1981).
25. A. D'HUYSSER, G. WROBEL, ET J. P. BONNELLE, *Nouv. J. Chim.* **6**, 437 (1982).