

## Insertion d'oxygène dans les composés de type $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ et $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ ( $R = \text{La}$ et $\text{Nd}$ )

MARIE-PAULE PARDO, MARIE-FRANCE GARDETTE, NGUYEN-HUY DUNG, ET JEAN FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France*

Received January 2, 1991

L'oxygène de l'air se fixe spontanément à la température ordinaire sur les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  ( $R = \text{La}$  et  $\text{Nd}$ ) de type structural  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$ . Ce comportement se manifeste par une variation continue et relativement importante des paramètres cristallins (réseau orthorhombique, groupe *Pbcm*). Dans le cas du lanthane, les phases oxygénées obtenues sont diamagnétiques et ont un comportement semi-métallique alors que les dérivés non oxygénés sont semi-conducteurs. Un mécanisme est proposé, décrivant l'insertion de l'oxygène dans des espaces lacunaires du réseau, sa liaison à la charpente du tellure, la réduction du cuivre divalent à l'état monovalent des composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et l'expulsion d'une partie des ions cuivreux à l'origine du comportement semi-métallique.

Atmospheric oxygen is spontaneously fixed at room temperature on  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  and  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  ( $R = \text{La}$  or  $\text{Nd}$ ) compounds with the  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  structural type. This behavior is revealed by a continuous and relatively large variation in the crystal parameters (orthorhombic cell, space group *Pbcm*). In the case of lanthanum compounds, all of the obtained products are diamagnetic and are semimetallic, whereas the non oxygenated compounds are semiconductors. A mechanism describing the insertion of oxygen into the vacancies of the crystal array, the reduction of the divalent copper of  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  compounds to the monovalent state, and the expulsion of a small part of the cupreous ions, which is at the origin of the semimetallic behavior, is proposed. © 1991 Academic Press, Inc.

### Introduction

Nous avons précédemment montré que des composés de même structure de base sont observés avec les terres rares légères pour les deux compositions  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  (1-4).

L'étude des propriétés de ces composés conduit à admettre que la charge formelle du cuivre passe de +2 à +1, en allant de la première à la seconde composition tandis que la charge des atomes de tellure est tou-

jours -2, quelles que soient les liaisons dans lesquelles ils se trouvent engagés (chaînes rectilignes covalentes ou ions isolés). Il faut souligner, en particulier, le comportement semi-conducteur de tous ces composés.

Les composés précédents fixent spontanément l'oxygène atmosphérique à la température ordinaire, en donnant une solution solide de même type structural de base, mais de paramètres progressivement différents suivant l'importance de l'oxygénation.

Les phases oxygénées obtenues présentent une modification spectaculaire des propriétés électriques et deviennent semi-métalliques.

### Analyse cristallographique de l'oxygénation spontanée des phases $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ et $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ ( $R = \text{La}$ et $\text{Nd}$ )

#### (1) Oxygénation spontanée à la température ordinaire

Ce phénomène a été découvert en effectuant à 24 heures d'intervalle le diffractogramme de rayons X d'un même film de  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  qui avait été abandonné à l'air. Le diffractogramme montre un net changement dans la disposition relative des raies (par exemple, dans les couples 102, 220 et 112, 130 les raies se rapprochent nettement) sans que son allure générale ne soit modifiée, et en particulier, sans que les intensités relatives des pics ne changent de façon appréciable. De plus, il n'apparaît pas de réflexions nouvelles, éventuellement attribuables à un produit d'oxydation. L'étude systématique de ce phénomène a alors été entreprise, et a montré le rôle de l'oxygène de l'air.

La fixation d'oxygène a tout d'abord été étudiée en utilisant un film de poudre collé sur une bande de plastique, exposée en permanence à l'air à température ambiante, et examiné par diffraction de rayons X, d'abord toutes les 24 heures, puis ensuite à huit jours d'intervalle (figure 1 et figure 2).

La variation des paramètres est continue, quel que soit le produit de départ. Elle est sensiblement régulière au début de la réaction. Puis un palier apparaît après une durée variable, dépendant en particulier de l'état de pulvérisation, de la nature de la terre rare, de la formule de départ et de la température. L'étude a été limitée à deux dérivés de compositions  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  pour le lanthane et pour le néodyme (tableau I). Nous n'avons pas cherché à faire porter cette étude sur les dérivés correspondants

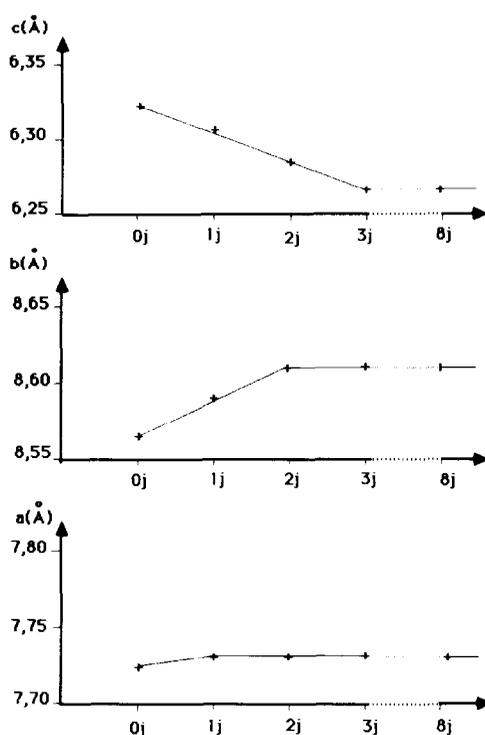


FIG. 1. Variation des paramètres cristallins au cours de l'oxygénation à l'air de  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  en fonction du temps.

du cérium ou du samarium, en raison des possibilités d'oxydo-réduction présentées par ces derniers éléments qui risquent de modifier les phénomènes observés.

Avec le lanthane, la fixation d'oxygène sur  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  conduit à de nettes variations des paramètres  $b$  et  $c$ , le premier croissant et le deuxième diminuant fortement, tandis que  $a$  présente une croissance peu supérieure aux erreurs expérimentales (figure 1). Dans le cas de  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$  ne se manifestent par contre aucune variation des paramètres  $a$  et  $b$ , et seulement une décroissance relativement importante de  $c$ .

Avec le néodyme, les variations de paramètres sont toujours moins importantes que les précédentes ce qui semble montrer que les domaines d'homogénéité formés par fixation d'oxygène sont toujours d'étendues

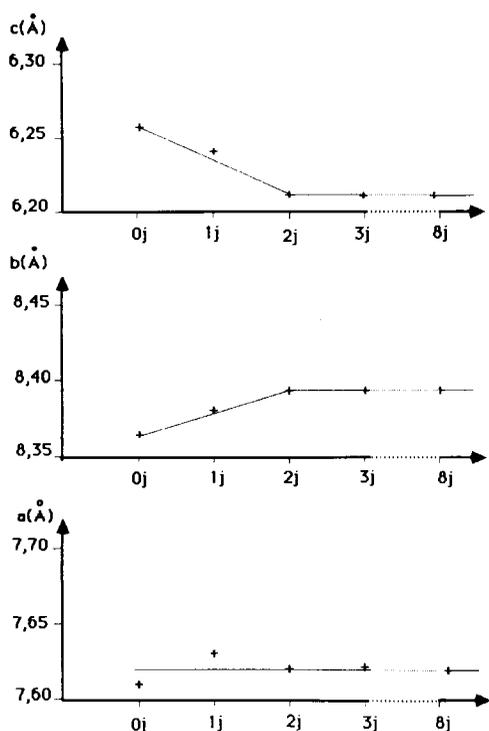


FIG. 2. Variation des paramètres cristallins au cours de l'oxygénation à l'air de  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  en fonction du temps.

plus restreintes qu'avec le lanthane. Les variations des paramètres présentent les mêmes caractéristiques que pour les dérivés du lanthane. A partir de  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$ , on observe une croissance de  $a$  peu supérieure aux erreurs expérimentales, une nette augmentation de  $b$  et une forte diminution de  $c$  (figure 2); à partir de  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$ , on observe une constance de  $a$  et de  $b$  et une nette décroissance de  $c$ .

On peut déduire de ces observations que le mécanisme de fixation d'oxygène est d'une part le même dans les phases  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ , d'autre part le même dans les phases  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  mais qu'il diffère en partie entre ces deux séries de phases.

Nous désignerons provisoirement les compositions des phases  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  ayant fixé de l'oxygène par les

formules respectives  $(\text{Cu}, \text{R}, \text{Te}, \text{O})\text{A}$  et  $(\text{Cu}, \text{R}, \text{Te}, \text{O})\text{B}$ , avant de les préciser à la fin de cette étude. Après un certain temps d'exposition à l'air, les paramètres cessent de varier. On peut alors admettre que les réseaux cristallins ont fixé tout l'oxygène qu'ils sont susceptibles d'accueillir. La fixation d'oxygène se poursuit cependant, mais plus lentement et conduit à une amorphisation progressive des matériaux. Au bout de quelques mois d'exposition à l'air, les diffractogrammes de rayons X sont exempts de réflexions.

## (2) Oxygénation à $100^\circ\text{C}$

Les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  ont été soumis à l'action de l'air au sein d'une étuve maintenue à  $100^\circ\text{C}$ , les diffractogrammes étant réalisés toutes les 24 heures.

L'étude cristallographique du composé  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  montre après 24 heures de chauffage à  $100^\circ\text{C}$  à l'air, un mélange de  $(\text{Cu}, \text{La}, \text{Te}, \text{O})\text{A}$  présentant la variation maximale des paramètres, et d'une phase dont le diagramme correspond à celui de  $\text{LaTe}_{2-x}$  (5). Après 48 heures de chauffage, les deux mêmes phases sont observées, la

TABLEAU I  
PARAMÈTRES DES PHASES NON OXYGÉNÉES ET OXYGÉNÉES AU MAXIMUM

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
$\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$	7,723	8,564	6,323
$(\text{Cu}, \text{La}, \text{Te}, \text{O})\text{A}$	7,730	8,613	6,266
$\Delta 0/00$	+0,9	+5,7	-9,0
$\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$	7,727	8,601	6,328
$(\text{Cu}, \text{La}, \text{Te}, \text{O})\text{B}$	7,727	8,600	6,298
$\Delta 0/00$	0	0	-4,7
$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$	7,622	8,365	6,257
$(\text{Cu}, \text{Nd}, \text{Te}, \text{O})\text{A}$	7,630	8,395	6,212
$\Delta 0/00$	+1,0	+3,6	-7,2
$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$	7,676	8,436	6,262
$(\text{Cu}, \text{Nd}, \text{Te}, \text{O})\text{B}$	7,676	8,437	6,248
$\Delta 0/00$	0	0	-1,8

seconde étant en plus grande proportion. Après 72 heures aucun changement n'est noté et la fixation d'oxygène paraît donc achevée. Ce dernier produit, chauffé à 800°C en ampoule scellée est profondément modifié. Dans le mélange obtenu la phase quaternaire (Cu, La, Te, O)A a disparu tandis que l'oxytellurure  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$  apparaît à côté de  $\text{LaTe}_{2-x}$ . Ce phénomène trouvera son explication au travers du développement du mécanisme de fixation d'oxygène présenté plus loin.

Le dérivé du néodyme, même après trois jours de chauffage à 100°C ne montre pas d'autre phase que (Cu, Nd, Te, O)A. De plus la fixation d'oxygène est nettement plus lente que pour le lanthane, puisque le paramètre de la phase oxygénée ne se stabilise qu'après 48 heures. Enfin cette phase chauffée à 800°C en ampoule scellée sous vide persiste avec les mêmes paramètres, tandis qu'une seconde phase apparaît en faible proportion. Cette phase est différente de celles observées avec le dérivé du lanthane.

#### *Evolution pondérale au cours de la fixation d'oxygène*

Cet essai a été réalisé en laissant environ deux grammes de poudre de  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  à l'air, à la température ordinaire et en suivant l'évolution progressive du diffractogramme de la phase (Cu, La, Te, O)A en fonction de l'augmentation pondérale du produit. La réaction est nettement plus lente que lors de l'exposition d'un film à l'air. La variation paraît cesser lorsque la fixation d'oxygène est voisine de 0,2 atome relativement à la formule de départ. En réalité, elle se poursuit mais de façon beaucoup plus lente.

L'augmentation de poids observée ne représente pas nécessairement la quantité d'oxygène fixée à l'intérieur du réseau, comme nous le montrerons plus loin.

#### *Propriétés magnétiques*

Elles ont été mesurées à l'aide de la méthode utilisée pour les produits ne contenant pas d'oxygène (4). Elles n'ont été déterminées que pour les dérivés du lanthane pro-

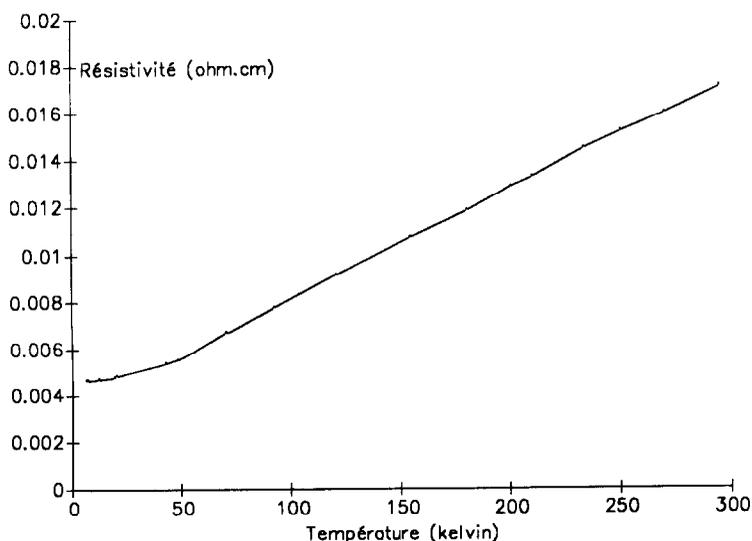


FIG. 3. Variation de la résistivité électrique d'un échantillon de  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  oxygéné à l'air en fonction de la température.

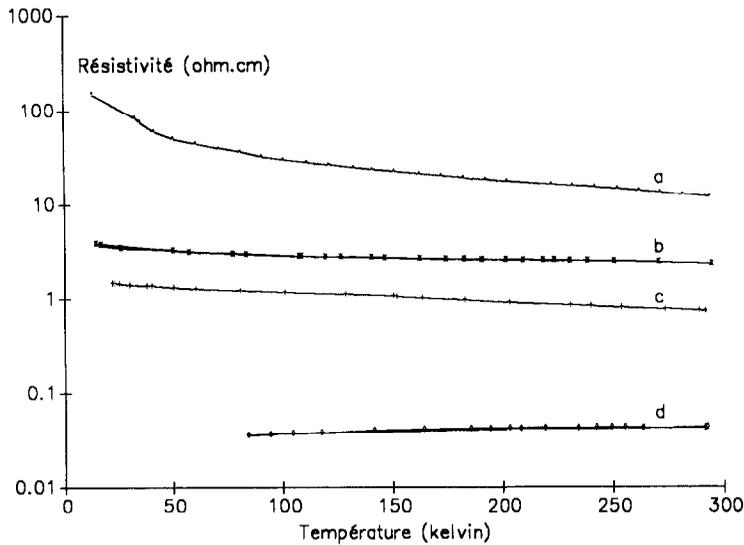


FIG. 4. Variation en fonction de la température des résistivités électriques d'échantillons de  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  diversement oxygénés: (a) produit non oxygéné, (b et c) produits partiellement oxygénés, et (d) produit complètement oxygéné.

fondément oxygénés et de 77 à 230 K. On observe dans tous les cas un diamagnétisme sensiblement identique, mais de susceptibilité plus faible que celle du composé  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$ : elle est comprise suivant les échantillons entre  $\chi_g = -2 \times 10^{-8}$  et  $-7 \times 10^{-8}$  CGS.

En conséquence, la fixation d'oxygène dans les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$  ne conduit dans tous les cas qu'à des dérivés du cuivre monovalent. Nous admettons qu'il en est de même pour les deux composés formés avec le néodyme.

#### Propriétés électriques

Les propriétés électriques ont été déterminées pour la plupart des échantillons de 90 à 290 K. Tous les composés oxygénés présentent le même comportement illustré figure 3 pour le composé  $(\text{Cu}, \text{Nd}, \text{Te}, \text{O})\text{A}$ . On observe un comportement semi-métallique, avec une décroissance continue de la résistivité lorsque la température diminue, suivie d'un léger redressement au-des-

sous de 30 K environ. La résistivité électrique à température ordinaire est nettement plus faible que celle des produits non-oxygénés (environ 100 fois).

Une courbe très comparable est obtenue avec le composé complètement oxygéné  $(\text{Cu}, \text{La}, \text{Te}, \text{O})\text{A}$ . Par contre, avec un produit partiellement oxygéné les valeurs de la conductivité sont intermédiaires entre celles du produit non oxygéné et celles du produit fortement oxygéné (figure 4). Ces courbes sont en accord avec la progressivité de la fixation d'oxygène.

#### Analyse des faits expérimentaux

Les faits expérimentaux suivants précisent le mécanisme de la fixation d'oxygène:

(1) La variation progressive des paramètres au cours de la réaction prouve qu'il se forme des domaines d'homogénéité qui conservent le type structural des phases initiales.

(2) Les variations des paramètres se manifestent essentiellement par la diminution de  $c$ , quelle que soit la phase de départ, et par une légère croissance de  $b$  à partir des composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ . Elles ne correspondent à aucune des variations observées lors des essais de modification des proportions du cuivre ou du tellure à partir des phases de départ. On doit donc admettre que l'oxygène pénètre dans les réseaux, en formant des *domaines d'homogénéité quaternaires*.

(3) La structure cristalline décrite sous la composition  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  (3) correspond en réalité à celle de la phase oxygénée (Cu, La, Te, O)A. En effet les paramètres de la maille cristalline orthorhombique sont ceux de la phase (Cu, La, Te, O)A profondément oxygénée. La présence d'oxygène n'avait pas été recherchée à cette époque, car nous ne connaissions pas la possibilité de la fixation d'oxygène sur ces composés. Malgré cette imperfection, la précision de l'évaluation des taux d'occupation des sites conduit à admettre que, par action de l'oxygène:

- le rapport lanthane/tellure n'est pas modifié,

- la proportion de cuivre est nettement diminuée.

(4) Les mesures magnétiques prouvent que le cuivre passe de l'état divalent à l'état monovalent par fixation d'oxygène sur les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et qu'il reste monovalent dans le cas des composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ . Ces observations sont en accord avec le fait que lors de la fixation d'oxygène le paramètre  $b$  croît à partir des composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et reste constant à partir des composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ . En effet, on observe une croissance semblable du paramètre  $b$  lorsqu'on compare les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ , où le cuivre est respectivement divalent et monovalent (4).

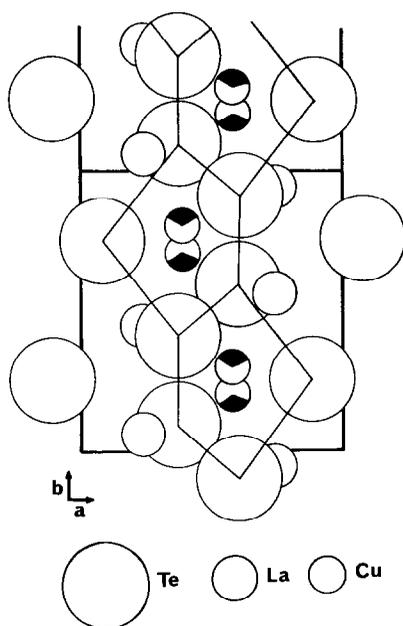
(5) La diminution de la proportion de cuivre dans les réseaux des phases oxygénées de même que le passage de l'état  $\text{Cu}^{2+}$  à l'état  $\text{Cu}^+$  au cours de la fixation d'oxygène

sur les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  entraînent une diminution de la charge positive formelle de l'ensemble des cations du réseau. En conséquence le réseau des atomes de tellure doit subir parallèlement une diminution de sa charge formelle négative.

(6) La contraction des paramètres  $c$  est une caractéristique de la fixation d'oxygène. Rappelons en effet que ce paramètre est indépendant de la teneur en tellure des phases non oxygénées (4) (tableau I), ce qui peut s'expliquer par la présence de chaînes rectilignes d'atomes de tellure liés les uns aux autres par covalence et tous porteurs de deux charges négatives.

En conséquence la variation du paramètre  $c$  au cours de la fixation d'oxygène montre que ces chaînes de tellure sont affectées par cette réaction. Par exemple, la distance Te-Te, égale à  $c/2$ , passe de 3,162 Å dans  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  à 3,133 Å dans (Cu, La, Te, O)A (tableau I). Cette distance est à comparer à celle observée pour les chaînes existant dans l'élément tellure (2,86 Å); sa grandeur plus élevée doit être attribuée aux charges négatives portées par les atomes de tellure des phases de type structural  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$ . La contraction du paramètre  $c$  au cours de la fixation d'oxygène ne peut être attribuée à la substitution partielle d'oxygène aux atomes de tellure des chaînes, car cela entraînerait une diminution de la teneur en tellure de ces phases. Cette contraction peut être attribuée à une double cause, nécessairement liée à l'introduction d'oxygène dans le réseau: la disparition d'une partie des charges négatives des atomes de tellure des chaînes, le déplacement d'une partie de ces atomes qui cessent d'être dans l'axe des chaînes. Nous verrons que ces deux causes peuvent résulter de l'établissement de liaisons entre l'oxygène et le tellure des chaînes.

Le déplacement des atomes de tellure Te(2) se manifeste dans la résolution structurale effectuée en 1983 par Nguyen-Huy *et al.* (3) par une agitation thermique anisotrope plus


 FIG. 5. Structure de  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  (3).

importante pour ces atomes que pour les atomes Te(1) ou La. Mais de plus nous avons constaté en reprenant cette étude, que l'ellipsoïde d'agitation thermique de Te(2) est très allongé dans une direction sensiblement parallèle à l'axe  $c$ , c'est-à-dire le long des chaînes de tellure Te(2).

(7) Le caractère semi-métallique des phases oxygénées peut correspondre à l'existence d'un excès de charges positives des cations relativement aux charges négatives du réseau anionique: un mécanisme de ce type est bien connu dans les monochalcogénures de terres rares et en particulier dans les monotellurures  $\text{RTe}$  (6).

### Interprétations des faits expérimentaux

La structure de type  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  (figure 5) montre la présence de larges lacunes à l'intérieur des canaux de section pentagonale formés par l'ensemble des atomes de tellure. Dans les canaux pentagonaux se

trouvent des sites d'atomes de cuivre disposés par paire, très partiellement occupés par 0,14 atome. Ces canaux pentagonaux de tellure ont donc un contenu très lacunaire, propice à l'insertion d'atomes d'oxygène. Le seul emplacement de volume suffisant est situé au centre de gravité des paires de cuivre en position:

$$x = 0,592, \quad y = 0,250, \quad z = 0,000.$$

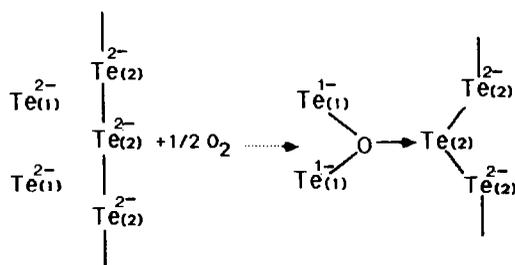
L'environnement de ce site est constitué de 3 atomes de tellure situés aux distances suivantes:

1. Te(2) des chaînes de tellure à 2,523 Å
2. Te(1) isolés à 2,626 Å.

Ces distances sont compatibles avec des liaisons de covalence entre le tellure et l'oxygène. Deux autres atomes de tellure Te(1) se trouvent à plus grande distance (3,34 Å) et ne peuvent être liés à l'oxygène.

L'établissement des trois liaisons Te-O, avec des atomes de tellure initialement porteurs de deux charges formelles négatives, entraîne une diminution de la charge formelle négative du réseau du tellure. En effet les deux ions  $\text{Te}(1)^{2-}$ , en échangeant chacun une liaison de covalence avec l'atome d'oxygène, voient leur charge formelle diminuer à  $-1$ . De plus l'atome d'oxygène ainsi lié à 2  $\text{Te}(1)^{1-}$  peut alors céder un doublet électronique à un atome de tellure Te(2), qui abandonne nécessairement sa charge formelle.

La fixation d'un atome d'oxygène dans le réseau provoque la disparition de quatre charges négatives. Sa représentation est donnée dans la figure ci-dessous.



La diminution de la charge formelle négative du réseau des anions est compensée au niveau des cations par une réduction de leur charge formelle positive. Les ions lanthane étant en nombre constant, et étant toujours trivalents, cette réduction ne peut avoir lieu que sur les ions cuivre. Plusieurs possibilités se présentent suivant la composition initiale.

#### Fixation d'oxygène dans $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$

Deux mécanismes peuvent intervenir:

(a) *Réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$* . Dans un premier temps le cuivre divalent passe à l'état monovalent:  $\text{CuI}_{0,5-4x}\text{CuI}_{4x}\text{O}_x\text{RTe}_2$ . Lorsque  $x$  atteint la valeur 0,125 tout le cuivre est à l'état monovalent et la composition est:  $\text{CuI}_{0,5}\text{O}_{0,125}\text{RTe}_2$ .

(b) *Expulsion des ions  $\text{Cu}^+$* . Pour que la fixation d'oxygène se poursuive, il faut que des cations  $\text{Cu}^+$  soient expulsés du réseau, afin que l'équilibre des charges anions/cations soit assuré. La formule du domaine est alors:  $\text{CuI}_{0,5-4y}\text{O}_{0,125+y}\text{RTe}_2$ .

Mais un tel phénomène, qui exige le déplacement des cations  $\text{Cu}^+$  à l'intérieur du réseau, ne doit pouvoir se réaliser que difficilement. Aussi est-il d'une part d'ampleur réduite et d'autre part imparfaitement réalisé avec apparition du comportement semi-métallique.

(b<sub>1</sub>) *Il est d'ampleur réduite*. Dans le cas du lanthane, d'après la formule résultant de l'étude structurale, la teneur en cuivre conduit à limiter la fixation d'oxygène à  $y = 0,055$  puisque  $0,5 - 4y = 0,28$ . La composition globale limite est alors  $\text{Cu}_{0,28}\text{O}_{0,18}\text{LaTe}_2$ . On notera que l'oxygène ainsi fixé est en quantité très comparable à celle trouvée par pesée. L'accord serait encore meilleur en tenant compte de la formation simultanée d'un oxyde de cuivre.

Cette faible proportion d'atomes d'oxygène, très légers par rapport aux trois autres, permet de comprendre pourquoi cette présence d'oxygène n'avait pas été décelée

lors de l'étude structurale. Dans le cas du néodyme, l'expulsion du cuivre doit être plus réduite, en raison de la plus faible variation des paramètres (tableau 1).

(b<sub>2</sub>) *Il est imparfaitement réalisé*. Pour que le cation cuivre puisse être expulsé, on peut admettre que le réseau présente une charge positive résiduelle ou encore un défaut de charges négatives. Dans ces conditions l'expulsion des cations cuivre ne se fait pas en association exacte avec la fixation d'oxygène mais avec un certain retard. La formule de la phase oxygénée est alors ( $\varepsilon$  représentant l'excès de cuivre par rapport à l'équilibre des charges):  $\text{CuI}_{0,5-4y+\varepsilon}\text{O}_{0,125-y}\text{RTe}_2$ . Cet excès de charges positives explique l'apparition du caractère semi-métallique, propriété remarquable de toutes les phases oxygénées obtenues.

Trois remarques sont à ajouter:

(1) Il est probable que le cuivre expulsé du réseau se trouve sous forme d'oxyde, mais cela n'a pu être démontré, car la proportion de celui-ci est relativement faible (0,11  $\text{Cu}_2\text{O}$  par exemple pour la formule  $\text{Cu}_{0,28}\text{O}_{0,18}\text{LaTe}_2$ ). De plus cet oxyde peut être à l'état amorphe.

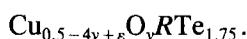
(2) Il est également probable que les deux mécanismes (a) et (b) ci-dessus que nous avons décrits comme successifs soient partiellement superposés, le premier l'emportant au début de la fixation d'oxygène et le second se développant progressivement et finissant par être exclusif.

(3) On peut s'attendre à ce que l'oxydation se poursuive au-delà des compositions précédentes, comme le manifeste l'amorphisation des produits après une exposition prolongée à l'air. Si l'on admet qu'un mécanisme semblable se conserve, l'expulsion de tout le cuivre exigerait la fixation de 0,25 atome d'oxygène sur le réseau du tellure. Cet arrangement n'étant pas stable conduirait par chauffage à 100°C à l'air ou à 800°C à l'abri de l'air à une réorganisation se traduisant par une faible proportion d'oxytellurure  $\text{R}_2\text{O}_2\text{Te}$  et d'une forte proportion de tellurure su-

périeur de terre rare, tel que  $\text{RTe}_2$  ce qui est expérimentalement observé dans le cas du lanthane. Ce faible excès de tellure pourrait se retrouver sous forme d'oxyde ou d'oxysel.

#### Fixation d'oxygène dans les composés $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$

Puisque dans ce cas, le cuivre est déjà à l'état monovalent, la fixation d'oxygène ne peut être accompagnée que de l'expulsion du cuivre hors du réseau (mécanisme (b) précédent). La formule du domaine est alors:



Il en résulte que la fixation d'oxygène sur les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  est nettement moins importante que pour les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ . On observe en effet une variation des paramètres deux à trois fois plus faible au cours de l'oxydation à l'air (tableau 1). Là encore l'expulsion du cuivre doit être légèrement inférieure à ce qu'imposerait l'équilibre des charges, et un caractère semi-métallique apparaît toujours.

#### Conclusion

En conclusion nous présentons dans ce mémoire un modèle de fixation spontanée d'oxygène atmosphérique qui dépend essentiellement des caractéristiques structurales suivantes du composé de départ:

—Une charpente solidement formée d'atomes de tellure et d'atomes d'une terre rare légère.

—De larges canaux formés par le tellure, et contenant des sites fortement lacunaires, capables d'accueillir des atomes d'oxygène.

—Un second cation, le cuivre, présent en faibles proportions, relativement mobile et susceptible d'être expulsé du réseau pour

une double raison: d'une part par l'arrivée d'atomes d'oxygène qui occupent des sites en compétition avec les siens; d'autre part la diminution de la charge formelle négative du réseau.

Le mécanisme proposé, bien que sa réalité ne puisse être démontrée, est totalement en accord avec les faits expérimentaux (variation des paramètres cristallins, variation pondérale, propriétés magnétiques et électriques). En particulier le comportement semi-métallique caractéristique de toutes ces phases oxygénées en résulte logiquement.

Il faut souligner que la fixation d'oxygène ainsi décrite ne correspond pas aux réactions habituelles d'oxydation, qui font intervenir dans le cas des composés contenant des cations plurivalents comme le cuivre, le passage à un état d'oxydation plus élevé. Le caractère oxydant de l'oxygène n'intervient pas ici, mais seulement sa possibilité d'insertion dans un réseau fortement lacunaire où il n'est entouré que d'atomes de tellure, avec lesquels il peut se lier par covalence en raison de sa forte électronégativité.

#### References

1. M. P. PARDO ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chim.* **10**, 3411 (1971).
2. M. P. PARDO ET NGUYEN-HUY D., *C. R. Acad. Sci. Sér. 2* **304**, 637 (1987).
3. NGUYEN-HUY D., M. P. PARDO, ET P. BOY, *Acta Crystallogr. C* **39**, 668 (1983).
4. M. P. PARDO, M. F. GARDETTE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* à paraître.
5. M. P. PARDO, J. FLAHAUT, ET L. DOMANGE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3267 (1964). p. 3267.
6. T. H. RAMSEY, H. STEINFINK, ET E. J. WEISS, *J. Appl. Phys.* **36**, n°2, p. 548-553.