

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

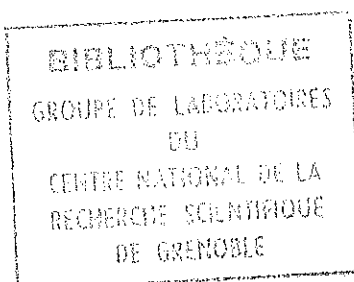
par

Mounir GHEDIRA

Maitre es-sciences Physiques

SUJET

**Aspects structuraux des
transitions métal-isolant
dans $V_{0,985}Al_{0,015}O_2$**



Soutenue le 27 janvier 1977 devant la commission d'Examen

M^{me} LAJZEROWICZ

President

M. BERTAUT

M. MAREZIO

M^{me} SCHLENKER

M. SOUSTELLE

} Examineurs

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques pures
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
CALAS François	Anatomie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
CHIBON Pierre	Biologie animale
COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM. DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REVOL Michel	Urologie
RINALDI Renaud	Physique
DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie

MM. SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAÏN Alice	Pharmacie galénique
MM. VERAÏN André	Physique
VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CLARK Gilbert	Spectrométrie physique
CRABBE Pierre	CERMO
ENGLMAN Robert	Spectrométrie physique
HOLTZBERG Frédéric	Basses températures
DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
MATSUSHIMA Yozo	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELDORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie
BOUCHET Yves	Anatomie
BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)
BUISSON René	Physique (IUT A)
BUTEL Jean	Orthopédie
COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie
CONTE René	Physique (IUT A)
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
HACQUES Gérard	Calcul numérique
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
KUHN Gérard	Physique (IUT A)
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
LUU DUC Cuong	Chimie organique

MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM. PELMONT Jean	Biochimie
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle PIERY Yvette	Physiologie animale
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
ARMAND Gilbert	Géographie
ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro chirurgie
BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM. BOST Michel	Pédiatrie
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHARDON Michel	Géographie
CHERADAME Hervé	Chimie papetière
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
CORDONNIER Daniel	Néphrologie
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT Michel	Physique du solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Urologie
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physiques (IUT A)

MM. GUITTON Jacques
 HICTER Pierre
 IVANES Marcel
 JALBERT Pierre
 JUNIEN-LAVILLAVROY **Claude**
 KOLCDIE Lucien
 LE NOC Pierre
 LEROY Philippe
 MACHE Régis
 MAGNIN Robert
 MALLION Jean-Michel
 MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUILLER Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François
 PEFFEN René
 PERRET Jean
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 Mme RENAUDET Jacqueline
 MM. ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy
 SHOM Jean-Claude
 STOEENR Pierre
 VROUSOS Constantin

Chimie
 Chimie
 Electricité
 Histologie
 O.R.L.
 Hématologie
 Bactériologie-virologie
 IUT A
 Physiologie végétale
 Hygiène et médecine préventive
 Médecine du travail
 Mécanique (IUT A)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT A)
 Mécanique (IUT A)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT A)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B)
 Métallurgie (IUT A)
 Neurologie
 Géophysique - Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine interne
 Gynécologie et obstétrique
 Hygiène et hydrologie
 Pédiatrie
 Bactériologie
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B)
 Chimie générale
 Anatomie pathologique
 Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COLE Antony

Sciences nucléaires

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.

*A mes parents,
A ma famille,
A M. Marezio et M. Chauvin,*

*Pour leurs encouragements inconditionnels
et leur profonde compréhension.*

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Cristallographie (anciennement Laboratoire de Rayons X) du Centre National de la Recherche Scientifique.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Bertaut, Directeur du Laboratoire, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Lajzerowicz, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, pour l'honneur qu'elle me fait de présider ce Jury et à Madame Schlenker, Maître-Assistante, d'avoir bien voulu y participer.

Que Monsieur Marezio, Directeur de Recherches au C.N.R.S., accepte mes sincères remerciements d'avoir guidé mes premiers pas et dirigé avec un grand dévouement et une large compréhension mes recherches.

Monsieur Soustelle, Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et Membre de mon Jury, et Monsieur Lalauze, Directeur de recherches, m'ont libérés de mes obligations pour pouvoir terminer ce travail. Qu'ils soient vivement remerciés.

Il m'est impossible de mentionner tous les chercheurs et techniciens qui m'ont apporté une aide amicale pendant ce travail. Je fais tout particulièrement mention de Messieurs J. Chenavas, J.J. Capponi, H. Vincent, J. Vicat, les programmeurs du Centre de Calcul de l'Institut des Sciences Nucléaires et Mademoiselle M. Chabre, qui a assuré la mise à jour du texte. Que tous trouvent ici le signe de ma profonde amitié.

Messieurs Villeneuve et Drillon, du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S. de Bordeaux, nous ont fourni les cristaux de $V_{0,985}Al_{0,015}O_2$, étudiés. Qu'ils soient vivement remerciés.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
I - VO ₂ PUR	1
II - VO ₂ DOPÉ	10
A - DOPANTS REDUISANT V ⁴⁺ EN V ³⁺	10
B - DOPANTS QUI NE TRANSFORMENT PAS V ⁴⁺	11
C - DOPANTS OXYDANTS V ⁴⁺ EN V ⁵⁺	11
1°) VO ₂ dopé au chrome	11
2°) VO ₂ dopé à l'aluminium	13
 <u>CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</u>	 23
I - DIAGRAMMES DE POUDRE	23
II - ÉTUDE SUR MONOCRISTAL	23
A - CHAMBRE DE PRECESSION DE BURGUER	23
B - DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE	24
C - COLLECTION DES DONNEES D'INTENSITE	25
 <u>CHAPITRE II - MACLES</u>	 31
I - INTRODUCTION	31
II - TYPES DE MACLES	32
A - MERIEDRIE	32
B - PSEUDOMERIEDRIE	32
C - MERIEDRIE RETICULAIRE	33
D - PSEUDOMERIEDRIE RETICULAIRE	33

<u>CHAPITRE III - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX</u>	41
I - ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES DE MAILLE	41
II - AFFINEMENT DES POSITIONS ATOMIQUES ET DES PARAMÈTRES DE TEMPÉRATURE	45
A - PHASE TRICLINIQUE A 298 ET 173 K	45
B - PHASE MONOCLINIQUE A 323 K	48
C - PHASE RUTILE A 373 K	51
 <u>CHAPITRE IV - DISCUSSION</u>	 53
I - STRUCTURE RUTILE	55
A - DISTANCES CATION-ANION	53
B - DISTANCES CATION-CATION	54
II - STRUCTURE M_2	54
A - DISTANCES CATION-ANION	54
B - DISTANCES CATION-CATION	55
III - STRUCTURE TRICLINIQUE	55
 <u>CONCLUSIONS</u>	 65
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 67

I N T R O D U C T I O N

I - VO₂ PUR

Le dioxyde de vanadium VO₂ pur présente en-dessus de 340°K une structure tétragonale de type rutile.

Dans le groupe d'espace P4₂/mmm les atomes de vanadium occupent les positions (0 0 0) et ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$). Les atomes d'oxygène sont situés dans les positions spéciales (x x 0) où x vaut 0,3001.

L'empilement des oxygènes est presque hexagonal compact. Les atomes de vanadium sont localisés aux centres des octaèdres et n'occupent que la moitié des sites de cet empilement.

La figure 1 présente l'octaèdre d'oxygène dans la maille rutile centré sur un atome de vanadium.

Ces octaèdres s'assemblent en chaînes infinies parallèles à l'axe c en mettant en commun des arêtes perpendiculaires à cet axe. Ces chaînes infinies s'assemblent en mettant en commun des sommets.

La figure 2 présente un enchaînement des octaèdres et la figure 3 présente un schéma idéalisé d'enchaînement des octaèdres dans le plan (110).

Un affinement récent de Mac Whan et al. (1) fait à deux températures différentes attribue à VO₂ pur les paramètres de maille suivants :

	360°K	470°K
a	4,5546(3)	4,5561(5)
c	2,8514(2)	2,8598(3)
v	59,151(7)	59,365(8)

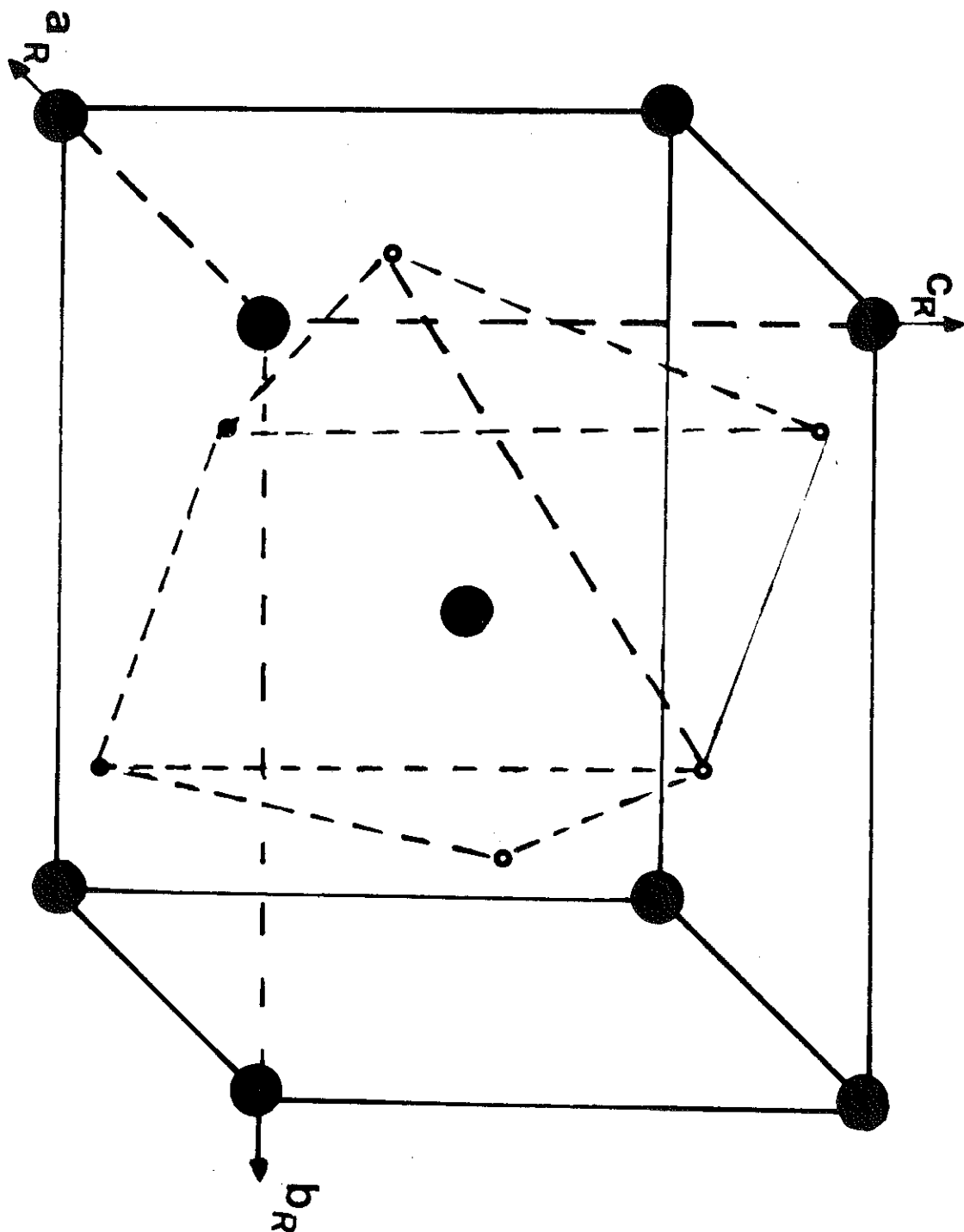


FIGURE 1

Octaèdre d'oxygène dans la maille rutile

Les cercles blancs représentent les atomes d'oxygène, les cercles noirs les atomes de vanadium

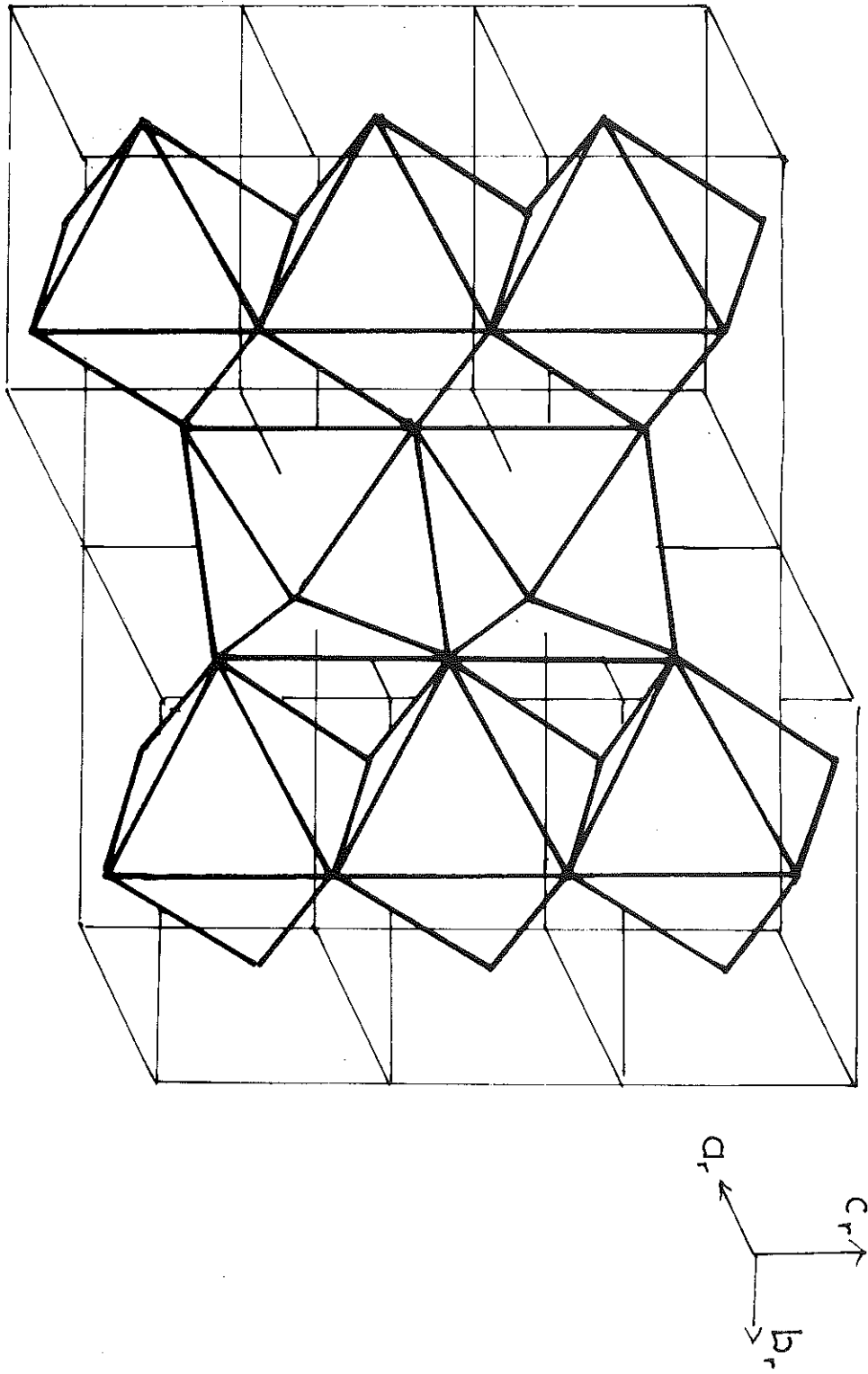


FIGURE 2

Enchaînement des octaèdres d'oxygène dans VO_2

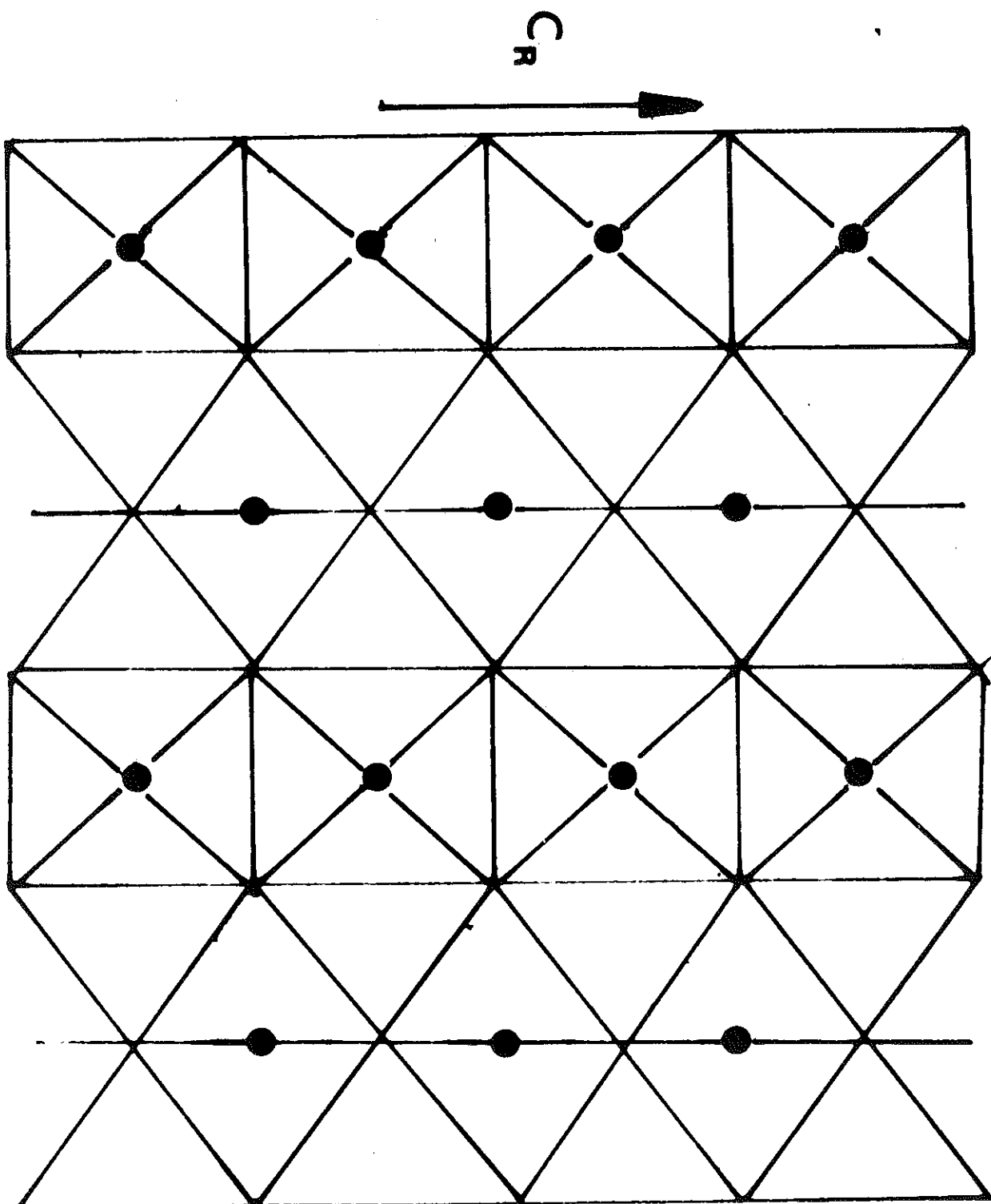


FIGURE 3

Enchaînement des octaèdres dans le plan (110) rutile. Seuls les atomes de vanadium sont représentés par les cercles.

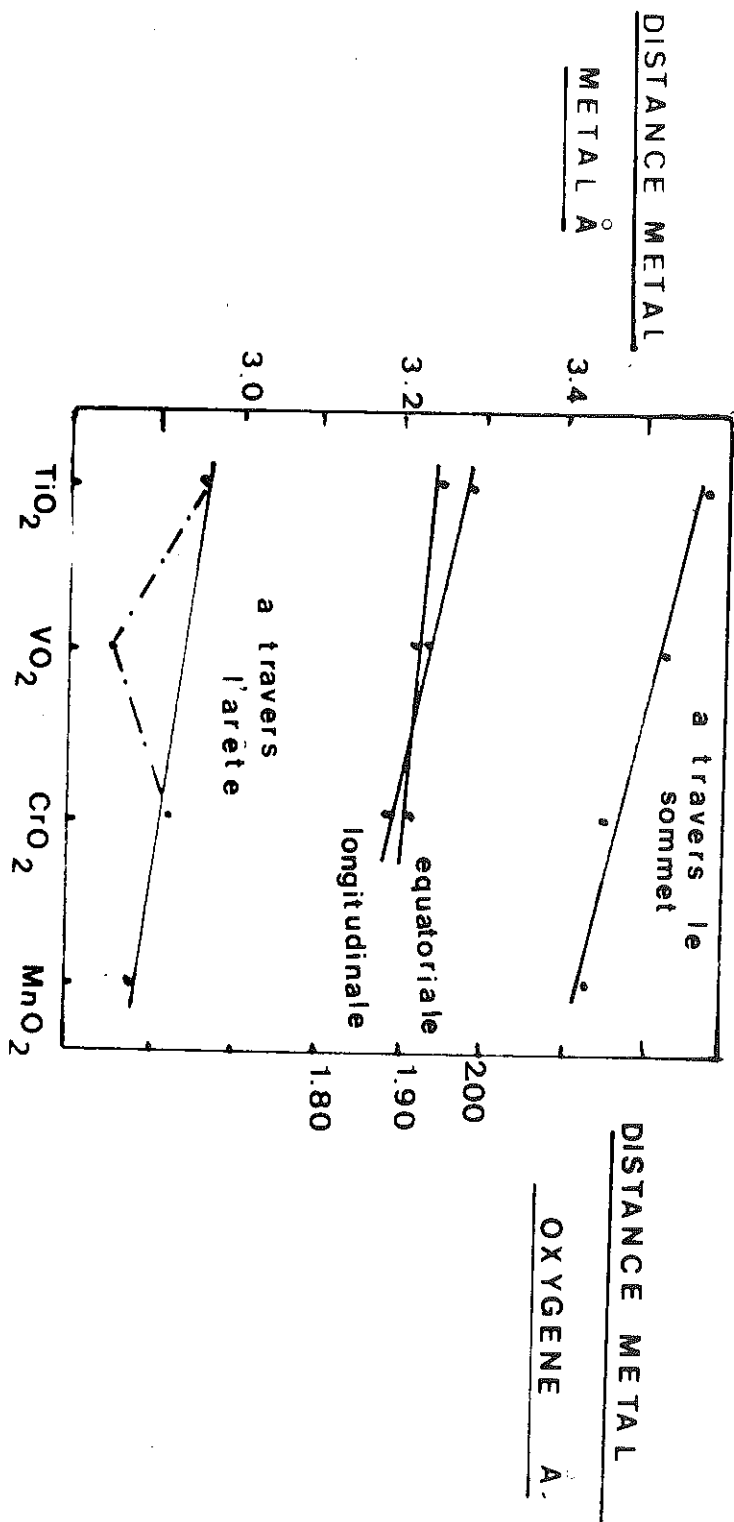


FIGURE 4

Comparaison des distances interatomiques dans la phase rutile de quelques oxydes métalliques d'après (8)

Le tableau 1 présente les positions et les paramètres thermiques de chaque atome ainsi que les distances et les angles interatomiques dans la maille rutile de VO_2 pur.

Une comparaison des distances cation-cation à travers l'arête en commun de différents oxydes métalliques de type rutile mesurées à température ambiante montre que celle de VO_2 obtenue par extrapolation est plus petite que toutes les autres.

L'extrapolation est nécessaire car à la température ambiante, VO_2 présente une distorsion monoclinique. La figure 4 illustre les distances cation-cation et cation-anion pour les différents oxydes étudiés (TiO_2 (2), CrO_2 (3), MnO_2 (4) et VO_2 (5)).

La dilatation thermique de VO_2 est très anisotropique. Elle est cinq fois plus importante selon c que selon a et est beaucoup plus forte que celle des autres oxydes.

La liaison V-V parallèle à l'axe c est donc anormale en comparaison des liaisons métal-métal dans les autres oxydes de structure rutile.

A 340°K , VO_2 présente une transition métal - semi-conducteur mise en évidence par un changement brusque

$$\text{de la conductivité électrique } \left(\frac{\sigma_{\text{métal}}}{\sigma_{\text{semi-conducteur}}} \approx 10^5 \right) \quad (6)$$

$$\text{de la susceptibilité magnétique } \left(\frac{\chi_{\text{métal}}}{\chi_{\text{semi-conducteur}}} \approx 10 \right) \quad (7)$$

$$\text{du volume de la maille élémentaire } \left(\frac{\Delta V}{V} \approx 0,1 \% \right) \quad (8)$$

et de la chaleur spécifique qui présente un pic lors de cette transition (9).

Pour $T < 340^\circ\text{K}$, la structure est monoclinique M_1 (10). Elle dérive de la structure rutile par le changement d'axes suivant, représenté dans la figure 5.

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{M_1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_R$$

TABLEAU I

Positions et paramètres thermiques des différents atomes
Distances et angles interatomiques pour VO₂ rutile d'après (1)

	T = 360°K		T = 470°K	
	V	O	V	O
x	0.0	0.3001(2)	0.0	0.3003(2)
y	0.0	0.3001(2)	0.0	0.3003(2)
z	0.0	0.0	0.0	0.0
β_{11}	0.0106(2)	0.0082(2)	0.0121(2)	0.0097(3)
β_{22}	0.0106(2)	0.0082(2)	0.0121(2)	0.0097(3)
β_{33}	0.0233(7)	0.0150(1)	0.0259(6)	0.0190(1)
β_{12}	0.00108(8)	-0.0018(3)	0.00110(8)	-0.0027(3)
β_{13}	0.0	0.0	0.0	0.0
β_{23}	0.0	0.0	0.0	0.0
	T = 360°K		T = 470°K	
V-Ox2	1.933(1) Å		1.935(1) Å	
V-Ox4	1.921(1) Å		1.924(1) Å	
O-Ox2	2.851(1) Å		2.860(1) Å	
O-Ox2	2.575(1) Å		2.573(1) Å	
O-Ox8	2.725(1) Å		2.729(1) Å	
O-V-Ox2	84.17(6)°		83.96(6)°	
O-V-Ox2	95.83(6)°		96.04(6)°	
O-V-Ox8	90.0°		90.0°	
V-V	2.851(1) Å		2.860(1) Å	
V-V	3.522(1) Å		3.525(1) Å	

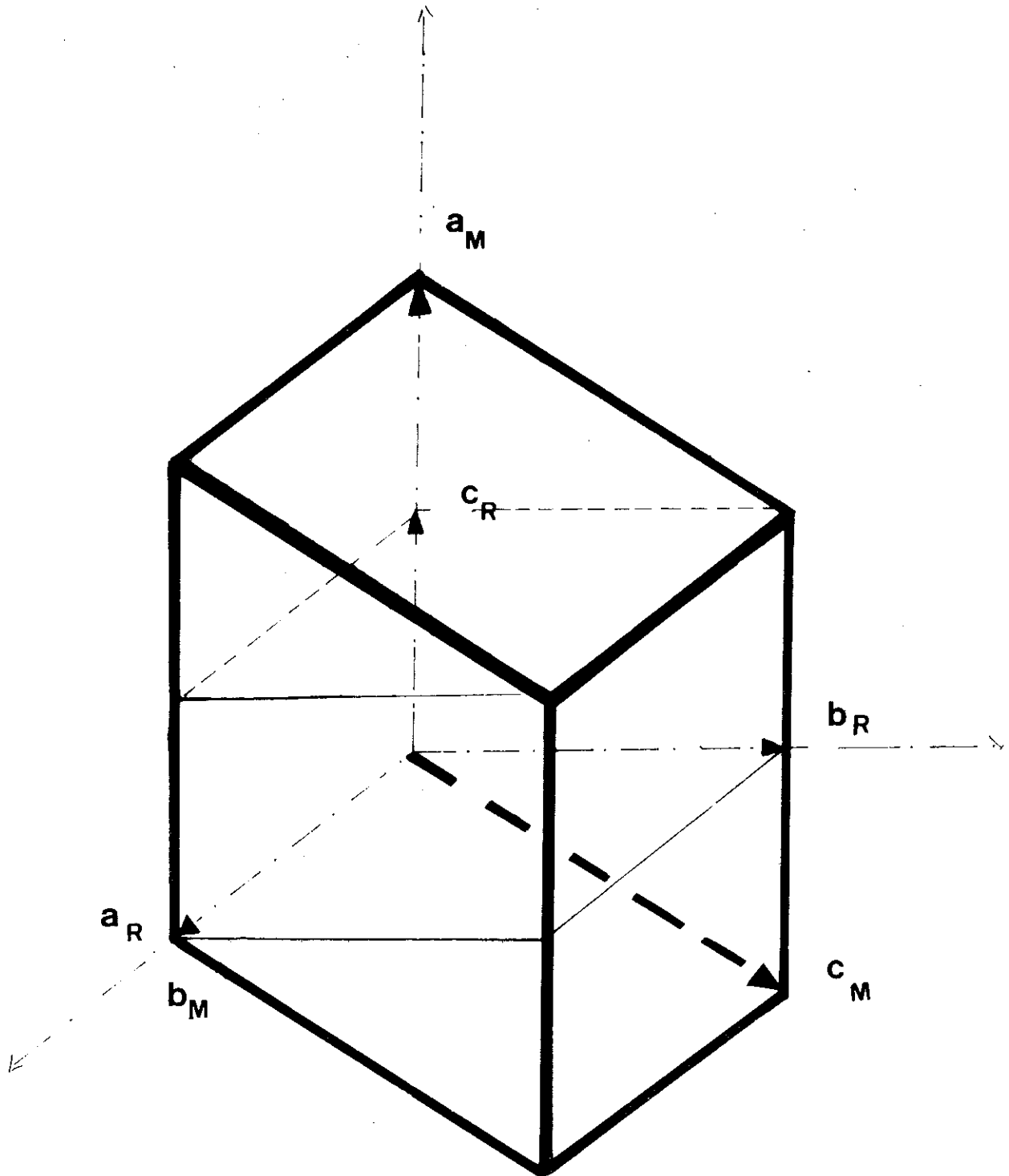
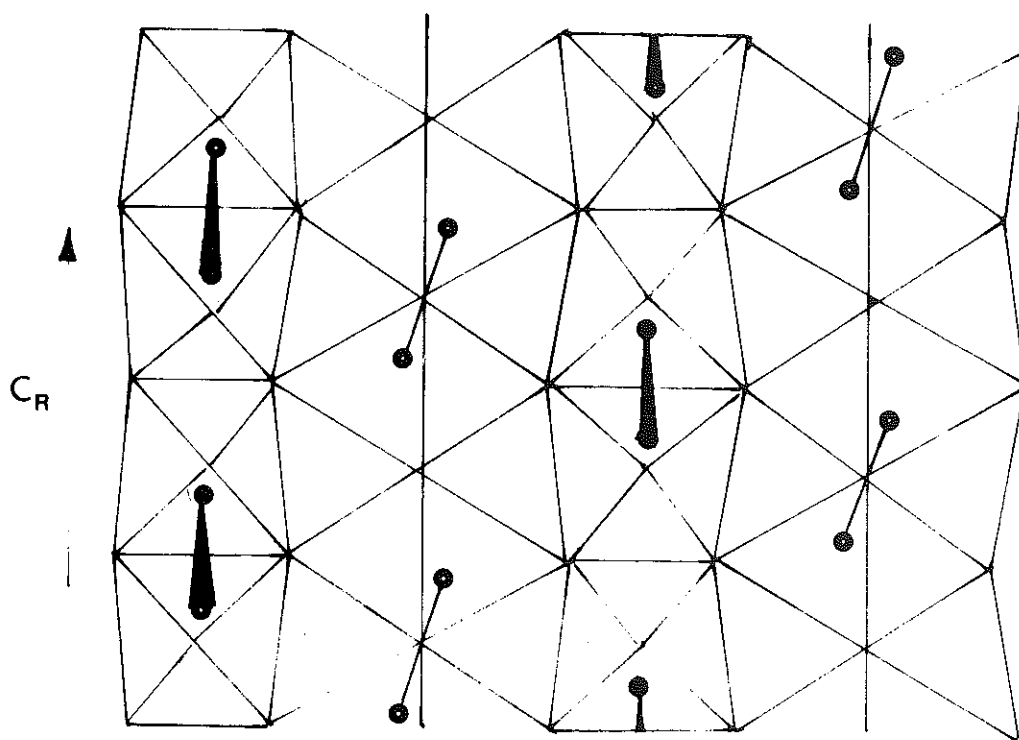
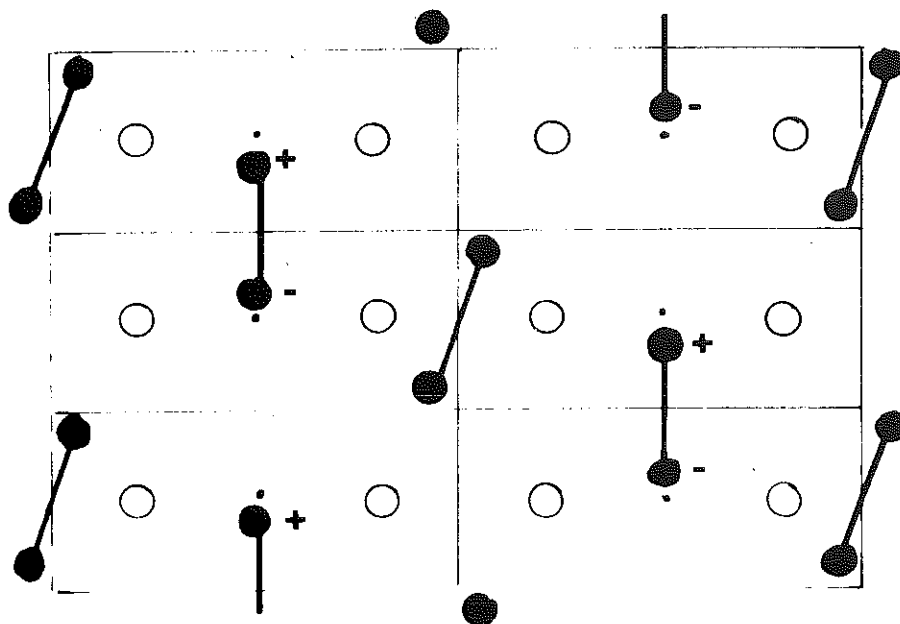


FIGURE 5

Maille monoclinique M_1 dérivant de la maille rutile



FIGURES 6

Formation des paires $V^{4+}-V^{4+}$ dans le plan $(012)_{M_1}$ pour la phase M_1

Les vanadium sont représentés en cercles noirs et
les atomes d'oxygène sont représentés seulement dans la figure 6a
par les cercles blancs

Les nouveaux paramètres de maille, à température ambiante sont (3) :

$$\begin{array}{lll} a = 5,754 \text{ \AA} & b = 4,525 \text{ \AA} & c = 5,378 \text{ \AA} \\ \alpha = 90^\circ 0 & \beta = 122^\circ 6 & \gamma = 90^\circ 0 \\ V = 117,97 \text{ \AA}^3 & & \text{Groupe d'espace } P2_1/c \end{array}$$

Cette maille choisie est donc double de la maille rutile. La variation de volume lors de cette transition en passant de 360°K à la température ambiante 293°K , est :

$$\frac{2V_R - V_M}{2V_R} = 0,6 \%$$

Le passage $R \rightarrow M_1$ est dû à la formation de paires $V^{4+}-V^{4+}$ le long des chaînes infinies par rapprochement 2 à 2 d'atomes de vanadium voisins. Ces paires pivotent par rapport à l'axe C_R de sorte que chaque atome de vanadium se rapproche d'un oxygène situé dans l'un des plans $(110)_R$ ou $(\bar{1}10)_R$.

La figure 6 (a et b) représente la formation des paires $V^{4+}-V^{4+}$ dans le plan $(110)_R$. Les déplacements des atomes de vanadium hors de ces plans sont représentés par les signes + et - dans la figure 6a et par un trait gros et fin dans la figure 6b selon que leur déplacement se passe d'un côté ou de l'autre de ces plans.

II - VO₂ DOPÉ

Afin de mieux comprendre les variations des propriétés physiques lors de la transition $R-M_1$ de l'oxyde VO_2 et pour essayer de déterminer les mécanismes de cette transition, on a eu recours au dopage des monocristaux.

Les dopants utilisés peuvent être classés en 3 catégories selon leur action sur le V^{4+} de la matrice.

A - DOPANTS REDUISANT V^{4+} EN V^{3+} (Nb^{+5} , W^{+6} , Mo^{+6})

Leur action se réduit à un abaissement de la température de transition lorsqu'ils sont introduits en faible concentration. Cette température n'est fonction pour un dopant déterminé que de sa concentration.

Aucune phase intermédiaire n'apparaît pour une concentration du dopant inférieure à 6,5 % et la phase isolante M observée est identique à la phase M_1 du VO_2 pur. La figure 7(a) présente le diagramme de phases de VO_2 dopé au Nb (11).

B - DOPANTS QUI NE TRANSFORMENT PAS V^{4+} (Ti^{+4} , Ge^{+4})

La figure 7 (b) représente le diagramme de phases de VO_2 dopé au Ti^{+4} (12).

La phase M_2 qui apparaît dans le composé $V_{1-x}Ti_xO_2$ a un spectre RMN identique à celui de la phase M_2 du $V_{1-x}Cr_xO_2$ déterminé par Marezio et al. (13) et qu'on va étudier en détail dans les pages suivantes.

La transition $M_1 \rightarrow M_2$ se manifeste par une chute de conductivité électrique et une augmentation de la susceptibilité magnétique.

La phase M_2 n'est stable qu'à des fortes concentrations en dopant et dans un étroit domaine de température.

C - DOPANTS OXYDANTS V^{4+} en V^{5+}

Les plus étudiées sont les Cr^{+3} et Al^{+3} . Le grand nombre de phases observées et l'importance des résultats obtenus pour expliquer ces transitions nous oblige à présenter en détail les données de chaque composé.

1°) $V_{1-x}Cr_xO_2$

Le diagramme de phases de ce composé a été proposé par Marezio et al. (13) mettant en évidence pour une concentration en chrome inférieure à 0,03 deux phases intermédiaires M_2 et M_3 entre les phases M_1 et R déjà étudiées dans VO_2 pur. Ce diagramme est représenté dans la figure 8.

La phase M_2 est de symétrie monoclinique de groupe d'espace $C2/m$. Ses paramètres de maille se déduisent de la maille rutile par le changement d'axes présenté dans la figure 9 et donné par la matrice de passage suivante :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{M_2} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_R$$

l'angle β de cette phase voisine 92° .

Les atomes de vanadium forment dans cette phase des chaînes linéaires avec formation de paires le long de l'axe monoclinique et des chaînes zig-zag où tous les

cations sont équidistants.

La figure 10 (a et b) représente les paires $V^{4+}-V^{4+}$ dans la phase M_2 , dans le plan $(201)_M \equiv (110)_R$.

Les distances cation-cation dans ces deux chaînes sont respectivement :

$$d_{V-V} = 2,538 \text{ \AA} \qquad d_{V-V} = 2,933 \text{ \AA}$$

La phase M_3 a été déterminée par deux affinements successifs par Marezio et al. (13-14). La structure obtenue est monoclinique voisine de la structure M_2 .

Toutefois, l'évolution des paramètres physiques (susceptibilité magnétique, conductivité électrique) prouve bien l'existence de la transition.

L'interprétation des résultats de RMN pour cette phase (15) affirme qu'elle est de structure triclinique. En effet, on détecte par cette méthode un rapprochement des cations à l'intérieur des chaînes zig-zag.

Il y aurait donc formation de paires $V^{4+}-V^{4+}$ dans ces chaînes par déplacement des atomes de vanadium qui quittent le miroir m perpendiculaire à l'axe 2 monoclinique.

Cet abaissement de symétrie implique donc que la phase M_3 ait une symétrie ponctuelle triclinique ($\bar{1}$). Un diagramme de poudre étudié par Villeneuve (16) met en évidence la triclinicité de la phase M_3 .

Il donne les paramètres de maille suivants pour cette phase à $T = 296^\circ K$ et pour une concentration de 0,01 en Cr :

$$\begin{array}{lll} a = 9,072 & b = 5,769 & c = 4,524 \\ \alpha = 90^\circ 0 & \beta = 91^\circ 22 & \gamma = 90^\circ 24 \\ \text{Groupe d'espace } C\bar{1}. \end{array}$$

Ce modèle triclinique est en accord avec la faible valeur observée de la susceptibilité magnétique et caractérise une phase dans laquelle tous les cations sont appariés.

La diffraction des rayons X sur monocristal est en contradiction, pour cette phase, avec le modèle précédent puisque l'on observe une symétrie monoclinique. Récemment un affinement des données citées dans la référence 14 a été fait en moyennant les facteurs de structure selon la symétrie triclinique mais aucune amélioration n'a été obtenue (appendice de la référence 15). En effet les positions atomiques restent identiques à celles de la phase monoclinique M_3 et, de plus, l'incertitude sur les résultats est plus grande.

Une explication possible de cette contradiction pourrait être la formation de macles supplémentaires à la transition $M_2 \rightarrow M_3$. La triclinicité due aux faibles déplacements des atomes de vanadium serait une pseudomonoclinicité avec une légère ouverture de l'angle γ dont la valeur déterminée par Villeneuve et al. (16) est de $90^\circ 24'$.

Dans ces conditions les deux individus résultants de cette macle donneraient des réflexions non superposées, ce qui n'est pas le cas. On pense donc que l'ouverture de l'angle γ entraînant la triclinicité de la phase est beaucoup plus faible que celle donnée plus haut. Une valeur pareille est trop grande pour induire des macles de haute méridie.

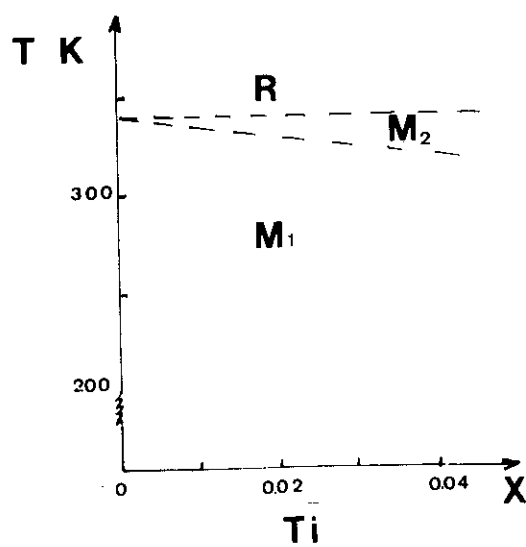
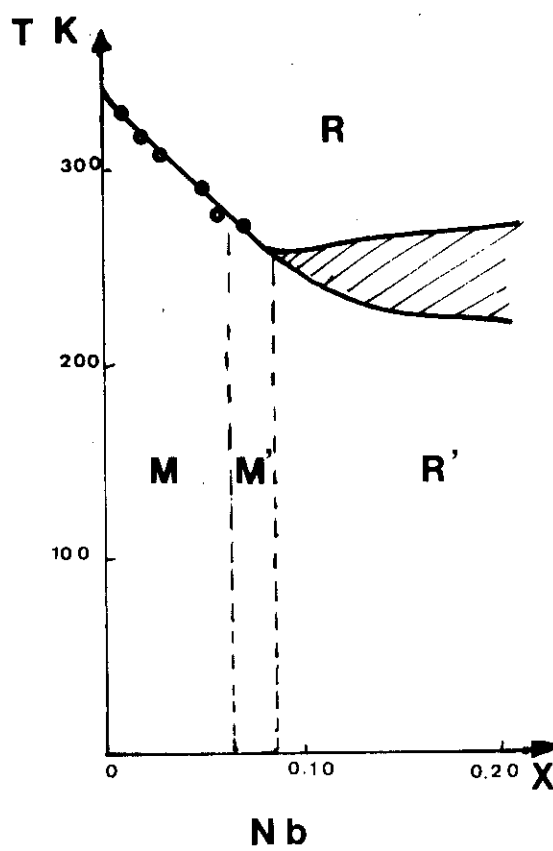
Pour les grandes concentrations en Cr ($0,08 < x < 0,2$) on met en évidence une phase M_4 dont les études récentes n'ont pas encore conduit à la structure définitive.

Goodenough et al. (17) propose une structure de groupe d'espace $P2_1/m$ dérivant de la structure rutile de paramètres suivants :

$$\vec{a}_{M_4} = \vec{b}_R \quad \vec{b}_{M_4} = \vec{c}_R \quad \vec{c}_{M_4} = \vec{a}_R \quad \beta = 92^\circ$$

Les positions des atomes de vanadium seraient celles occupées dans la structure rutile mais les positions des atomes d'oxygène subiraient des légers déplacements par rapport à leurs positions dans cette structure.

Villeneuve (12) interprète cette phase comme étant une phase M_2 désordonnée.



FIGURES 7

Diagramme de phases de VO_2 dopé
 a) au Nb b) au Ti

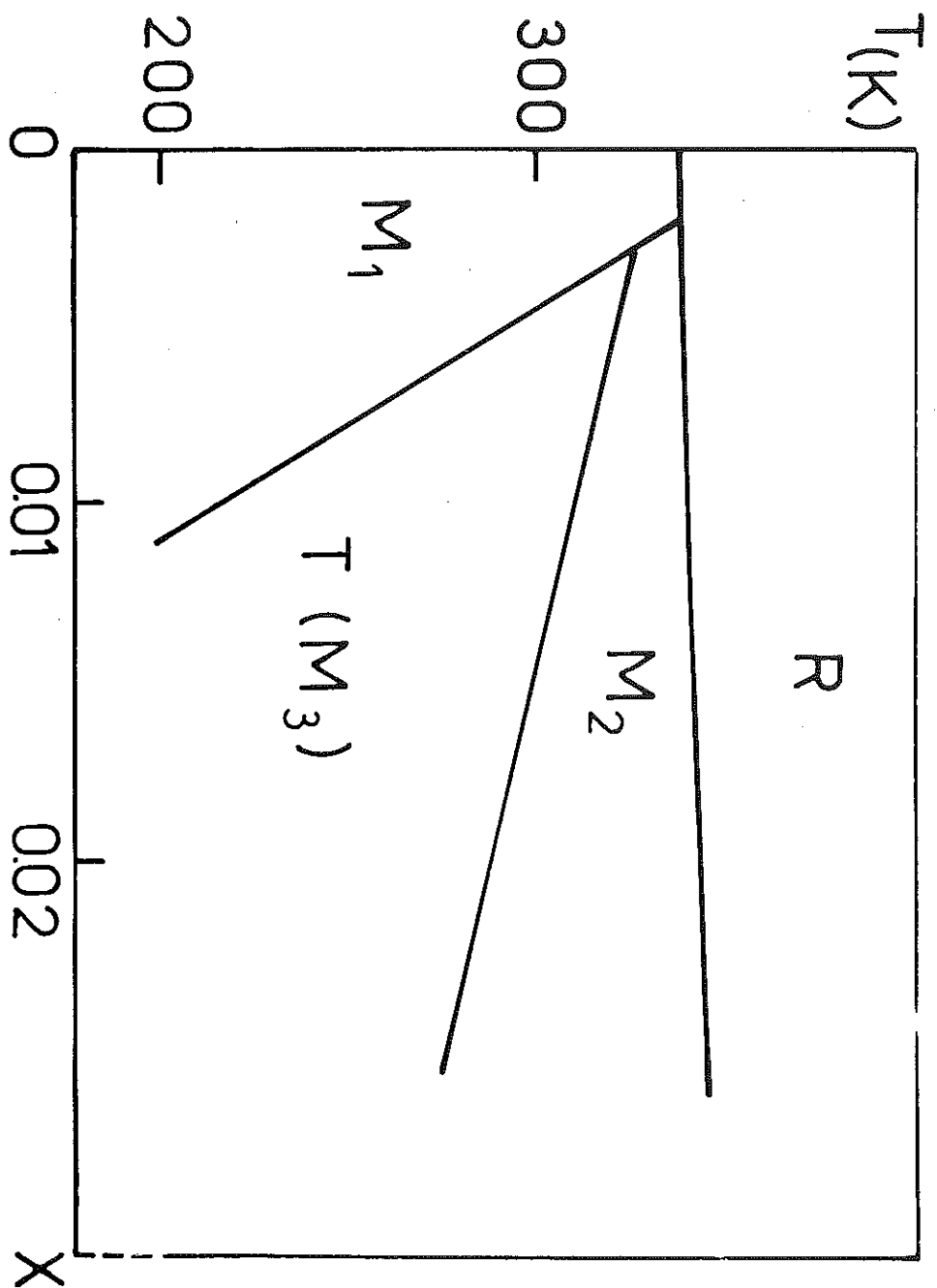


FIGURE 8

DIAGRAMME DE PHASE $V_{1-x}Cr_xO_2$

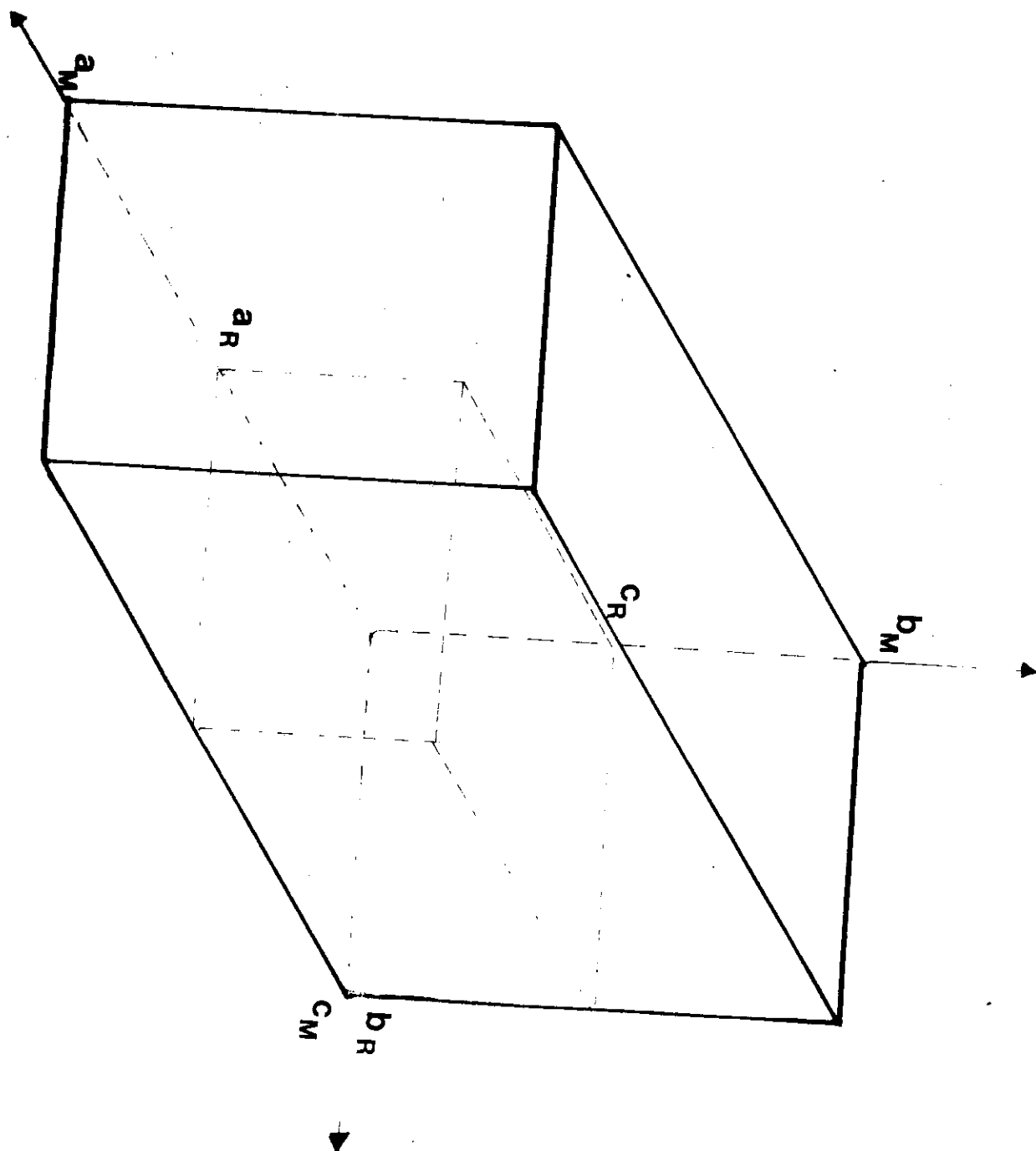
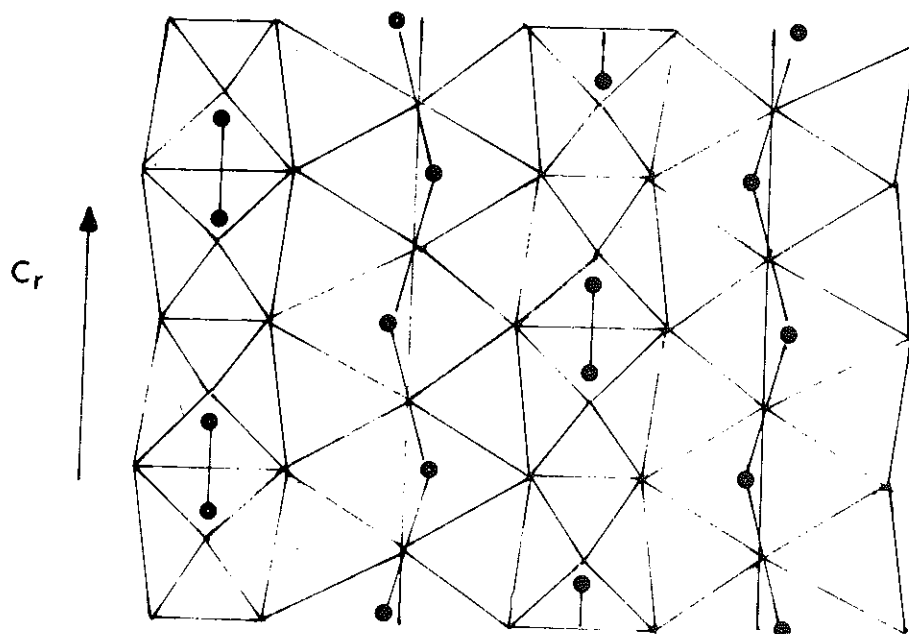
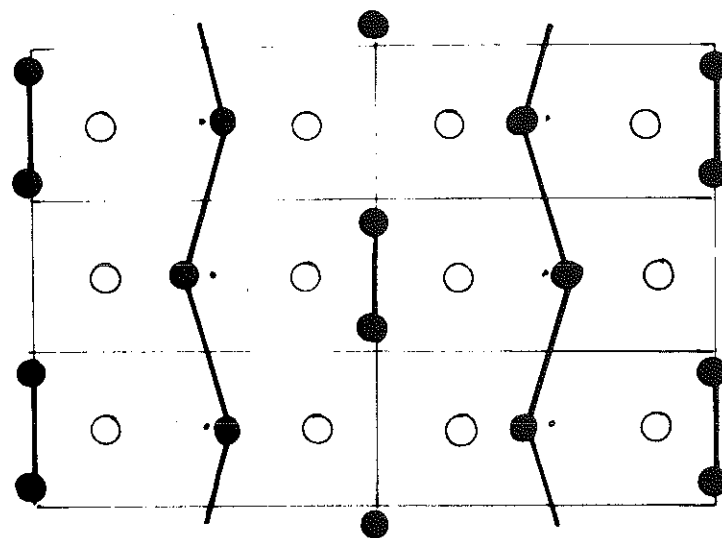


FIGURE 9

Maille monoclinique M_2 dérivant de la maille rutile



FIGURES 10
Liaisons $V^{+4}-V^{+4}$ dans le plan $(201)_{M_2}$ pour la phase M_2

2°) VO₂ dopé à l'aluminium

L'ion Al⁺³ semble stabiliser, tout comme Cr⁺³, les phases intermédiaires M₂ et T à la suite de l'oxydation de V⁴⁺ en V⁵⁺.

Ce cation présente en plus l'avantage de ne pas induire de perturbations magnétiques dues à l'introduction d'ions magnétiques étrangers dans la structure. Mitsuichi (18) a suggéré l'existence d'une phase triclinique dérivant de la structure M₁ par une légère ouverture de l'angle α , $\alpha \approx 91,55^\circ$. Drillon (19) a étudié les aspects magnétiques, électriques et structuraux de ce composé. La figure 11 présente le diagramme de phase qu'il a proposé et la figure 12 présente la variation de susceptibilité magnétique et de conductivité électrique en fonction de la température et de la concentration du dopant. Drillon a mis en évidence sur un diagramme de poudre le dédoublement de quelques raies équivalentes en monoclinique lors de la transition M₂ → T confirmant ainsi l'existence de la phase triclinique.

L'objet de ce mémoire est l'étude détaillée de la structure de cette phase triclinique à deux températures différentes d'un cristal V_{0,985}Al_{0,015}O₂ pour mettre en évidence la formation des paires le long des chaînes zig-zag. On a aussi déterminé les structures des phases M₂ et R pour suivre l'évolution cristallographique en fonction de la température. Les cristaux de ce composé ont été préparés par transport en phase vapeur et nous ont été fournis par Drillon (19).

Dans un premier chapitre, nous décrirons les différentes techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours.

Nous consacrerons le deuxième chapitre à la résolution du problème des macles de chaque phase cristallographique en apportant un soin particulier à la détermination de leurs plans de symétrie.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats expérimentaux.

Dans le quatrième chapitre, nous discuterons les résultats obtenus.

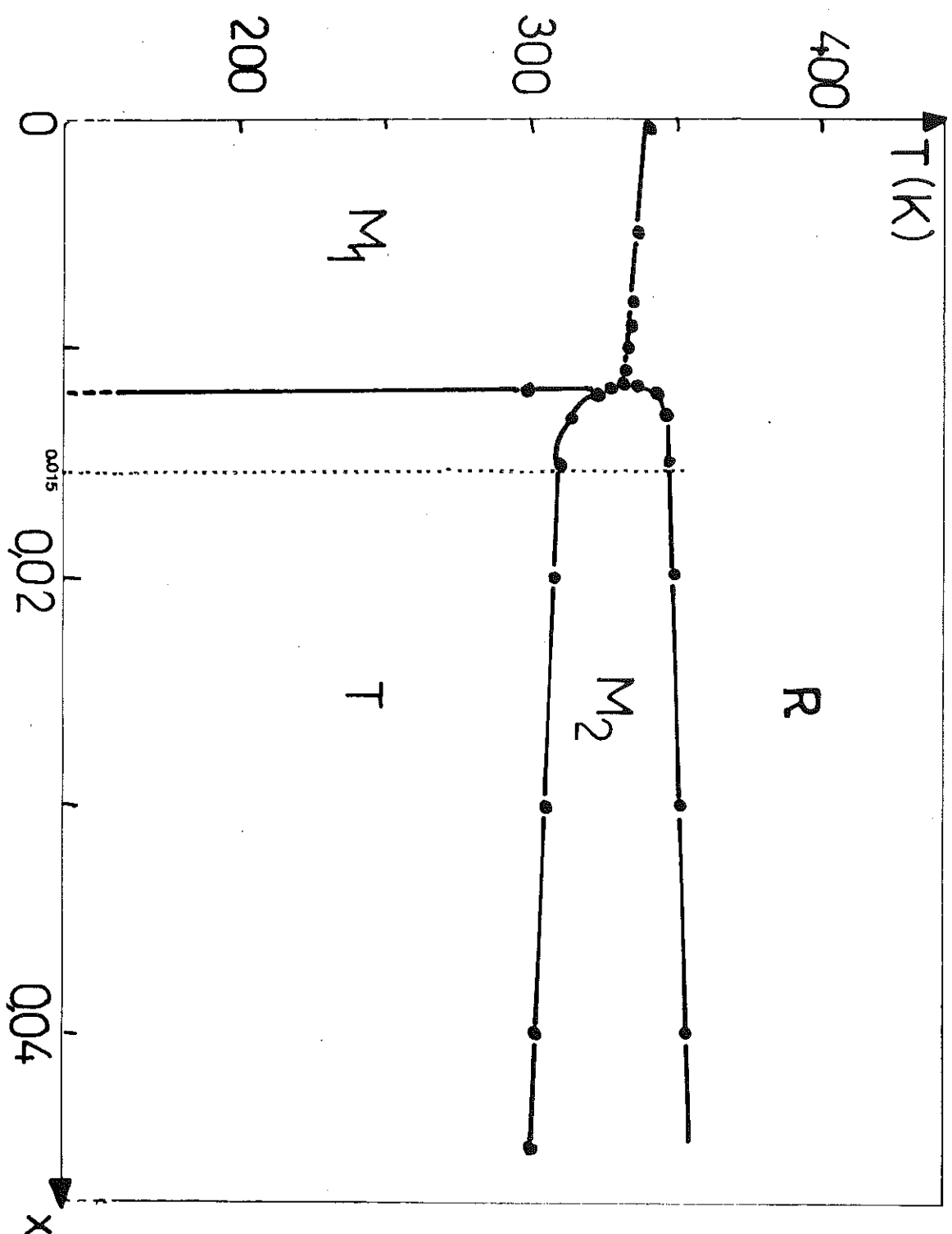


FIGURE 11

Diagramme de phases de $V_{1-x}Al_xO_2$ selon (19)

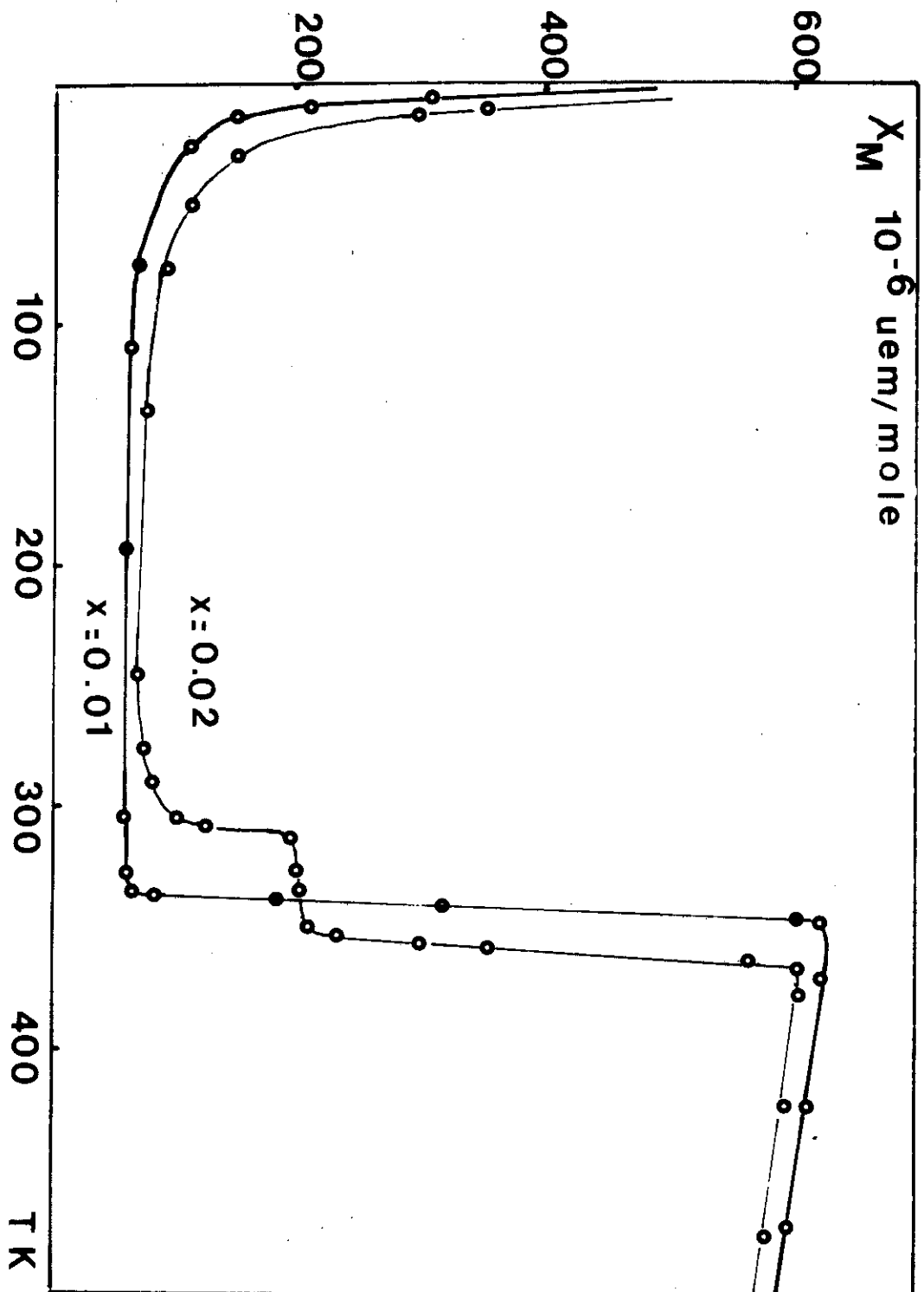


FIGURE 12a

Variation de la susceptibilité magnétique de $V_{1-x}Al_xO_2$ selon (19)

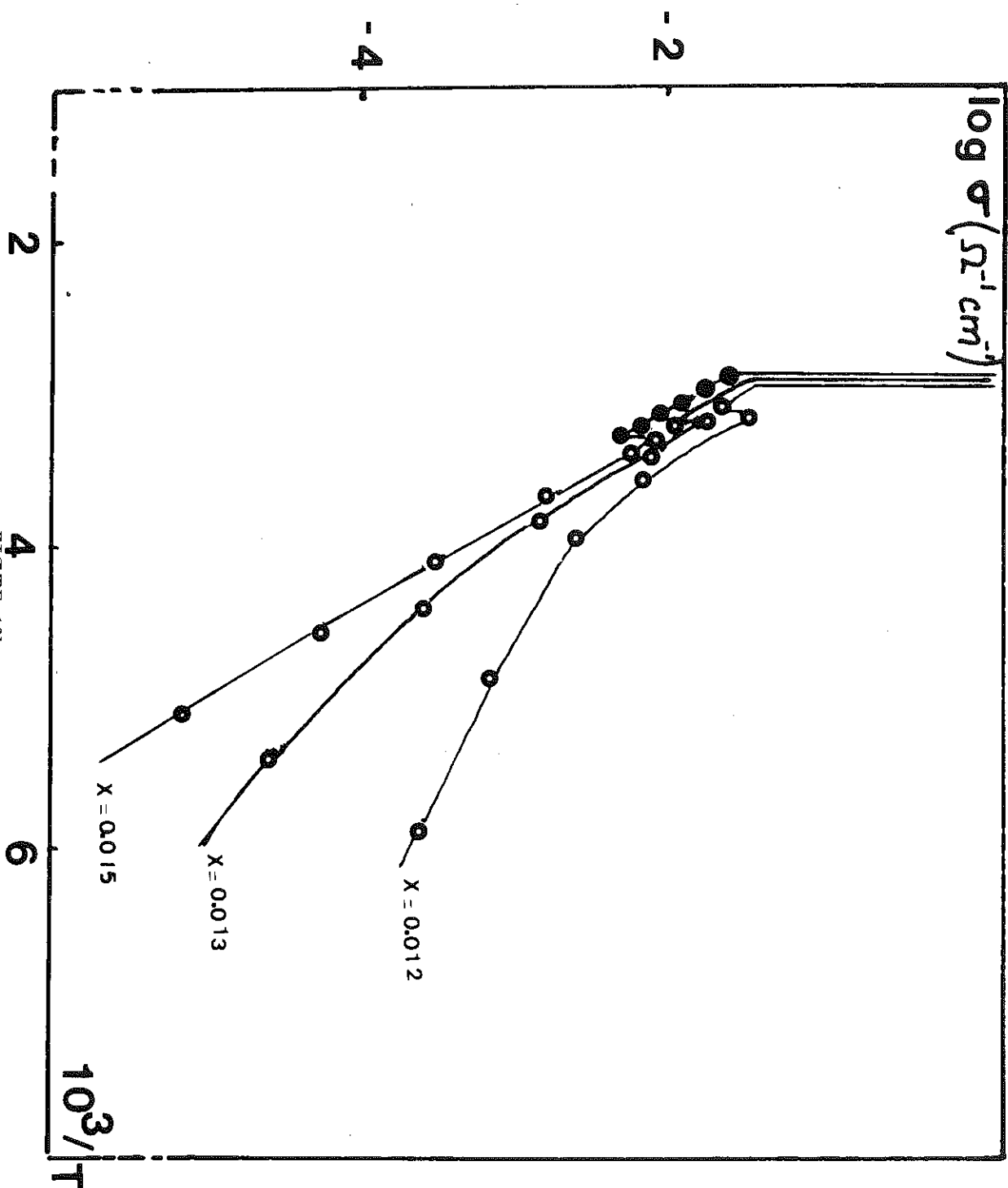


FIGURE 12b

Variation de la conductivité électrique de $V_{1-x}Al_xO_2$ selon (19)

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I - DIAGRAMMES DE POUDRE

Dans un premier temps l'étude de notre composé a été faite sur des diagrammes de poudre. L'affinement de la position des raies ainsi obtenues nous permet d'affecter à la structure une maille monoclinique à température ambiante de paramètres très voisins de ceux donnés par Marezio et al. (13).

L'identification précise de la structure s'avère quand même impossible par cette méthode qui ne distingue pas les raies très voisines en θ .

II - ÉTUDE SUR MONOCRISTAL

A - LA CHAMBRE DE PRECESSION DE BURGUER

La chambre de précession de Burguer nous a permis d'orienter le cristal de telle façon que l'axe vertical de la tête goniométrique correspond à l'axe $\vec{a}$ monoclinique.

L'affinement des positions des taches obtenues nous confirme la monoclinicité de la phase étudiées (M_2) à la température ambiante dans les limites des incertitudes de nos mesures de distances entre les taches du cliché.

Nous avons procédé à l'indexation de toutes les taches dans les plans $(001)_{M_2}$ et $(010)_{M_2}$ et à la résolution du problème des macles exposé au chapitre II.

Les clichés obtenus ont été exposés pendant 48 heures dans un faisceau monochromatique de rayons X ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) filtré au Zr de MoK_α .

B - DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE

La collecte des intensités de diffraction a été faite sur le diffractomètre automatique 4-cercles du laboratoire en utilisant le cristal préalablement orienté.

La variation de la température du cristal a été obtenue grâce à l'utilisation d'une soufflette fonctionnant à l'azote liquide, munie d'une résistance chauffante réglable placée au-dessus du cristal et permettant au gaz d'azote soufflé d'être porté à la température voulue.

Le cristal a subi ainsi une variation de température de 93 à 393 K.

Nous avons choisi dans un premier temps la radiation K_{α} du cuivre comme longueur d'onde des rayons X. Nous espérons ainsi séparer facilement avec une si grande longueur d'onde ($\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$) les taches de diffraction très voisines correspondant à des individus différents de la macule.

Nous avons mesuré toutes les raies de diffraction aux températures suivantes

$T = 93 \text{ K}$

$T = \text{ambiante}$

$T = 313$

$T = 393$

en nous limitant à un domaine angulaire en θ compris entre $[15-60]$ degrés .

La limite inférieure en θ est imposée par la nécessité d'éviter les raies à faible angle de diffraction où il est difficile de séparer les taches des différents individus qui se superposent partiellement.

La limite supérieure en θ est imposée par la faible intensité des raies situées au-delà de cette limite.

L'affinement structural basé sur les intensités obtenues avec cette longueur d'onde a été très mauvais pour les deux principales raisons suivantes :

1°) les atomes de vanadium sont très absorbants pour la longueur d'onde du cuivre. La précision est donc mauvaise.

2°) les limites imposées en θ pour $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$ ne nous permettent pas de mesurer suffisamment de raies et la détermination de la position des atomes ainsi que

de celle de leurs paramètres thermiques n'est pas précise.

Il était donc nécessaire d'étudier les différentes phases en utilisant une longueur d'onde plus courte que celle du cuivre pour augmenter d'une part le nombre de raies mesurées et diminuer d'autre part l'effet d'absorption.

Il fallait en plus choisir une longueur d'onde rigoureusement monochromatique pour éviter de compliquer le problème de la séparation des taches dues à la macule par le dédoublement des raies dues à K_{α_1} et K_{α_2} .

Cette dernière raison nous a incité à préférer la raie du molybdène K_{β} ($\lambda = 0.6329$) à la longueur d'onde de l'argent, plus courte certes, mais non monochromatique.

C - DONNEES DE BASE POUR L'UTILISATION DU DIFFRACTOMETRE

La préorientation du cristal selon l'axe $\vec{a}_{M_2}$ facilite le choix des raies de référence qui permettent de déterminer la matrice d'orientation du cristal par rapport aux axes du diffractomètre et de confirmer l'appartenance de ces raies à un même individu.

Cette précaution est absolument nécessaire pour éviter une confusion entre les individus qui empêcherait toute détermination structurale.

A température ambiante les paramètres de maille donnés à partir de la matrice d'orientation sont :

$a = 9,062$	$b = 5,775$	$c = 4,524$
$\cos \alpha = 0,0001$	$\cos \beta = -0,0246$	$\cos \gamma = 0,0033$
$\alpha = 89,99$	$\beta = 91,41$	$\gamma = 89,81$

Ceci confirme la triclinicité de cette phase que ni le diagramme de poudre ni les clichés de précession n'ont mis en évidence. Par contre à : $T = 523\text{ K}$, les paramètres de maille donnés à partir de la matrice d'orientation sont :

$a = 9,064$	$b = 5,801$	$c = 4,522$
$\cos \alpha = 0,0003$	$\cos \beta = -0,0323$	$\cos \gamma = 0,0004$
$\alpha = 89,98$	$\beta = 91,85$	$\gamma = 89,98$

TABLEAU II

Intensités de quelques raies indépendantes dans la phase T
et équivalentes 2 à 2 dans la phase M₂

h k l	I _{M₂}	I _{T298}	I _{T173}	h k l	I _{M₂}	I _{T298}	I _{T173}
1 1 4	13052	11626	15345	5 3 5	3992	3183	3870
1 $\bar{1}$ 4	12847	7055	8050	5 $\bar{3}$ 5	3942	1938	1145
1 1 $\bar{5}$	9921	5499	4680	5 3 7	2886	2400	3255
1 $\bar{1}$ $\bar{5}$	9527	8401	10674	5 $\bar{3}$ 7	2747	1361	1267
1 1 $\bar{6}$	3393	3844	4885	5 7 $\bar{4}$	11191	8650	7635
1 $\bar{1}$ $\bar{6}$	3460	1865	2507	5 $\bar{7}$ $\bar{4}$	10586	5530	5433
1 1 6	4845	5421	7985	7 1 $\bar{2}$	24097	23240	20535
1 $\bar{1}$ 6	4782	2398	2964	7 $\bar{1}$ $\bar{2}$	24000	12165	13691
1 1 8	2685	4482	2820	11 1 2	5941	8206	11529
1 $\bar{1}$ 8	2547	1919	1410	11 $\bar{1}$ 2	5905	3856	3720
1 $\bar{3}$ 3	20863	14207	15041	11 1 $\bar{3}$	2331	1539	2072
1 $\bar{3}$ 3	20801	13313	14440	11 $\bar{1}$ $\bar{3}$	2308	2655	3500
1 3 $\bar{4}$	19608	13050	12751	11 1 $\bar{4}$	4705	4709	6551
1 $\bar{3}$ $\bar{4}$	19173	13838	15353	11 $\bar{1}$ $\bar{4}$	4665	2643	3400
1 3 5	10383	7885	8904	11 1 $\bar{6}$	1137	1160	1667
1 $\bar{3}$ 5	10887	6439	7040	11 $\bar{1}$ $\bar{6}$	1107	754	1330
1 3 $\bar{6}$	9825	6280	6696	11 3 $\bar{1}$	13897	12120	13137
1 $\bar{3}$ $\bar{6}$	9583	7404	9457	11 $\bar{3}$ $\bar{1}$	14210	6257	16751
1 3 7	5557	4693	6394	11 3 $\bar{3}$	7855	6501	7554
1 $\bar{3}$ 7	5365	2889	3405	11 $\bar{3}$ $\bar{3}$	7835	3728	3687
1 3 $\bar{8}$	3271	1652	1365	11 3 3	5079	6088	7714
1 $\bar{3}$ $\bar{8}$	3127	2993	4208	11 $\bar{3}$ 3	4964	2194	2842
1 5 $\bar{3}$	22218	17963	20552	13 1 $\bar{3}$	3580	4292	6507
1 $\bar{5}$ $\bar{3}$	22106	12922	12353	13 $\bar{1}$ $\bar{3}$	3400	2072	2528
5 1 $\bar{3}$	25339	18952	19207	13 3 $\bar{2}$	5933	5318	5923
5 $\bar{1}$ $\bar{3}$	23467	16610	16613	13 $\bar{3}$ $\bar{2}$	6357	2662	2604
5 1 $\bar{5}$	10336	7428	7389	13 3 2	5606	5983	6698
5 $\bar{1}$ $\bar{5}$	9851	9881	8413	13 $\bar{3}$ 2	5605	2777	2596
5 1 $\bar{6}$	2087	3327	2242	13 3 $\bar{4}$	3797	3447	4442
5 $\bar{1}$ $\bar{6}$	1917	1514	1214	13 $\bar{3}$ $\bar{4}$	3847	2146	2604
5 1 $\bar{7}$	3215	3005	2310	15 1 1	1754	1397	1624
5 $\bar{1}$ $\bar{7}$	3177	4719	3089	15 $\bar{1}$ 1	1890	2803	4280
5 3 3	4263	3119	3320	15 3 $\bar{1}$	3884	3936	4812
5 $\bar{3}$ 3	4303	2535	1967	15 $\bar{3}$ $\bar{1}$	3878	1517	5214
5 3 $\bar{4}$	22535	16576	18172	9 3 $\bar{4}$	8641	6892	8094
5 $\bar{3}$ $\bar{4}$	21901	15293	14509	9 $\bar{3}$ $\bar{4}$	8610	5033	5186

Les intensités des raies ont été collectées à quatre températures :

T = 373	phase rutile
T = 323	phase monoclinique M_2
T = ambiante	phase triclinique
T = 173	phase triclinique

Le tableau II montre l'évolution des intensités de quelques raies mesurées à différentes températures et confirme la triclinicité de la phase T.

Nous avons déterminé la position angulaire de chaque raie et comparé les angles ainsi obtenus aux valeurs théoriques en nous limitant aux raies présentant un écart entre les valeurs expérimentales et théoriques inférieur à :

$$\Delta\theta = 0,03^\circ \quad \Delta\phi = 0,08^\circ \quad \Delta\chi = 0,10^\circ$$

Un dépassement de ces écarts ne peut alors provenir que d'une raie appartenant à un autre individu.

Nous nous sommes de plus limités à l'étude de raies intenses, pour h et k tous deux impairs afin d'éviter l'action des plans de macles (201) et (20 $\bar{1}$).

En outre pour éliminer les macles dues aux plans (100) et (001) on a choisi les raies à $\theta > 15$ et qui forment avec l'axe b_M un angle supérieur à 30° (l'axe a est le long de l'axe ϕ du diffractomètre).

Les raies (hk0) appartenant au plan de macle (001) n'ont pas été utilisées car elles résultent de la superposition de plusieurs individus.

Les raies à $\theta > 40^\circ$ sont de faibles intensités et n'ont pas été mesurées.

Les intensités ont été collectées à la fois par mesure de la raie à son sommet pendant un temps donné ($t = 30$ s) et par balayage de l'angle ω (ω -scan) pendant le même temps.

Ces mesures sont proportionnelles pour toutes les valeurs de θ car nous avons utilisé un angle de prélèvement "take off" élevé (6 degrés).

Pour les affinements nous n'avons utilisé que les mesures au sommet car il est difficile de séparer les individus d'une macle par la méthode de balayage.

Le fond continu est obtenu en moyennant les intensités mesurées à + et - 1,4 degrés de la valeur θ correspondant au centre de la raie. Les deux valeurs ainsi obtenues doivent être identiques à moins d'avoir mesuré d'un côté ou de l'autre de la raie l'intensité correspondant à une tache d'un autre individu. Dans ce cas on se contente de prendre pour fond continu la plus petite valeur mesurée.

Les intensités obtenues en éliminant la contribution du fond continu sont traitées par un programme de correction d'absorption Lorentz-polarisation qui permet d'obtenir directement les facteurs de structure de chaque raie.

Ces corrections sont données par les formules suivantes :

$$I_F = I_M \cdot \frac{1}{A \times L \times P}$$

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

$$P = \frac{\cos^2 2\alpha + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta}$$

I_F est l'intensité corrigée de la raie

I_m est l'intensité mesurée de la raie

θ est l'angle de bragg de la raie

α est l'angle du monochromateur utilisé et ne dépend que de la longueur d'onde choisie.

A est le facteur de correction d'absorption dont la valeur dépend du produit μR du cristal et de la raie étudiée.

Dans tous les affinements nous avons mesuré toutes les raies équivalentes et, après comparaison de leurs intensités, elles ont été moyennées selon la symétrie étudiée.

Les différents calculs ont été faits grâce à l'ordinateur Control Data 6600 de la Halle aux Vins à Paris qui dispose d'un terminal à l'I.S.N. de Grenoble.

Les travaux de moindre importance ont eu lieu sur le "Digital" de l'Institut Laue Langevin de Grenoble.

La détermination des positions précises des atomes se fait grâce à un programme (Linux) d'affinement par la méthode des moindres carrés par améliorations successives d'un modèle théorique obtenu en minimisant les facteurs.

$$\epsilon = \sum_{hkl} W_{hkl} [F_{obs.}(hkl) - k_f F_{cal.}(hkl)]$$

$$WR(F) = \sqrt{\frac{\sum W |F_{obs.} - F_{cal.}|^2}{\sum W F_{obs.}^2}}$$

$$R(F) = \frac{\sum |F_{obs.} - F_{cal.}|}{\sum F_{obs.}}$$

k_f est le facteur d'échelle de valeur constante pour toutes les raies

$W(hkl)$ est le poids assigné à chaque raie ($W = \frac{1}{\sigma^2}$)

$F_{(hkl)}$ est le facteur de structure de la raie étudiée.

Pour avantager les raies moyennes qui sont les raies les plus nombreuses dans l'affinement on a affecté à chaque raie un poids en fonction de son intensité ($I \propto F^2$).

Ce poids qui traduit l'importance qu'on accorde à la raie considérée dans l'affinement a été choisi de la manière suivante :

$$W = \frac{1}{0,01 \times F^2} \quad \text{si } F > 720$$

$$W = \frac{1}{0,01 \times (720)^2} \quad \text{si } F < 720$$

La valeur 720 est donnée par le rapport $\frac{\sigma(I)}{I} = 0,04$ où $\sigma = \frac{1}{\sqrt{W}}$ traduit l'importance relative des raies les unes par rapport aux autres. Les intensités mesurées sont données dans une échelle arbitraire.

Les affinements se font dans un premier temps dans une approximation harmonique isotrope des facteurs de températures des différents atomes.

Le facteur de structure d'une raie hkl est donné par

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp [2\pi i(hx + ky + lz)] \exp [T_n]$$

$$\text{où } T_n = - 8\pi^2 U_n \left(\frac{\sin \theta_n}{\lambda} \right)^2$$

et U_n la valeur moyenne des paramètres de température.

L'affinement est ensuite amélioré en introduisant successivement pour chaque atome en présence les différents paramètres anisotropiques de température U_{ij} intervenant dans T_n sous forme de

$$T_n = [- (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^{*}b^{*} + 2U_{13}hla^{*}c^{*} + 2U_{23}klb^{*}c^{*})]$$

CHAPITRE II

MACLES

I - INTRODUCTION

Pendant leur croissance les cristaux s'accroissent très souvent entre eux. Si cet accroissement se passe dans des orientations quelconques on parle alors d'un agrégat cristallin.

Si la juxtaposition des individus se passe suivant des lois cristallographiques bien déterminées on parle alors de macles. Ces orientations doivent apparaître dans plusieurs échantillons pour qu'elles ne soient pas le résultat du hasard.

Les macles peuvent se former au moment de la croissance ou pendant les transformations postérieures à la formation du cristal.

Les grandeurs des "individus" formant les macles peuvent varier de quelques centaines d'Angstroms jusqu'aux dimensions même du cristal.

Suivant les degrés de symétrie du réseau et du motif on distingue quatre séries de macles.

1°) On parle de macle par mériédrie quand le réseau a des éléments de symétrie que ni la structure ni le motif ne possèdent.

2°) Par extension on définit la macle par pseudo-mériédrie quand le réseau a des éléments de pseudosymétrie que ni la structure ni le motif ne possèdent.

3°) On parle de macle par mériédrie réticulaire quand le cristal contient un réseau, plus grand que le réseau réel, ayant des éléments de symétrie que ni la

structure ni le motif ne possèdent.

4°) Par extension on définit la macle par pseudomériedrie réticulaire quand le cristal contient un réseau, plus grand que le réseau réel, ayant des éléments de pseudosymétrie que ni la structure ni le motif ne possèdent.

II - TYPES DE MACLES

A - MERIEDRIE

Un exemple de l'existence des macles par mériedrie est le cas de la pyrite FeS_2 . Ce minéral appartient à la classe de symétrie $2/m\bar{3}$ alors que la symétrie du réseau est $4/m\bar{3}2/m$ d'où la possibilité d'une macle par mériedrie.

Les éléments de symétrie de la macle sont les trois axes 4 ou les six axes 2 ou les six plans diagonaux. La symétrie de la macle est égale à la différence entre la symétrie du réseau et celle du cristal. La détermination de la structure d'un cristal ayant ce type de macle est impossible.

B - PSEUDOMERIEDRIE

Les macles par pseudomériedrie sont les plus connus et les plus étudiés en cristallographie.

Théoriquement on peut les avoir toutes les fois qu'une structure est considérée comme dérivant d'une structure de plus haute symétrie par de légères déformations structurales.

Le réseau possède alors une pseudosymétrie qui devient la symétrie de la macle.

Les transitions accompagnées par un abaissement de symétrie donnent souvent lieu à ce type de macles. L'oxyde V_2O_3 en est un exemple. Il cristallise dans la structure corindon de symétrie trigonale $\bar{3}2/m$ et présente une transition métal-isolant à 150°K .

La nouvelle symétrie est monoclinique $\text{C}2/m$ où les seuls éléments de symétrie restants sont l'axe 2 et le plan perpendiculaire à cet axe.

Bien que chaque axe 2 de la symétrie trigonale puisse devenir l'axe 2 de

la symétrie monoclinique un seul le devient. Les deux autres axes 2 et l'axe 3 de la symétrie trigonale deviennent les éléments de symétrie de la macle.

Les réseaux des trois individus ainsi obtenus ne coïncident pas et on obtient un cristal maclé par pseudoméridrie.

C - MERIEDRIE RETICULAIRE

Un exemple de macles par méridrie réticulaire est donné par la possibilité des macles dans un cristal cubique.

Un cristal présente une macle par méridrie réticulaire quand il existe dans le cristal une maille multiple qui a rigoureusement une symétrie supérieure à celle du réseau et par conséquence à celle du cristal.

La figure 13 présente la projection dans un plan normal à l'axe ternaire d'un réseau cubique des noeuds AAA, BBB, CCC appartenant respectivement à 3 plans successifs et parallèles au plan de la figure.

Si DDD est le quatrième plan identique à AAA, la maille période du cristal est le cube ABCD qui n'a pas la symétrie sénaire.

Le prisme hexagonal AAADDD constitue une maille multiple triple de la plus petite maille cubique sur laquelle se construit un réseau identique au réseau du cristal et qui a rigoureusement la symétrie sénaire.

Les éléments de symétrie supplémentaire de ce réseau multiple jouent exactement les mêmes rôles que les éléments supplémentaires du réseau simple dans les macles par méridrie et peuvent servir de plan et d'axes de macles.

D - PSEUDOMERIEDRIE RETICULAIRE

Un exemple de pseudoméridrie réticulaire est donné par les problèmes de macles qu'on retrouve dans les composés $V_{1-x}Al_xO_2$ et $V_{1-x}Cr_xO_2$ résolu par Marezio et al. (20).

Comme on l'a vu précédemment, ces composés subissent, en passant de la structure rutile R (de symétrie ponctuelle $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$) à la structure monoclinique ($\frac{2}{m}$), un abaissement de symétrie qui transforme les éléments de symétrie de la structure rutile en éléments de pseudosymétrie (à l'exception de l'axe 2 monoclinique et du plan perpen-

diculaire à cet axe).

Il existe alors un surréseau de pseudosymétrie tétragonale deux fois plus grand que le réseau monoclinique et qui par conséquent peut donner lieu à une macle par pseudoméridie réticulaire.

Remarquons que le volume du réseau pseudotétragonale contrôlant la macle est huit fois celui du réseau rutile initial.

La matrice de passage du réseau monoclinique M_2 au réseau contrôlant la macle est

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{surréseau}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & \bar{1} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{M_2}$$

Si l'on convient de représenter la loi de macle par le plan de symétrie de la macle et l'axe perpendiculaire à ce plan (si cet axe existe), les lois que l'on obtient dans notre cas sont celles données selon Friedel (21) pour la structure rutile.

$[010]_{90}$ qui représente l'axe 2 ayant perdu la symétrie 4

$(20\bar{1}) \equiv [102]_{180}$ qui représente un plan diagonal et son axe perpendiculaire (n'ayant plus la symétrie 2 mais $\bar{1}$)

$(201) \equiv [10\bar{2}]_{180}$

$(100) \equiv [001]_{180}$ et $(001) \equiv [100]_{180}$

Dans les cristaux de $V_{0,985}Al_{0,015}O_2$ étudiés nous n'avons observés que les lois (100) , $(20\bar{1})$ et (201) .

La figure 14 représente l'indexation des taches des strates $k = 2n$ et $k = 2n + 1$ des clichés de précession présentant le plan $(\vec{a}^* \vec{c}^*)$. Les macles dues au plan (100) sont présentées en cercles blancs et celles dues aux plans (201) et $(20\bar{1})$ en taches noires.

Les macles dues aux plans de pseudosymétrie (100) et (001) sont facilement

prises en évidence car elles correspondent à une ouverture angulaire voisine de 1° . Les taches dues aux trois individus sont donc bien séparées.

Les lois des macles des plans (201) et $(20\bar{1})$ sont caractérisées par une petite variation angulaire fonction du rapport $\frac{c}{a} = 0.4988$ et qui est nulle pour $\frac{c}{a} = 0.5$.

L'indexation des taches de chaque individu dans son propre réseau réciproque donne les indices suivants pour les raies superposées :

$$(hkl)_I \quad (2l, k, \frac{h}{2})_{II} \quad \text{et} \quad (2\bar{l}, k, \frac{\bar{h}}{2})$$

Pour $k = 2n$, les individus résultants donnent des taches qui se superposent exactement les unes aux autres. A titre d'exemple la tache $(40\bar{1})$ d'un individu se superpose aux taches $(20\bar{2})$ et $(\bar{2}02)$ des deux autres individus dues à l'action des plans (201) et $(20\bar{1})$.

Le groupe d'espace $C2/m$ de cette phase M_2 nous impose la condition $h + k = 2n$ qui oblige h et k à avoir la même parité.

Donc pour les strates impaires ($k = 2n + 1$) les taches des "individus" II et III présentent un indice l non entier (k étant impair, $l = \frac{h}{2}$ est donc non entier) et ne peuvent pas se situer sur un noeud du réseau réciproque du 1er individu.

Ainsi la raie (311) de l'individu I se positionne à la place des raies inexistantes $(21\frac{3}{2})_{II}$ et $(21\frac{3}{2})_{III}$ des deux autres individus. En nous limitant aux strates impaires, on peut donc éviter toute superposition des raies des individus des macles (201) et $(20\bar{1})$ aux raies de l'individu étudié ce qui nous permet de mesurer exactement leurs intensités.

Les figures 14c et 14d représentent les images expérimentales des plans du réseau réciproque $(h0l)$ et $(hk0)$ pris dans une chambre de précession. Le problème des macles du plan $(h0l)$ est schématisé dans la figure 14a. Le plan $(hk0)$ ne présente pas de problème et toutes les taches y sont singulières.

L'indexation de toutes les raies se fait aisément dans la structure M_2 . La visualisation de la triclinicité de notre phase est impossible sur ces clichés.

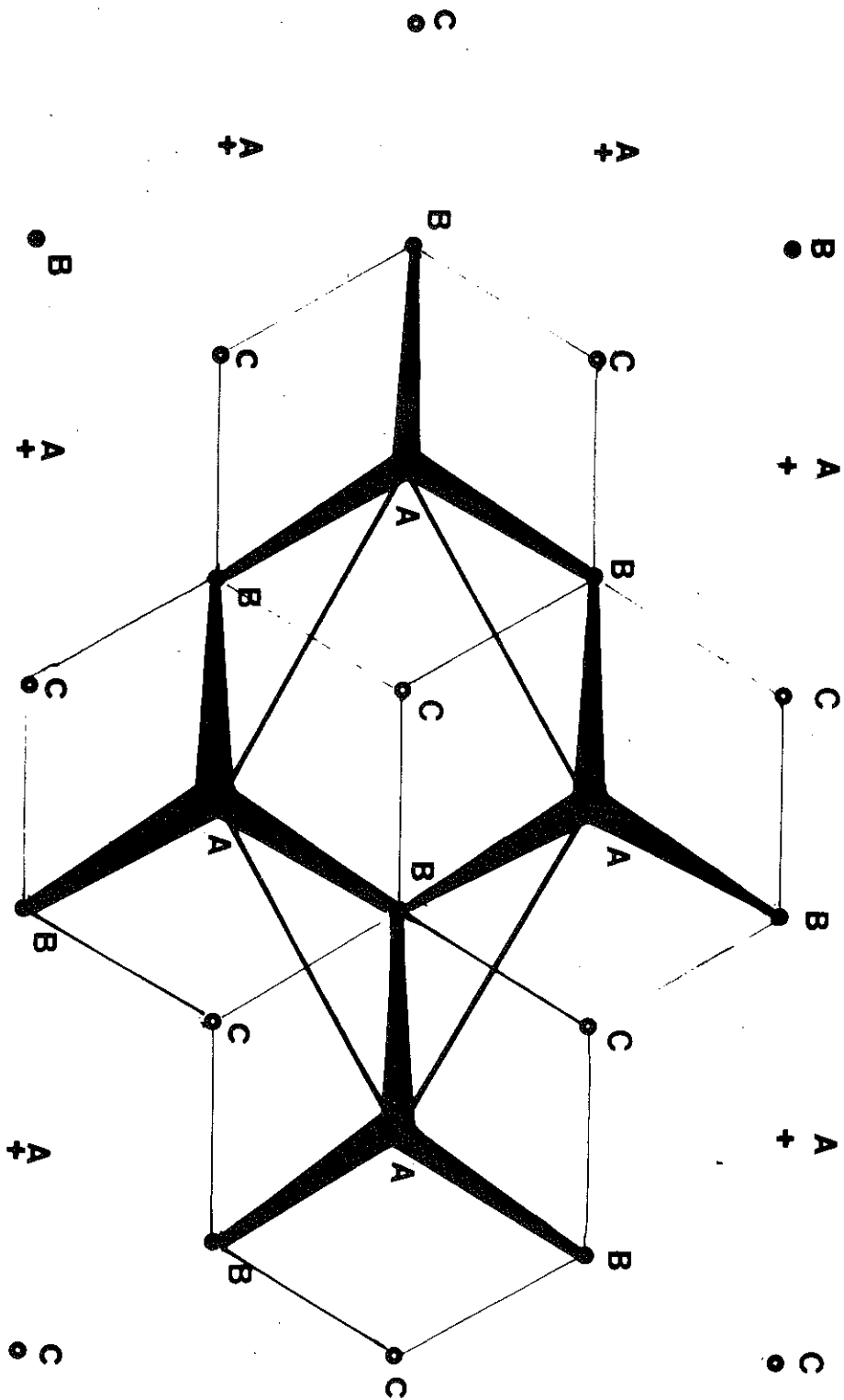


FIGURE 13

Réseau cubique perpendiculaire à un des axes trois

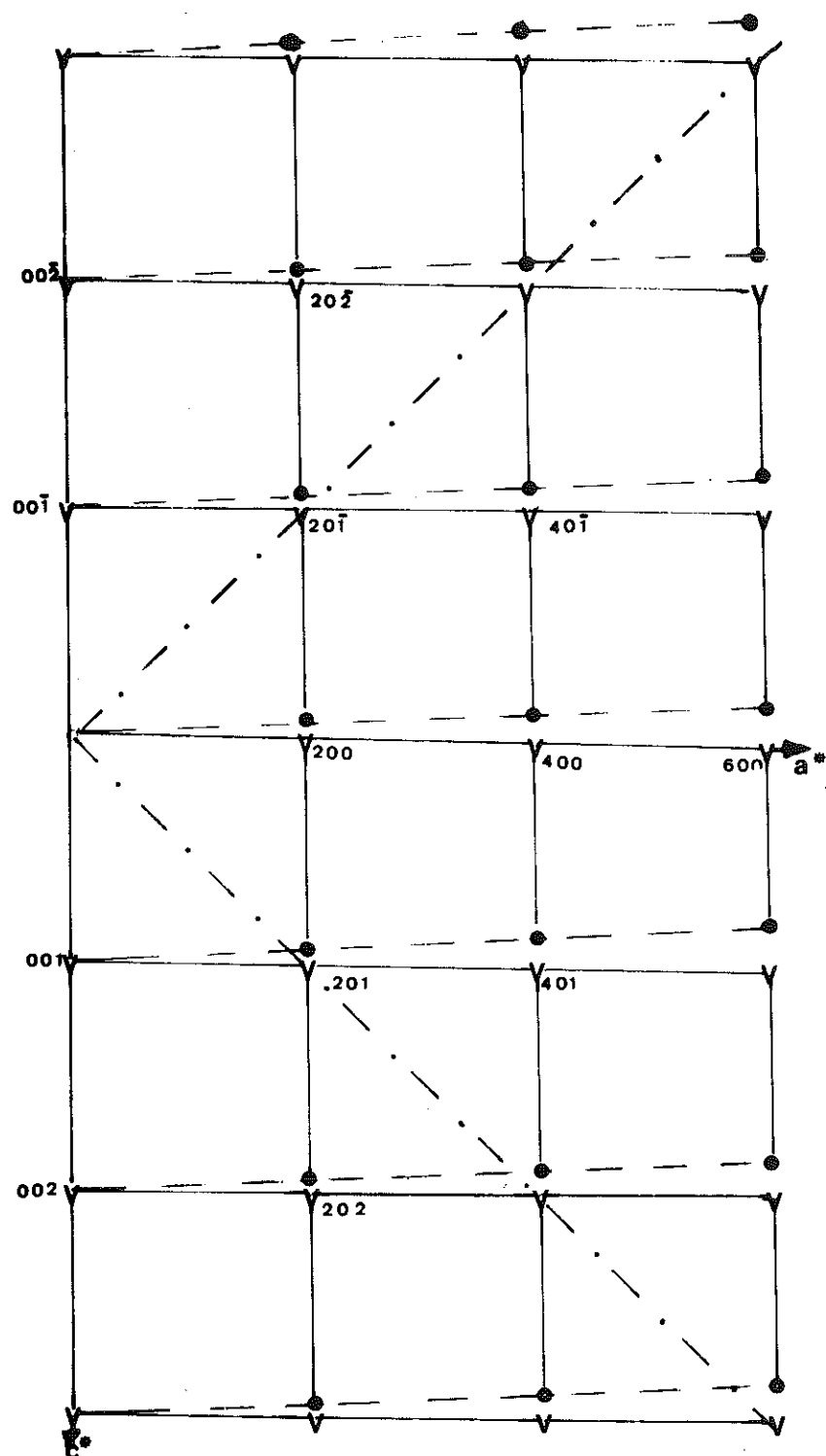


FIGURE 14 a

Représentation schématique des plans de diffraction a^*c^* avec k pair.
 Les V représentent les taches du réseau réciproque dues à un individu.
 Les cercles blancs représentent les macles dues au plan (001).

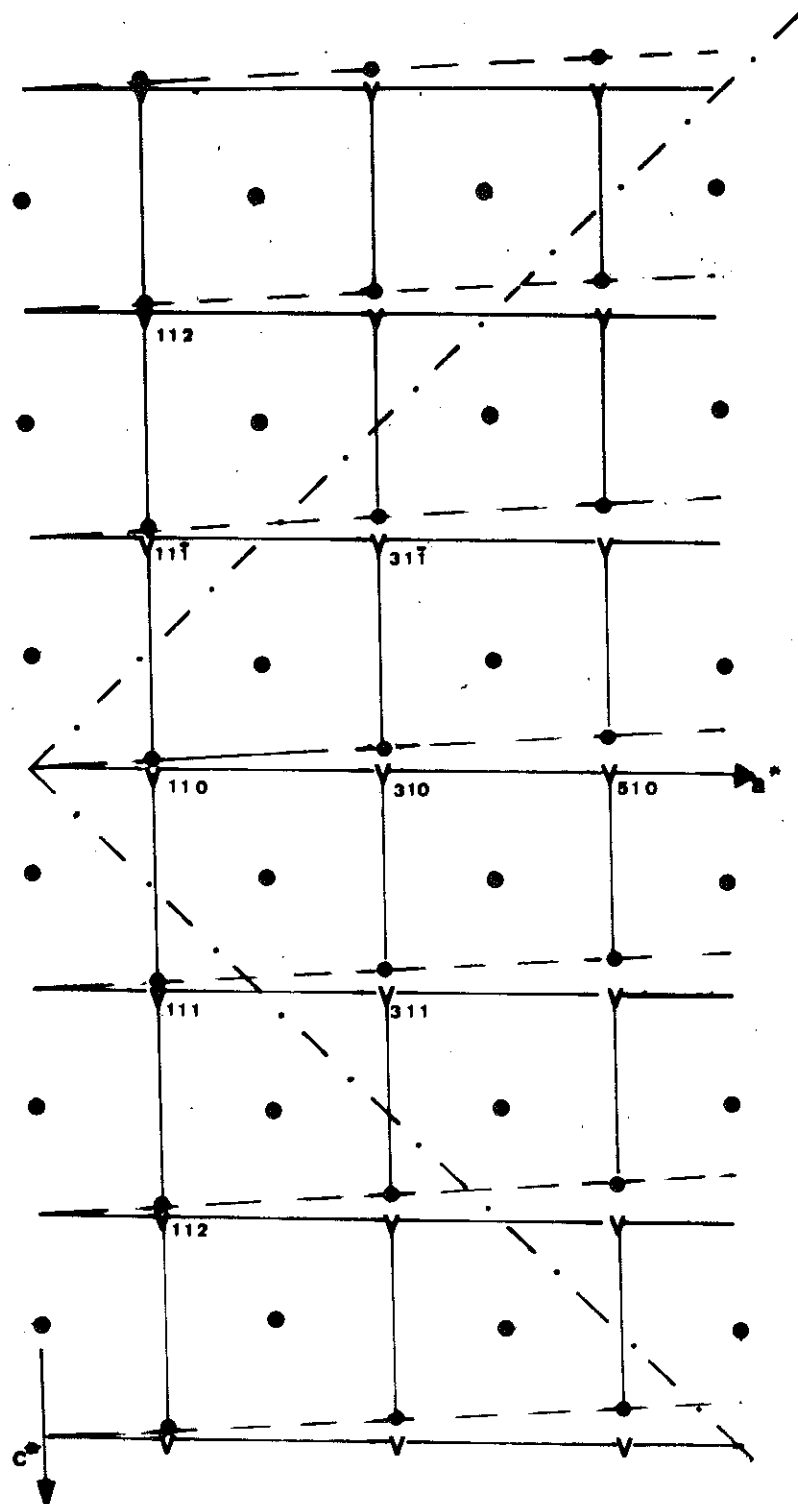


FIGURE 14 b

Représentation schématique des plans de diffraction a^*c^* avec k impair.
 Les V représentent les taches du réseau réciproque dues à un individu.

Les cercles blancs représentent les macles dues au plan (001),
 les cercles noirs représentent les macles dues aux 2 plans (201) et (20 $\bar{1}$)

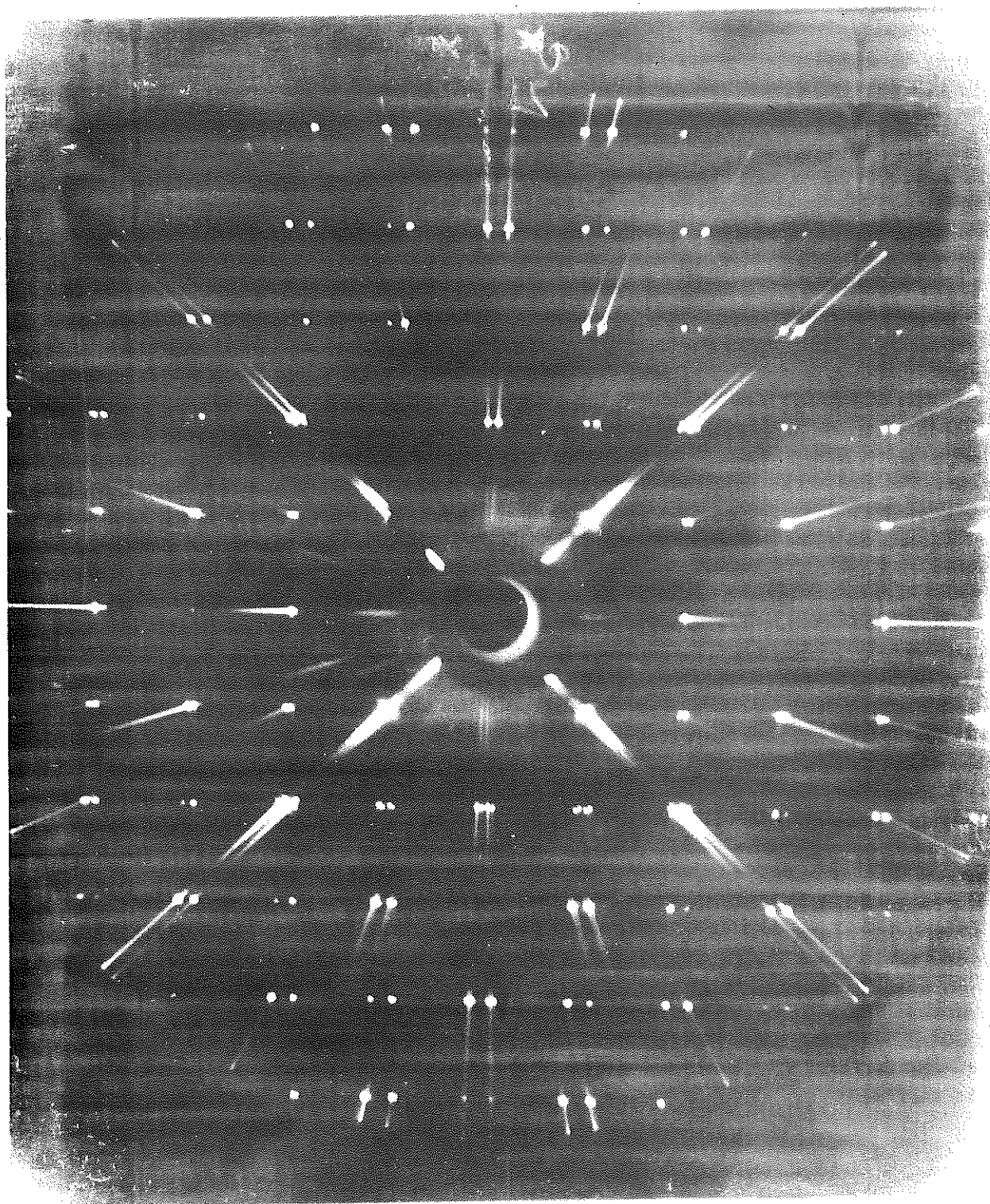


FIGURE 14 c

Plan (h01) pris dans une chambre de précession

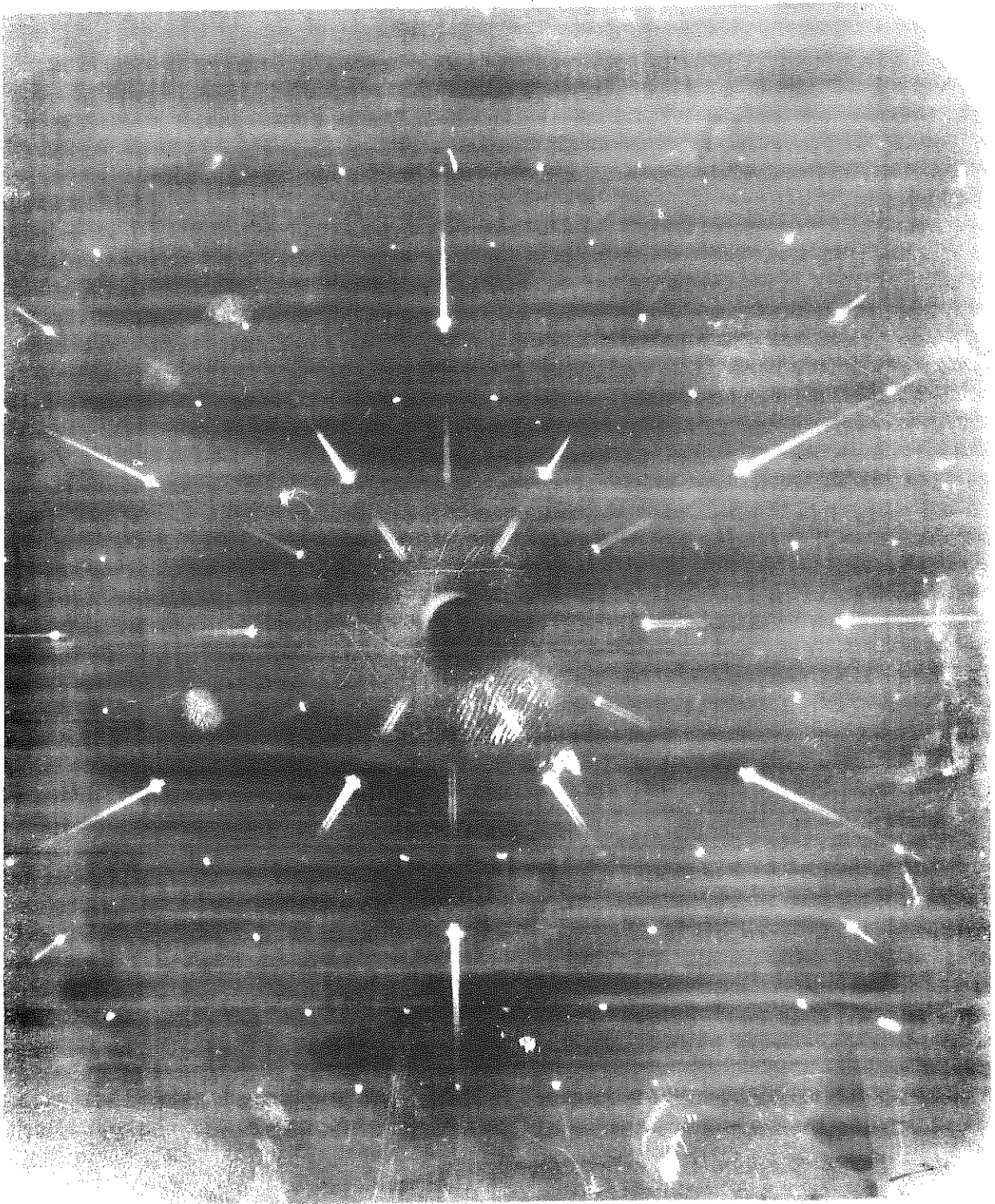


FIGURE 14 d

Plan (hk0) pris dans une chambre de précession

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

I - ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES DE MAILLE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

L'évolution des paramètres de maille du cristal $V_{0,985}Al_{0,015}O_2$ précédemment étudié, a été faite en collectant les intensités de diffraction sur le diffractomètre automatique, par variation de température de 10° en 10° entre 133 et 393 K.

On a procédé pour cela à la détermination de l'angle de Bragg de 18 raies choisies à différentes valeurs de hkl et θ en moyennant les deux valeurs de θ obtenues d'un côté et de l'autre du faisceau direct de rayons X.

Cette précaution est nécessaire pour éviter les erreurs sur θ dues à la mauvaise connaissance du zéro du cercle ω .

Le calcul de ces paramètres a été fait par l'utilisation du programme "Param" par la méthode des moindres carrés.

Le tableau III présente comme exemple les résultats de l'affinement des paramètres de maille à température ambiante. On obtient les valeurs 2θ observées, 2θ calculées, ($2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{cal.}}$) et les paramètres affinés de cette phase.

Les différentes valeurs des paramètres de maille obtenues à différentes températures sont présentées au tableau IV et sur la figure 15.

TABLEAU III

Affinement des paramètres de maille de la phase triclinique
à la température ambiante

h k l	2 θ observée	2 θ calculée	Différence
5 7 $\bar{4}$	60.405	60.399	0.006
0 8 0	51.975	51.977	-0.002
7 3 3	42.785	42.781	0.004
7 $\bar{3}$ $\bar{3}$	42.015	42.007	0.008
7 3 $\bar{3}$	41.920	41.929	-0.009
$\bar{5}$ 3 4	42.880	42.868	0.012
5 3 $\bar{4}$	42.815	42.815	+0.000
3 7 $\bar{3}$	53.235	53.235	0.000
9 3 0	41.470	41.476	-0.006
3 $\bar{3}$ $\bar{5}$	46.940	46.942	-0.002
3 $\bar{5}$ $\bar{4}$	47.625	47.624	0.002
3 5 $\bar{4}$	47.585	47.577	0.008
9 3 $\bar{4}$	53.045	53.045	0.000
1 7 $\bar{4}$	56.765	56.772	-0.007
1 $\bar{5}$ 4	46.380	46.385	-0.005
7 $\bar{5}$ $\bar{4}$	54.550	54.556	-0.006
5 5 $\bar{5}$	56.565	56.576	-0.011
5 $\bar{5}$ 5	56.635	56.646	-0.011

$$a = 9.0605 \pm 0.0020$$

$$b = 5.7721 \pm 0.0006$$

$$c = 4.5203 \pm 0.0007$$

$$\alpha = 90.00 \pm 0.01$$

$$\beta = 91.40 \pm 0.01$$

$$\gamma = 89.83 \pm 0.02$$

TABLEAU IV
Paramètres de maille et volume de $V_{0.985Al_{0.015}O_2}$
en fonction de la température

T	a	b	c	α	β	γ	V
-140	9.063	5.7476	4.5223	89.99	91.03	89.75	235.53
-130	9.062	5.7479	4.5219	89.99	91.05	89.75	235.50
-120	9.067	5.7481	4.5212	89.99	91.05	89.76	235.60
-110	9.064	5.7488	4.5219	89.99	91.04	89.77	235.57
-100	9.065	5.7492	4.5212	90.00	91.06	89.78	235.59
- 90	9.060	5.7502	4.5216	89.99	91.06	89.77	235.52
- 80	9.063	5.7499	4.5215	89.99	91.08	89.77	235.56
- 70	9.062	5.7505	4.5221	90.00	91.07	89.78	235.60
- 60	9.063	5.7523	4.5208	89.99	91.08	89.75	235.66
- 50	9.062	5.7531	4.5216	89.98	91.09	89.77	235.69
- 40	9.058	5.7546	4.5210	89.99	91.12	89.78	235.61
- 30	9.063	5.7542	4.5211	89.98	91.17	89.74	235.72
- 20	9.059	5.7568	4.5212	90.00	91.13	89.76	235.73
- 10	9.062	5.7578	4.5210	89.99	91.14	89.79	235.82
0	9.063	5.7588	4.5218	89.99	91.16	89.79	235.96
10	9.062	5.7637	4.5212	89.99	91.23	89.79	235.09
22	9.060	5.7721	4.5203	89.99	91.40	89.83	235.33
50	9.060	5.8000	4.5217	90.00	91.85	90.00	237.48
100	9.1092	5.7056	4.5546	90.00	90.00	90.00	236.72

Les déviations standards des paramètres de maille
sont équivalentes à celles données dans le tableau III

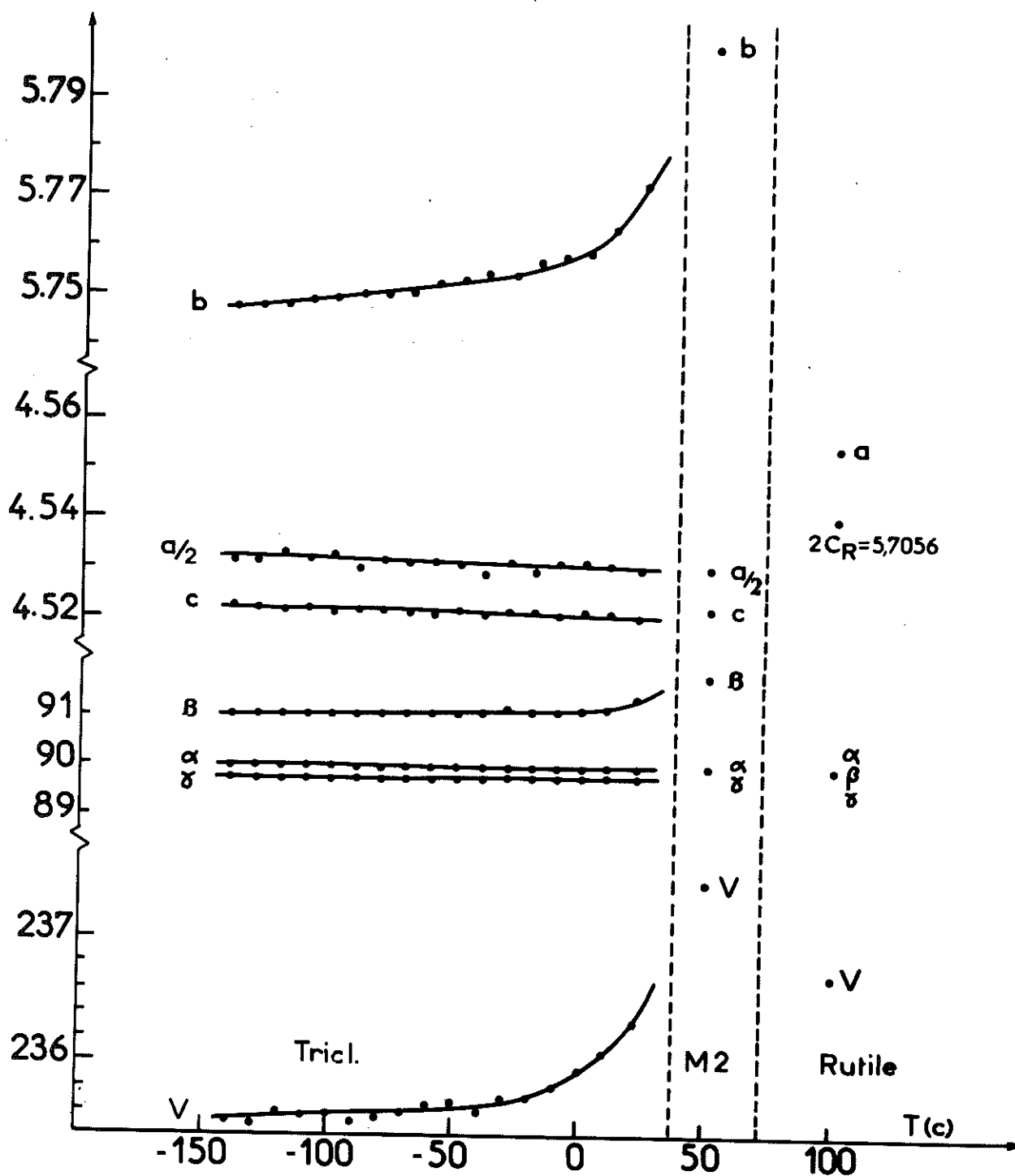


FIGURE 15

Evolution des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire des phases T, M₂ et R en fonction de la température

II - AFFINEMENT DES POSITIONS ATOMIQUES ET DES PARAMÈTRES DE TEMPÉRATURE

A - PHASE TRICLINIQUE

La phase triclinique a été étudiée à deux températures, $T = \text{ambiante}$ et $T = 173 \text{ K}$.

L'affinement a été fait en utilisant les paramètres de mailles déterminés par le programme "Param".

Dans cet affinement les facteurs de diffusion utilisés sont ceux donnés par Doyle et Turner (22) pour les atomes neutres V et O.

L'oxygène présente une diffusion anormale négligeable. Quand au vanadium les coefficients de diffusion anormale sont donnés par Cromer et Liberman (23) :

$$f'_V = 0,267 \quad f''_V = 0,530 \quad \text{pour} \quad \lambda = 0,6323$$

Pendant la collecte des intensités de la phase triclinique nous avons mesuré les intensités des raies pour lesquelles $h + k = 2n + 1$ dont l'existence excluait l'appartenance de la structure au groupe d'espace $C\bar{1}$.

Nous avons essayé d'affiner cette structure dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ malgré le fait que nous avons constaté que ces raies étaient nulles.

Cet affinement a montré que les valeurs obtenues correspondent aux précisions de mesures près, à celles relatives à la structure décrite dans le groupe d'espace $C\bar{1}$.

On a procédé à l'affinement dans le groupe d'espace $C\bar{1}$ en prenant pour positions de symétrie les positions suivantes :

$$\begin{array}{lll} x & y & z \\ \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} \end{array} \quad \begin{array}{lll} x + \frac{1}{2} & , & y + \frac{1}{2} & , & z \\ -x + \frac{1}{2} & , & -y + \frac{1}{2} & , & z \end{array}$$

Les positions atomiques et les facteurs de température de départ sont ceux donnés par Marezio et al. (13) pour la phase M_2 , transformés pour tenir compte de la triclinicité.

TABLEAU V

Positions atomiques et paramètres thermiques de la phase T à la température ambiante

	x	y	z	U ₁₁ ou U	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
V(1)	-0.00430(6)	0.72111(24)	-0.00699(10)	0.0084(2)	0.0066(5)	0.0083(3)	-0.0004(2)	0.0023(2)	-0.0007(2)
V(2)	0.23300(5)	-0.00797(14)	0.52695(13)	0.0063(2)	0.0123(6)	0.0052(2)	0.0008(2)	-0.0014(3)	0.0010(2)
O(1)	0.1494(2)	0.2494(6)	0.2979(7)	0.0068(8)					
O(2)	0.3965(2)	0.0008(6)	0.2103(6)	0.0067(9)					
O(3)	0.0998(2)	-0.0009(6)	0.7978(6)	0.0067(8)					
O(4)	0.1463(2)	0.7542(6)	0.2930(7)	0.0064(8)					

TABLEAU VI

Positions atomiques et paramètres thermiques de la phase T à 173 K

	x	y	z	U ₁₁ ou U	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
V(1)	-0.00681(7)	0.72175(24)	-0.01012(12)	0.0079(3)	0.0069(6)	0.0053(3)	0.0006(3)	0.0008(4)	-0.0021(3)
V(2)	0.23329(6)	-0.01343(20)	0.52519(17)	0.0041(2)	0.0113(7)	0.0040(2)	-0.0009(3)	-0.0004(2)	0.0022(2)
O(1)	0.1511(3)	0.2516(9)	0.3072(10)	0.0073(5)					
O(2)	0.3964(3)	0.0006(8)	0.2135(8)	0.0060(4)					
O(3)	0.1000(3)	0.0000(8)	0.7981(8)	0.0064(5)					
O(4)	0.1461(3)	0.7570(9)	0.2974(8)	0.0079(5)					

En effet, le nombre d'atomes d'oxygène indépendants passe de 3 à 4 car les atomes oxygène 1 de la phase M_2 se séparent en deux groupes indépendants oxygène 1 et oxygène 4.

Tous les atomes de cette phase sont en position générale.

Dans le premier cycle d'affinement, le facteur d'échelle k et les positions x y z des différents atomes ont été affinés. Le nombre de paramètres est donc de 19 vu qu'il y a 2 atomes de vanadium V1 et V2 et 4 atomes d'oxygène 01, 02, 03 et 04.

Pour la température ambiante le nombre de raies utilisées est 388. A $T = 173$ K, le nombre de raies étudiées est 382.

A partir des paramètres ainsi affinés on a procédé dans le deuxième cycle à l'affinement des facteurs U isotropes des différents atomes précédemment bloqués. Le nombre de paramètres passe donc à 25 et les facteurs $R(F)$ et $WR(F)$ donnent :

$T = \text{ambiante}$	$R(F) = 0,049$	$WR(F) = 0,078$
$T = 173 \text{ K}$	$R(F) = 0,052$	$WR(F) = 0,077$

Dans le troisième cycle d'affinement nous débloquons les facteurs anisotropiques des deux atomes de vanadium. Vu qu'on a 6 facteurs U_{ij} par atome on a donc 35 paramètres.

Les résultats définitifs des différents atomes de ce cycle sont présentés dans le tableau V avec :

$T = \text{ambiante}$	$R(F) = 0,034$	$WR(F) = 0,047$
$T = 173 \text{ K}$	$R(F) = 0,041$	$WR(F) = 0,060$

Le quatrième cycle d'affinement a permis de déterminer les facteurs anisotropes des atomes d'oxygène. Les résultats ne sont tout de même pas satisfaisants car on a obtenu des valeurs négatives pour les facteurs de température des atomes 01 et 04.

En effet, ces deux atomes interviennent peu dans le calcul des intensités pour les raies avec k impair. Les parties réelles et imaginaires des facteurs de structure dans le groupe d'espace $C\bar{1}$ étant :

$$A = 8 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky$$

$$B = 0$$

on voit que $\cos 2\pi ky$ est très peu différent de zéro pour k impair et $y \neq \frac{1}{4}$ pour l'oxygène 1 et $y \neq \frac{3}{4}$ pour l'oxygène 4.

Cette faible contribution de ces deux atomes dans l'intensité des raies étudiées se traduit dans l'affinement par une grande incertitude sur leurs positions atomiques et surtout sur les facteurs isotropes.

La libération des facteurs anisotropes de ces atomes entraîne l'obtention de termes négatifs. On a gardé donc les facteurs de température de tous les atomes d'oxygènes isotropes.

Les valeurs finales des positions atomiques et des facteurs anisotropes de température sont données dans le tableau V pour la température ambiante et dans le tableau VI pour $T = 173$ K.

B - PHASE MONOCLINIQUE A $T = 323$ K

Nous avons procédé, en suivant la même démarche, à l'affinement de la structure de cette phase.

Les données de départ sont celles de Marezio et al. (13) pour la phase M_2 de $V_{0,976}Cr_{0,024}O_2$.

Le groupe d'espace est $C2/m$ ce qui donne les positions de symétrie suivantes :

$$\begin{array}{cccc} x & y & z & x & \bar{y} & z & \frac{1}{2}+x, & \frac{1}{2}+y, & z & \frac{1}{2}+x, & \frac{1}{2}-y, & z \\ \bar{x} & \bar{y} & \bar{z} & \bar{x} & y & \bar{z} & \frac{1}{2}-x, & \frac{1}{2}-y, & z & \frac{1}{2}-x, & \frac{1}{2}+y, & z \end{array}$$

Les atomes d'oxygène non équivalents sont au nombre de trois avec une multiplicité 2 pour l'oxygène 1 placé en position générale et une multiplicité unitaire pour les oxygènes 2 et 3 placés en positions spéciales xOz .

Les deux atomes de vanadium, chacun de multiplicité 1, sont dans les positions spéciales

$$V(1) = 0 \ y \ 0$$

$$V(2) = x \ 0 \ z$$

Le nombre total de raies incluses dans l'affinement est 229. Les conditions imposées par la symétrie aux paramètres x , y , z et U_{ij} des différents atomes ont été respectées durant tous les cycles d'affinement.

Ces conditions sont :

$x = z = 0$ pour vanadium 1

$y = 0$ pour vanadium 2

$y = 0$ pour oxygène 3 et 2

et finalement $U_{12} = U_{23} = 0$ pour tous les atomes en positions spéciales.

Le facteur d'échelle k a toujours été affiné et les données départ de chaque cycle sont puisées dans les résultats du cycle précédent.

Dans un premier temps, on s'est limité à affiner les positions atomiques des différents atomes en tenant compte des limitations citées plus haut. Le nombre de paramètres s'élève donc à 11 et les résultats après convergence sont :

$$R(F) = 0,053$$

$$WR(F) = 0,113$$

De ces résultats on a procédé à un deuxième cycle d'affinements en affinant les facteurs isotropes de température U de tous les atomes à l'exception de l'oxygène 1.

Les résultats obtenus après convergence et compte-tenu des 4 paramètres supplémentaires sont :

$$R(F) = 0,030$$

$$WR(F) = 0,045$$

A partir des valeurs ainsi obtenues on a introduit les facteurs anisotropiques de température des atomes V1, V2, O2, et O3 et le facteur isotropique de l'atome O1. Le nombre de paramètres est porté à 27 et nous donne après convergence les facteurs R suivants :

$$R(F) = 0,014$$

$$WR(F) = 0,020$$

Les résultats finaux sont présentés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Positions atomiques et paramètres thermiques de la phase M_2 à 323 K

	x	y	z	U_{11} ou U	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V(1)	0	0.7189(1)	0	0.0053(1)	0.0054(2)	0.0058(1)	0	0.0014(1)	0
V(2)	0.2312(1)	0	0.5311(1)	0.0040(1)	0.0080(1)	0.0049(1)	0	0.0000(1)	0
O(1)	0.1460(5)	0.2474(1)	0.2865(9)	0.0075(6)					
O(2)	0.6025(12)	0	0.7716(18)	0.0037(7)	0.0031(9)	0.0097(8)	0	0.0017(6)	0
O(3)	-0.0980(12)	0	0.2138(18)	0.0039(10)	0.0040(10)	0.0171(17)	0	-0.0017(10)	0

TABLEAU VIII

Positions atomiques et paramètres thermiques de la phase R à 373 K

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
V	0	0	0	0.0093(4)	0.0093(4)	0.0066(2)	0.0011(3)	0	0
O	0.3001(4)	0.3001(4)	0	0.0087(6)	0.0087(6)	0.0057(4)	-0.0027(5)	0	0

C - PHASE RUTILE

Cette phase a été étudiée à la fois au molybdène et au cuivre. Les résultats de ces deux études sont identiques avec les mêmes incertitudes.

Nous nous limitons à exposer les résultats de l'étude au molybdène. Les données initiales des positions atomiques et des paramètres thermiques sont celles de Marezio et al. (13) de la phase rutile du $V_{0,976}Cr_{0,024}O_2$ à 360°K.

Le groupe d'espace est $P4_2/mnm$ avec deux formules VO_2 par maille. Les positions de symétrie sont données aux tables internationales (24). Le nombre d'atomes dans cette maille se limite à un vanadium de multiplicité 1 et un oxygène de multiplicité 2.

$$\begin{array}{lll}
 V (0\ 0\ 0) & & U_{22} = U_{11} \quad U_{13} = U_{23} = 0 \\
 & \text{par symétrie} & \\
 O (x\ x\ 0) & & U_{22} = U_{11} \quad U_{13} = U_{23} = 0
 \end{array}$$

En un premier temps la structure a été affinée dans un modèle à facteurs thermiques isotropes.

Les positions spéciales des atomes sont $x = 0, y = 0, z = 0$ pour l'atome de vanadium et $(x, x, 0)$ pour l'atome d'oxygène ; ceci limite le nombre de paramètres à affiner à 4 soit k, x, U_V, U_O .

Cet affinement a donné les résultats suivants :

$$R(F) = 0,033 \qquad WR(F) = 0,046$$

On a utilisé 66 raies et nous n'avons eu aucune limitation en mesurant les raies car le cristal n'est pas maclé.

L'introduction des facteurs anisotropiques des deux atomes s'est faite en même temps et a porté le nombre de paramètres à 8.

Les facteurs $R(F)$ et $WR(F)$ sont respectivement 0,029 et 0,036. Les valeurs finales des positions atomiques et des paramètres de température sont données dans le tableau VIII.

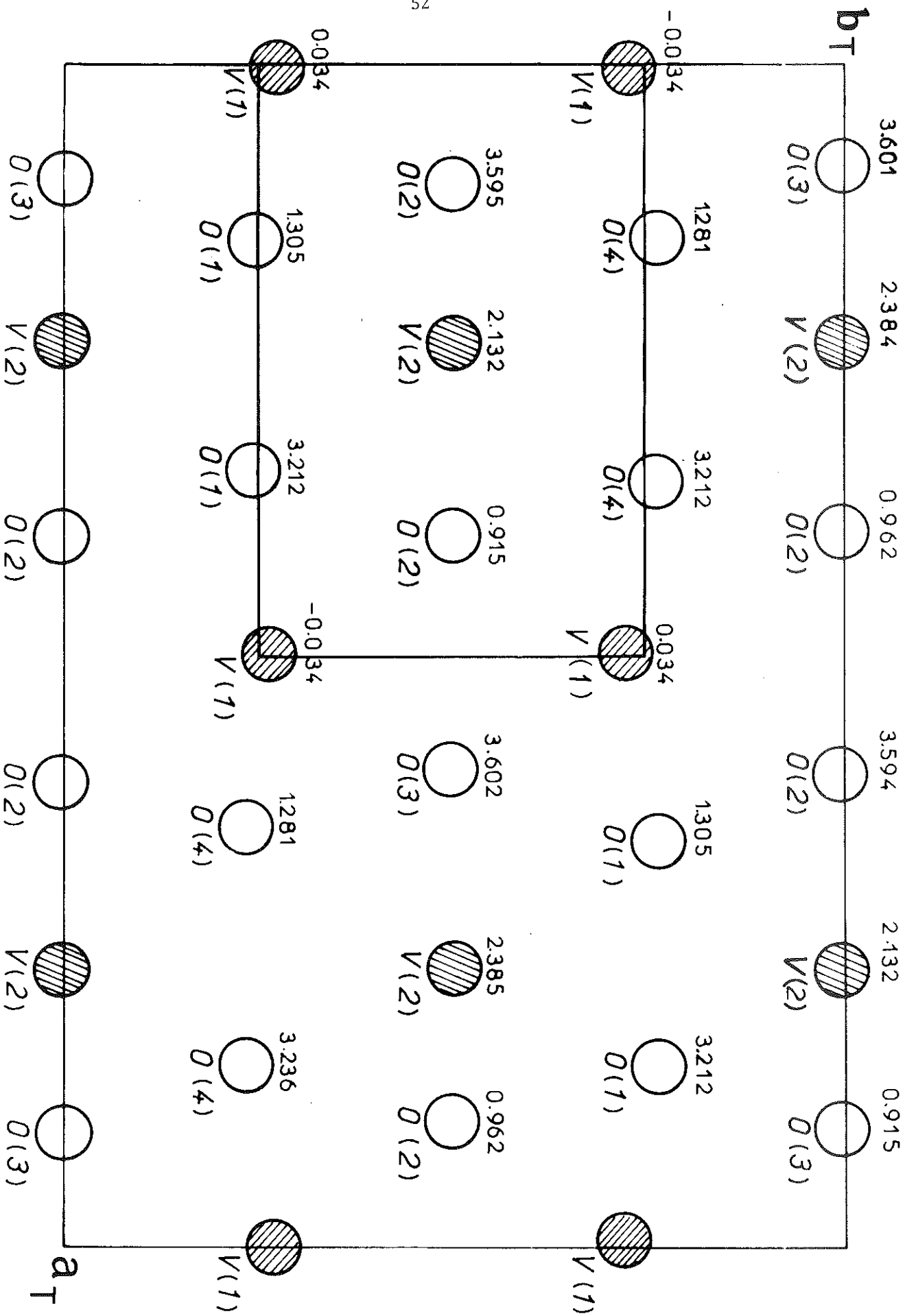


FIGURE 16 : Positions atomiques dans la maille triclinique

CHAPITRE IV

DISCUSSION

A partir des positions atomiques finales présentées dans les tableaux V, VI, VII et VIII pour les phases T_{173} , T_{293} , M_2 et R, nous avons calculé les distances interatomiques et les angles des différentes liaisons à l'aide du programme Bondla.

Les tableaux IX, X, XI donnent les résultats obtenus pour chaque phase étudiée. La figure 16 représente une projection de la structure de la phase triclinique sur le plan (a, b), équivalent au plan (a, c) pseudorutile.

I - STRUCTURE RUTILE

A - DISTANCES CATION-ANION

Dans la structure tétragonale de type rutile les atomes d'oxygène forment un arrangement distordu intermédiaire entre un arrangement hexagonal et un arrangement cubique compact.

Cette distorsion entraîne, à l'intérieur de l'octaèdre, l'existence de distances V-O longitudinales et transversales. Les quatre liaisons transversales, toutes identiques, relient le cation aux quatre oxygènes plans formant un rectangle et les deux liaisons longitudinales identiques relient le cation aux deux oxygènes restants (alignés perpendiculairement au rectangle).

Sous l'effet de la forte distorsion du réseau d'oxygène, les deux côtés de ce rectangle diffèrent l'un de l'autre d'environ 10 %.

Notre composé étudié à $T = 373^\circ\text{K}$ présente deux distances cation-anion

longitudinales de $1,933 \text{ \AA}$ et quatre distances transversales de $1,922 \text{ \AA}$. La moyenne de ces distances est de $1,927 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont identiques à celles déterminées à $T = 360^\circ\text{K}$ dans les phases rutil des composés VO_2 pur et $\text{V}_{0,976}\text{Cr}_{0,024}\text{O}_2$. Le rapport ρ des distances longitudinales et transversales cation-anion varie d'un oxyde à un autre dans la phase rutil. Pour TiO_2 ce rapport est de 1,016 et les octaèdres sont donc allongés longitudinalement. Pour CrO_2 les octaèdres d'oxygène sont contractés longitudinalement puisque $\rho = 0,990$. Pour VO_2 pur et VO_2 dopé, ce rapport est de 1,006 et ne varie pas avec la nature et la concentration du dopant dans les limites de concentration étudiées.

B - DISTANCES CATION-CATION

Chaque cation a dix cations proches voisins. Il se lie à deux d'entre eux parallèlement à l'axe $\vec{c}_R$ et aux huit autres restants selon les diagonales de la maille élémentaire. La distance V-V le long de l'axe c_R varie de $2,853 \text{ \AA}$ pour $\text{V}_{0,985}\text{Al}_{0,015}\text{O}_2$ à $2,854 \text{ \AA}$ pour $\text{V}_{0,976}\text{Cr}_{0,024}\text{O}_2$ et $2,851 \text{ \AA}$ pour VO_2 pur. Ces valeurs sont notablement plus petites que celles observées dans TiO_2 ($2,958 \text{ \AA}$) et CrO_2 ($2,916 \text{ \AA}$). Les huit distances V-V le long des diagonales de la maille élémentaire sont identiques ($3,522 \text{ \AA}$).

II - STRUCTURE M_2

La structure M_2 est une distorsion de la structure tétragonale de type rutil (figure 9). Les atomes de vanadium se déplacent de leurs positions initiales, n'occupent plus les centres des octaèdres d'oxygène et se divisent en deux types d'atomes V(1) et V(2) cristallographiquement indépendants.

A - DISTANCES CATION-ANION

Les atomes V(1) se déplacent parallèlement à l'axe $\vec{b}_{M_2}$ ce qui fait que quatre des six distances V(1)-O décroissent et passent de $1,922 \text{ \AA}$ à $1,865 \text{ \AA}$. Les deux autres distances augmentent et passent de $1,933 \text{ \AA}$ à $2,106 \text{ \AA}$. La distance moyenne V(1)-O ($1,945 \text{ \AA}$) diffère donc de celle obtenue pour la phase rutil ($1,927 \text{ \AA}$). Les atomes V(2) se déplacent perpendiculairement à l'axe $\vec{b}_{M_2}$ et les octaèdres d'oxygène V(2) sont distordus d'une façon différente. Les quatre distances V(2)-O transversales restent relativement identiques tandis que les deux distances longitudinales subissent tantôt une augmentation en passant de $1,933 \text{ \AA}$ à $2,068 \text{ \AA}$, tantôt une diminution en passant à $1,696 \text{ \AA}$. Toutefois la moyenne de la distance V(2)-O ($1,946 \text{ \AA}$) reste très voisine de celle de V(1)-O ($1,945 \text{ \AA}$). Les distorsions structurales et les valeurs moyennes des distances V-O sont très proches de celles obtenues dans la phase M_2 du composé

$V_{0,976}Cr_{0,024}O_2$ ce qui indique que le type d'impureté n'a pas d'effet significatif pour cette phase M_2 sur la distorsion et la longueur des liaisons V-O.

B - DISTANCES CATION-CATION

Les chaînes d'octaèdres V(1) sont caractérisées par des distances cation-cation alternativement courtes (2,540 Å) et longues (3,261 Å). Les chaînes d'octaèdres V(2) sont caractérisées par des distances V-V égales, de valeur 2,935 Å. Les cations ne peuvent se déplacer que dans le plan $(x, z)_{M_2}$ ce qui nous donne un modèle en zig-zag d'atomes de V(2) le long de l'axe $\vec{b}_{M_2}$. Cette distance V(2)-V(2) dans notre composé a sensiblement la même valeur que celle qu'on pourrait obtenir par intrapola-tion des valeurs Cr-Cr et Ti-Ti respectivement dans les composés CrO_2 et TiO_2 rutile.

III - STRUCTURE TRICLINIQUE

La transition $M_2 \rightarrow T$ consiste en un abaissement de symétrie de $2/m$ à $\bar{1}$ entraînant une distorsion additionnelle qui permet aux cations V(2) de former des paires à basse température. Dans la structure triclinique tous les atomes sont en position générale et les cations V(2) sont libres de se déplacer en-dehors du plan $(x, z)_T$ et de former donc comme les cations V(1) des liaisons covalentes. Le couplage des cations V(2) deux à deux est responsable de la distorsion additionnelle de la structure T. Les cations des chaînes V(1) de la phase T restent appariés exactement comme dans la phase M_2 . La distance V(1)-V(1) à travers l'arête commune mesurée à la température ambiante pour la phase triclinique est de 2,547 Å donc très voisine de celle obtenue pour la phase M_2 à $T = 323^\circ K$ (2,540 Å). Cette faible augmentation de la distance V(1)-V(1), pour la phase T_{298} est due à l'inclinaison de la direction des paires V(1)-V(1) par rapport à l'axe $\vec{b}_T$. Ces cations se trouvent sur l'axe b dans la phase M_2 . Les distorsions des octaèdres d'oxygène V(1) pour les phases T et M_2 sont identiques. Un coefficient de distorsion de ces octaèdres est donné par la déviation standard calculée pour les douze distances oxygène-oxygène de l'octaèdre. Ce coefficient décroît de 0,089 à 0,083 lors du passage $M_2 \rightarrow T_{298}$. De petites variations individuelles des six distances V(1)-O sont enregistrées lors de cette transition. Malgré cela l'ensemble de la distorsion octaédrique reste sensiblement le même.

Les distances V(1)-O dans cette phase triclinique à température ambiante sont 1,842 Å, 1,852 Å, 1,863 Å et 1,907 Å pour les 4 distances courtes et 2,070 Å et 2,072 Å pour les deux longues. La moyenne de ces distances est de 1,934 Å.

TABLEAU IX

Distances interatomiques dans la phase T à 298 K et 173 K

V(1)-Octaèdre		
	298 K	173 K
V(1)-O(1)	1,842(3)	1,857(4)
V(1)-O(2)	1,852(3)	1,854(6)
V(1)-O(2)	1,863(3)	1,887(5)
V(1)-O(3)	2,070(3)	2,073(5)
V(1)-O(3)	2,072(3)	2,048(5)
V(1)-O(4)	1,907(3)	1,957(4)
Moyenne	1,934	1,946
O(1)-O(2)	2,727(4)	2,743(6)
O(1)-O(3)	2,706(4)	2,741(7)
O(3)-O(2)	2,883(5)	2,895(6)
O(4)-O(2)	2,711(4)	2,725(6)
O(4)-O(3)	2,668(5)	2,678(7)
O(3)-O(2)	2,887(5)	2,854(7)
O(2)-O(2)	2,705(3)	2,733(6)
O(4)-O(2)	2,728(4)	2,785(6)
O(4)-O(3)	2,665(4)	2,649(6)
O(3)-O(3)	2,598(3)	2,597(5)
O(1)-O(3)	2,700(4)	2,728(6)
O(1)-O(2)	2,736(4)	2,775(7)
V(2)-Octaèdre		
	298 K	173 K
V(2)-O(1)	1,949(3)	1,947(6)
V(2)-O(1)	1,991(3)	1,996(5)
V(2)-O(2)	2,084(2)	2,056(4)
V(2)-O(3)	1,740(3)	1,744(4)
V(2)-O(4)	1,895(3)	1,846(5)
V(2)-O(4)	1,952(3)	1,940(5)
Moyenne	1,935	1,921

O(1)-O(2)	2,691(4)	2,672(6)
O(4)-O(2)	2,714(4)	2,704(5)
O(1)-O(3)	2,744(4)	2,731(5)
O(4)-O(3)	2,727(4)	2,703(7)
O(1)-O(4)	2,912(5)	2,920(9)
O(1)-O(4)	2,858(5)	2,828(9)
O(1)-O(1)	2,549(4)	2,499(5)
O(1)-O(3)	2,729(4)	2,693(7)
O(4)-O(3)	2,759(4)	2,772(5)
O(4)-O(4)	2,619(4)	2,608(6)
O(4)-O(2)	2,715(4)	2,699(7)
O(1)-O(2)	2,689(4)	2,635(7)

V-V distances

	298 K	173 K
V(1)-V(1)	2,547(2)	2,554(2)
V(1)-V(1)	3,226(2)	3,200(2)
V(2)-V(2)	2,819(1)	2,747(2)
V(2)-V(2)	3,005(1)	3,051(2)
V(1)-V(2)	3,556(1)	3,574(1)
V(1)-V(2)	3,427(1)	3,414(1)
V(1)-V(2)	3,454(1)	3,460(1)
V(1)-V(2)	3,506(1)	3,498(1)
V(1)-V(2)	3,676(1)	3,669(1)
V(1)-V(2)	3,405(1)	3,417(1)
V(1)-V(2)	3,457(1)	3,460(1)
V(1)-V(2)	3,652(1)	3,633(1)

TABLEAU X

Distances interatomiques dans la phase M_2 à 323 K

V(1)-Octaèdre	
V(1)-O(1) x 2	1,831(6)
V(1)-O(2) x 2	1,898(8)
V(1)-O(3) x 2	2,106(5)
Moyenne	1,945
O(1)-O(2) x 2	2,768(8)
O(1)-O(3) x 2	2,724(8)
O(2)-O(3) x 2	2,901(1)
O(1)-O(2) x 2	2,692(10)
O(1)-O(3) x 2	2,647(10)
O(2)-O(2)	2,822(15)
O(3)-O(3)	2,667(15)
Moyenne	2,746
V(2)-Octaèdre	
V(2)-O(1) x 2	1,955
V(2)-O(1) x 2	2,001
V(2)-O(2)	2,068
V(2)-O(3)	1,696
Moyenne	1,946
O(1)-O(1) x 2	2,654(8)
O(1)-O(1)	2,930(1)
O(1)-O(1)	2,870(1)
O(1)-O(2) x 2	2,712(10)
O(1)-O(2) x 2	2,678(8)
O(1)-O(3) x 2	2,702(8)
O(1)-O(3) x 2	2,772(10)
Moyenne	2,736

V-V Distances

V(1)-V(1)	2,540(1)
V(1)-V(1)	3,261(1)
V(2)-V(2)	2,935(1)
V(1)-V(2)	3,533(6)
V(1)-V(2)	3,439(5)
V(1)-V(2)	3,700(6)
V(1)-V(2)	3,422(5)

TABLEAU XI

Distances interatomiques dans la phase R à 373 K

V-O x 2	1,933(2)
V-O x 4	1,922(2)
Moyenne	1,926
O-O x 2	2,853(1)
O-O x 2	2,576(3)
O-O x 8	2,726(3)
Moyenne	2,722
V-V à travers les sommets	2,853(1)
V-V à travers l'arête	3,522(1)

TABLEAU XII

Charges effectives, distances moyennes V-O et distance V-V
dans les phases R, M_2 , T_{298} et T_{173}

	R		M_2	T_{298}	T_{173}
Charge effective	3,88	V(1)	3,90	3,96	3,78
		V(2)	3,96	4,00	4,17
Distance moyenne V-O	1,926	V(1)	1,945	1,934	1,946
		V(2)	1,946	1,935	1,921
Distances V-V à travers les arêtes communes	2,853	V(1)	2,540	2,547	2,545
			3,261	3,226	3,200
		V(2)	2,935	2,819	2,747
			2,935	3,005	3,051

Les chaînes d'octaèdres d'oxygène V(2) sont différentes cristallographiquement dans les phases M_2 et T. Comme on l'a vu précédemment les cations V(2) dans la phase M_2 sont équidistants et forment des chaînes en zig-zag. La distance V(2)-V(2) correspondante est de 2,935 Å. Pour la phase T_{298} les cations V(2) sont dans une position générale et peuvent se déplacer le long de l'axe $\vec{b}_T$. Les chaînes de ces cations sont donc formées d'une succession de distances V-V alternativement courtes (2,819 Å) et longues (3,005 Å). Dans cette phase les cations V(2) s'apparient ce qui est en accord avec le schéma des liaisons obtenu pour la structure M_1 . La seule différence est l'existence, dans la phase M_1 , de chaînes identiques. L'appariement des cations V(2) induit un déplacement appréciable de ces cations et, par conséquent, les octaèdres d'oxygène, formés autour de ces cations, augmentent leurs distorsions en passant de la structure M_2 à la structure T_{298} . Le coefficient de distorsion augmente de 0,086 à 0,095. La distance moyenne V(2)-O a la même valeur (1,935 Å) que la distance V(1)-O (1,934 Å).

L'affinement de la structure T_{173} montre que l'ensemble des changements cristallographiques augmente lorsque la température diminue. Les atomes V(1) se sont éloignés encore plus de leur position (OyO) occupée dans la phase M_2 ce qui implique une augmentation de l'inclinaison des paires V(1)-V(1). La distance V(1)-V(1) passe de 2,547 Å pour $T = 298^\circ\text{K}$ à 2,545 Å pour $T = 173^\circ\text{K}$. Le coefficient de distorsion des octaèdres d'oxygène V(1) diminue sensiblement de 0,083 à 0,081. La distance moyenne V(1)-O (1,946 Å) augmente de 0,012 Å par rapport à la valeur obtenue à la température ambiante.

Les cations V(2) ont fortement accrus leur appariement à 173°K. La distance courte V(2)-V(2) diminue de 2,819 Å à 2,747 Å et la distance longue augmente de 3,005 Å à 3,051 Å. Le coefficient de distorsion des octaèdres V(2) augmente de 0,095 à 0,106. La distance moyenne V(2)-O (1,921 Å) a donc diminué de 0,014 Å par rapport à celle obtenue à la température ambiante.

Récemment Zachariasen (25) a développé une formule empirique permettant, pour tout oxyde d'un métal de transition 3d, de calculer la valence du cation à partir de la valeur des distances cation-anion à l'intérieur de son polyèdre de coordination. On obtient ainsi la charge cationique d'un site en additionnant les forces de liaison aboutissant à tous les anions du polyèdre de coordination. La charge anionique est obtenue par un procédé similaire en faisant cette sommation sur tous les cations.

Pour un oxyde de vanadium, Zachariasen donne, pour la température ambiante, la formule suivante $d = d(1) [1 + 0,171 \ln(s)]$ dans laquelle d est la distance inter-

atomique, et $d(1)$ la distance correspondant à une force de liaison s unitaire. Pour l'oxyde de vanadium $d(1) = 1,792 \text{ \AA}$. Le tableau 12 donne les charges cationiques calculées pour chaque structure R , M_2 , T_{298} et T_{173} avec les distances moyennes V-O et les distances V-V à travers les arêtes communes. On peut remarquer que la charge cationique de chacun des deux types de cations V(1) et V(2) dans la structure T_{298} est très proche de 4,00. Dans les structures M_2 et R les charges cationiques calculées sont $V(1) = 3,90$, $V(2) = 3,96$ pour la première et $V(1) = V(2) = 3,88$ pour la deuxième. Ces valeurs sont inférieures à celles attendues (4,00) parce que les forces de liaisons simples ont été obtenues par une formule utilisant les constantes données pour la température ambiante. Pour la structure M_2 les deux valeurs sont presque égales et peuvent être normalisées à 3,97 pour le site V(1) et 4,03 pour le site V(2). Pour la structure T_{173} la charge cationique des sites V(1) tombe à 3,78 et celle des sites V(2) monte à 4,17. Leur somme (7,95) est très proche de celle correspondant à la structure T_{298} (7,96). Ces valeurs semblent indiquer, qu'en-dessous de la température ambiante, un transfert d'électrons a eu lieu entre les chaînes V(1) et V(2). Quelques cations V(1) sont devenus V^{3+} et quelques cations V(2) sont devenus V^{5+} . Ceci est confirmé par les valeurs moyennes des distances V-O (1,946 Å pour les sites V(1) et 1,921 pour les sites V(2)). Une analyse basée sur des charges calculées à partir des distances ne peut pas être poussée très loin. Toutefois, nos résultats favorisent un modèle dans lequel presque 20 % des cations V^{4+} se sont dismutés en V^{5+} et V^{3+} , localisés respectivement sur les chaînes de V(2) et V(1).

La figure 15 montre la variation en fonction de la température des paramètres de maille et du volume de la maille élémentaire de la phase T. Les valeurs des paramètres de maille et du volume des phases M_2 et R étudiées respectivement à 323° K et 373°K sont reportées sur cette même figure à titre de comparaison. Les paramètres a , c , α et γ varient très légèrement entre la température ambiante et 130°K. Une variation anormale du volume de la maille élémentaire et du paramètre b est observée. Ces deux paramètres décroissent brusquement dans un intervalle de 30°K après la transition $M_2 \rightarrow T$. L'angle β semble avoir un comportement identique dans un intervalle de température plus petit. Cependant le faible nombre de valeurs β obtenues ne nous permet pas de déterminer avec certitude la variation de ce paramètre après la transition. La décroissance brusque du paramètre b en-dessous de la transition $M_2 \rightarrow T$ est probablement due à l'appariement des cations V(2). Les paires V(2)-V(2) étant formées, la décroissance de b s'atténue et devient normale en fonction de la température.

Pour toute température située en-dessous de celle correspondant à la fin de la formation des paires (243°K), c'est-à-dire quand la décroissance de b avec la température est redevenue normale (par exemple 173°K) nous allons montrer que les deux distances courtes V(1)-V(1) et V(2)-V(2) ne sont pas égales à cause de l'ordre de la liaison

cation-cation et ne pourront s'égaliser à cause du processus de dismutation. A 173°K dans la phase T les distances courtes V(1)-V(1) sont 2,545 Å et les distances V(2)-V(2) sont 2,747 Å.

La relation empirique suggérée par Pauling $r_1 - r_2 = -0,33 \ln \frac{n_1}{n_2}$ relie la variation de la longueur d'une liaison ($r_1 - r_2$) au rapport des ordres de la liaison $\frac{n_1}{n_2}$. r_2 représente la distance V(2)-V(2) dans la phase M_2 (2,935 Å) (chaîne zigzag). Rappelons que cette valeur correspond aussi à la valeur que devrait avoir la distance V-V dans un composé VO_2 (par intrapolation entre les distances obtenues dans TiO_2 et CrO_2). La variation de la distance V(1)-V(1) de 2,935 Å à 2,545 Å implique un triplement de l'ordre de liaison ($\frac{n_1}{n_2} = 3,26$) tandis que la variation de 2,935 Å à 2,747 pour la chaîne d'atomes V(2) implique un dédoublement de l'ordre de liaison ($\frac{n_1}{n_2} = 1,77$).

Il semble probable qu'une fois que les liaisons V(2)-V(2) ont doublé leur ordre, la dismutation commence à se produire car s'il n'en était pas ainsi les distances V(1)-V(1) et V(2)-V(2) devraient devenir égales.

Ce double processus d'appariement et de dismutation expliquerait l'inexistence de la transition $T \rightarrow M_1$ aux plus basses températures dans le système $VO_2 + Al$.

Anderson (26) proposa en 1972 l'existence d'une ^{dismutation} diminution partielle des électrons d de V^{4+} pour réconcilier les propriétés magnétiques de la phase T (alors M_3) de $V_{1-x}Cr_xO_2$ ($x = 0,024$) avec la symétrie monoclinique déterminée par la diffraction des rayons X sur monocristal.

CONCLUSIONS

On a montré que dans la phase triclinique du système $V_{1-x}Al_xO_2$, les cations des deux chaînes V(1) et V(2) sont appariés et forment des liaisons covalentes non magnétiques à travers les arêtes communes des octaèdres.

Les distances V-V le long des deux chaînes ne sont pas égales. Les cations V(1), qui sont déjà appariés dans la structure M_2 , forment une distance courte de 2,545 Å tandis que les cations V(2) sont distants de 2,747 Å.

Cet écart est compensé par une dismutation partielle des cations V^{4+} en V^{3+} et V^{5+} qui se manifeste dès que les cations V(2) se sont appariés pour doubler l'ordre de leur liaison. Ceci explique aussi pourquoi la transition $T \rightarrow M_1$ n'a pas lieu dans le système $V_{1-x}Al_xO_2$.

Il est difficile, à ce niveau, de prévoir l'évolution du système VO_2 dopé au chrome dans sa phase triclinique en fonction de la température car il semblerait que les deux phases tricliniques de $V_{1-x}Al_xO_2$ et $V_{1-x}Cr_xO_2$ ne soient pas exactement identiques.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - D.B. McWHAN, M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P.D. DERNIER
Physical Review, B 10, 490 (1974)

- 2 - S.C. ABRAHAMS, J.L. BERNSTEIN
J. Chem. Phys., 55, 3206 (1971)

- 3 - P. PORTA, M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P.D. DERNIER
Mat. Res. Bull., 7, 157 (1972)

- 4 - J. BRENET
Bull. Soc. fr. Minéral., 73, 409 (1950)

- 5 - J.M. LONGO, P. KIERKEGAARD
Acta Chemi. Scand., 24, 420 (1970)

- 6 - F.J. MORIN
Phys. Rev. Lett., 3, 34 (1959)

- 7 - J.P. POUGET
Thèse de 3e cycle, Faculté des Sciences, Orsay (1972)

- 8 - M. MAREZIO, P.D. DERNIER
Mat. Res. Bull., 5, 1015 (1970)

- 9 - E.J. RYDER, F.S.L. HSU, H.J. GUGGENHEIM, J.E. KUNZLER
Cités dans Phys. Rev., 185, 1022 (1969)

- 10 - G. ANDERSSON
Acta Chem., 10, 623 (1956)

- 11 - G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, J.P. POUGET, H. LAUNOIS, P. LEDERER
J. Phys. Chem. Solids, 33, 1953 (1972)
- 12 - G. VILLENEUVE
Thèse d'Etat Université, Bordeaux I (1974)
- 13 - M. MAREZIO, D.B. McWHAN, J.P. REMEIKA, P.D. DERNIER
Physical Review, B 5, 2541 (1972)
- 14 - M. MAREZIO
Données non publiées
- 15 - J.P. POUGET, H. LAUNOIS, P.D. DERNIER, T.M. RICE, A. GOSSARD, G. VILLENEUVE,
P. HAGENMULLER
Phys. Rev., B 10, 1801 (1974)
- 16 - G. VILLENEUVE, M. DRILLON, P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 8, 1111 (1973)
- 17 - J.B. GOODENOUGH, H.Y.P. HONG
Physical Review, B 8, 1323 (1973)
- 18 - MITSUICHI
Japan J. Appl. Phys., 9, 1060 (1967)
- 19 - M. DRILLON
Thèse de Doctorat de 3e cycle, Université de Bordeaux I
- 20 - M. MAREZIO, P.D. DERNIER, A. SANTORO
Acta Cryst. (1973), A 29, 618
- 21 - J. FRIEDEL
Leçons de Cristallographie, Librairie Blanchet (1964)
- 22 - P.A. DOYLE, P.S. TURNER
Acta Cryst., A 24, 390 (1968)
- 23 - D.T. CROMER, J. LIBERMANN
J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970)

24 - Tables Internationales de Cristallographie (1959)

25 - W.H. ZACHARIASEN
Communications privée

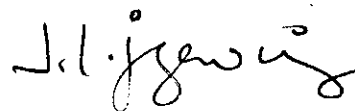
26 - P.W. ANDERSON
Communication citée dans la référence 13

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 21 / 12 1978

Le Président de la thèse



J. LATZEROWICZ

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

