

T0255

1977/3e c

1977. 4
(043)3-c

THÈSE

présentée à

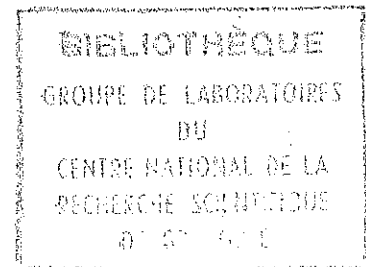
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

Jean-Louis HODEAU



SUJET

**Cristallogénèse et études structurales
de quelques oxydes de titane et vanadium
présentant des transitions métal-isolant**

Soutenue le 11 Juillet 1977 devant la commission d'Examen

MM- E.F. BERTAUT

Président

J. JERPHAGNON

P. LARUELLE

M. MAREZIO

} 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	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	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
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	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
	CONTAMTIN 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 I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	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
	KRAJTCHENKO 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
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOTSEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	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
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	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
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SCOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BJAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	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.	KRAKOWIAC Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G
	REBEQ 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.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	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) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	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
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCSST Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
	KOLCDIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean
 MARTIN-BOUYER Michel
 MICHOUlier Jean
 NEGRE Robert
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 PARAMELLE Bernard
 PECCOUD François

PEFFEN René
 PERRIER Guy
 PHELIP Xavier
 RACHAIL Michel
 RACINET Claude
 RAMBAUD André
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard

Mme RENAUNET Jacqueline
 MM ROBERT Jean-Bernard
 ROMIER Guy

SCHAERER René
 SHOM Jean-Claude
 STOEbNER Pierre
 VROUSOS Constantin

Mécanique (IUT I)
 Chimie (CUS)
 Physique (IUT I)
 Mécanique (IUT I)
 Thermodynamique
 Automatique (IUT I)
 Pneumologie
 Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être directeur
 de thèse)
 Métallurgie (IUT I)
 Géophysique-Glaciologie
 Rhumatologie
 Médecine Interne
 Gynécologie et Obstétrique
 Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Bactériologie (Pharmacie)
 Chimie Physique
 Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère
 habilitée à être direc-
 teur de thèse)
 Cancérologie
 Chimie Générale
 Anatomie Pathologie
 Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
 HODGES Christopher

Spectro Physique
 Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur E.F. Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je remercie vivement Monsieur P. Laruelle, Professeur à l'Université de Paris V et Monsieur J. Jerphagnon, Responsable du Département Recherche Physique et Matériaux au Centre National d'Etudes des Télécommunications de Bagneux, d'avoir bien voulu y participer.

Monsieur M. Marezio, Directeur de Recherche au C.N.R.S., m'a confié ce sujet d'étude et en a suivi avec beaucoup d'attention les étapes et le développement. Qu'il veuille bien accepter mes sincères remerciements pour son aide, ses conseils, ses encouragements et la confiance qu'il m'a témoignée.

Il m'est impossible de mentionner tous les chercheurs et techniciens qui m'ont apporté une aide pendant ce travail. Je pense en particulier à Messieurs Capponi, Joly, Mercier, Since, Vincent et à Madame Cappoen. Que tous trouvent ici le signe de ma profonde amitié.

Mademoiselle Chabre a assumé avec beaucoup de goût, de soin et de patience l'édition de ce mémoire. Madame Trévisson s'est acquittée avec compétence de son impression. Je les en remercie sincèrement.

S O M M A I R E

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE V_4O_7 ET Ti_4O_7</u>	5
I - <u>STRUCTURE</u>	5
A - STRUCTURE DU RUTILE MO_2	5
B - STRUCTURES DES COMPOSÉS $M_N O_{2N-1}$	7
C - STRUCTURE DE M_4O_7 : Ti_4O_7 ET V_4O_7	11
II - <u>PROPRIÉTÉS PHYSIQUES</u>	13
A - Ti_4O_7	13
B - V_4O_7	15
<u>CHAPITRE 2 : CRISTALLOGÉNÈSE DE MONOCRISTAUX D'OXYDES DE TITANE ET VANADIUM</u>	19
I - <u>CRISTALLOGÉNÈSE DE DIFFÉRENTS OXYDES DE TITANE EN PARTANT D'UN BAIN FONDU OBTENU À L'AIDE D'UN "TRI-ARC"</u>	19
A - UTILISATION ANTÉRIEURE DU "TRI-ARC" POUR L'OBTENTION DE MONOCRISTAUX	19
B - APPAREILLAGE UTILISÉ	19
C - MÉTHODE D'OBTENTION DES CRISTAUX	23
1°) REFROIDISSEMENT LENT	23
2°) TIRAGE CZOCHRALSKI	23
D - CONDITIONS D'ÉQUILIBRE DES OXYDES DE TITANE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE	25
E - RÉSULTATS DES ESSAIS DE CROISSANCE	25
1°) Ti_2O_3	25
2°) Ti_3O_5	27
3°) Ti_4O_7	27

II - <u>CRISTALLOGÉNÈSE DE Ti_4O_7, Ti_4O_7 DOPE ET V_4O_7 PAR TRANSPORT EN PHASE VAPEUR</u>	28
A - MÉTHODES ANTÉRIEURES DE PRÉPARATION DE Ti_4O_7 ET V_4O_7	28
B - TRANSPORT EN PHASE VAPEUR	28
1°) PRINCIPE	28
2°) APPAREILLAGE UTILISÉ	29
C - PRÉPARATION DES POUDRES DE DÉPART	29
1°) Ti_5O_5 et Ti_4O_7	29
2°) V_4O_7	29
D - PRÉPARATION DE MONOCRISTAUX DE Ti_4O_7 , $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$; $x < 0.03$, V_4O_7	31
1°) Ti_4O_7 , $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$; $x < 0.03$	31
2°) V_4O_7	31
 CHAPITRE 3 : CARACTÉRISATION PAR MESURES AUX RAYONS X	 33
I - <u>ÉTUDE SUR POUDRES</u>	33
II - <u>ÉTUDE SUR MONOCRISTAUX</u>	33
A - CHAMBRE DE PRÉCESSION ET "EXPLORER"	33
B - DIFFRACTOMÈTRE QUATRE CERCLES AUTOMATIQUE	34
1°) COLLECTES DE DONNÉES	34
2°) TRAITEMENTS DES RESULTATS	34
a - Corrections des intensités mesurées	34
b - Affinements des mailles élémentaires et des structures	35
 CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES MACLES DANS Ti_4O_7	 39
I - <u>INTRODUCTION</u>	39
II - <u>DIFFÉRENTS TYPES DE MACLE</u>	40
A - MACLE PAR MÉRIÉDRIE	40
B - MACLE PAR PSEUDO-MÉRIÉDRIE	40
C - MACLE PAR MÉRIÉDRIE RÉTICULAIRE	40
D - MACLE PAR PSEUDO-MÉRIÉDRIE RÉTICULAIRE	41
III - <u>MACLES DANS LES CRISTAUX DE Ti_4O_7</u>	41
A - PRÉVISIONS THÉORIQUES	41
B - MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES	45

CHAPITRE 5 : ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE Ti_4O_7 DOPÉ AU VANADIUM	49
I - INTRODUCTION	49
II - EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS	51
III - DISCUSSION	53
CHAPITRE 6 : ASPECTS STRUCTURAUX DE LA TRANSITION ISOLANT-MÉTAL DANS V_4O_7	55
I - INTRODUCTION	55
II - CONDITIONS DE MESURES ET DE CALCULS - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	55
III - MÉTHODE DE CALCUL DES CHARGES CATIONIQUES À PARTIR DES DISTANCES V-O	59
IV - RÉSULTATS ET DISCUSSION	67
A - STRUCTURE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	67
1°) DISTANCES V-O	67
2°) DISTANCES V-V	68
3°) DISTORSION DES OCTAEDRES VO_6	69
B - STRUCTURE À BASSE TEMPÉRATURE	69
1°) DISTANCES V-O	69
2°) DISTANCES V-V	71
3°) DISTORSION DES OCTAEDRES VO_6	73
4°) PARAMETRES THERMIQUES	73
CONCLUSION	75
BIBLIOGRAPHIE	77

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

L'étude des transitions isolant-métal a connu un important développement ces dernières années grâce à la contribution de nombreux physiciens et chimistes de l'état solide.

Beaucoup de composés de métaux de transition présentent une transition isolant-métal. Ils sont isolants à basse température et deviennent conducteurs quand la température s'élève et dépasse une certaine valeur T_t : température de transition. On peut citer dans ce cas des oxydes de titane : Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7 , Ti_5O_9 ; des oxydes de vanadium : VO_2 , V_2O_3 , V_4O_7 , V_5O_9 et d'autres composés NiS , Fe_3O_4 , etc...

Parmi ceux-ci deux oxydes isostructuraux Ti_4O_7 et V_4O_7 sont particulièrement intéressants car ils se situent dans le système $M_2O_3-MO_2$ au point où les éléments de transition M ont une valence moyenne de + 3.5 ; il peut donc y avoir une localisation de charges M^{3+} et M^{4+} sur un nombre égal de sites. Les études précédentes faites sur ces composés montrent que Ti_4O_7 a deux transitions électriques à 150°K et 130°K ⁽¹⁾ et une seule transition magnétique à 150°K ⁽²⁾, tandis que V_4O_7 a une seule transition électrique à 250°K ⁽³⁾ et deux transitions magnétiques à 250°K et à 40°K ^(4,5). Ces transitions isolant-métal dans Ti_4O_7 et V_4O_7 sont interprétées par la formation de paires métal-métal. Les mesures cristallographiques faites par Marezio et al. ⁽⁶⁾ montrent clairement la formation de paires Ti-Ti dans Ti_4O_7 mais les mesures faites sur V_4O_7 ⁽⁷⁾, à une température où la transition n'est pas complètement stabilisée, ne permettent pas de mettre en évidence l'existence de paires V-V. Une étude structurale complémentaire pour essayer de montrer les paires V-V prévues par les mesures physiques semblait donc nécessaire. D'autre part, les différences entre les propriétés physiques de Ti_4O_7 et V_4O_7 sont dues à l'électron 3d supplémentaire que possède le vanadium ; aussi il nous a paru intéressant d'étudier les comportements physiques et cristallographiques de Ti_4O_7 dopé au vanadium.

Notre travail a consisté à préparer des monocristaux de V_4O_7 , de Ti_4O_7 purs et dopés au vanadium ; nous avons aussi préparé des cristaux de Ti_2O_3 dopés et de Ti_3O_5 . Les cristaux de Ti_4O_7 purs ou dopés étant maclés, pour mesurer les intensités des réflexions de diffraction, nous avons dû étudier ces macles. Enfin, nous avons effectué une analyse

cristallographique du comportement de Ti_4O_7 dopé au vanadium en fonction de la température et une étude structurale des différentes phases de V_4O_7 .

Dans l'exposé qui suit, nous aborderons le plan suivant :

- Le premier chapitre fait le point sur les différents résultats cristallographiques et les mesures physiques précédemment connus.

- Les deuxième et troisième chapitres indiquent les conditions d'obtention des monocristaux, l'appareillage utilisé pour leur caractérisation aux rayons X et les différents traitements et corrections apportés aux résultats des mesures.

- Le quatrième chapitre présente l'étude des systèmes de macles possibles dans Ti_4O_7 .

- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude cristallographique de Ti_4O_7 dopé au vanadium où nous montrons la stabilisation par un faible dopage de la phase intermédiaire désordonnée de Ti_4O_7 pur.

- Le sixième chapitre a trait à l'analyse structurale de deux phases de V_4O_7 où nous mettons en évidence l'existence de paires V-V dans ces deux phases.

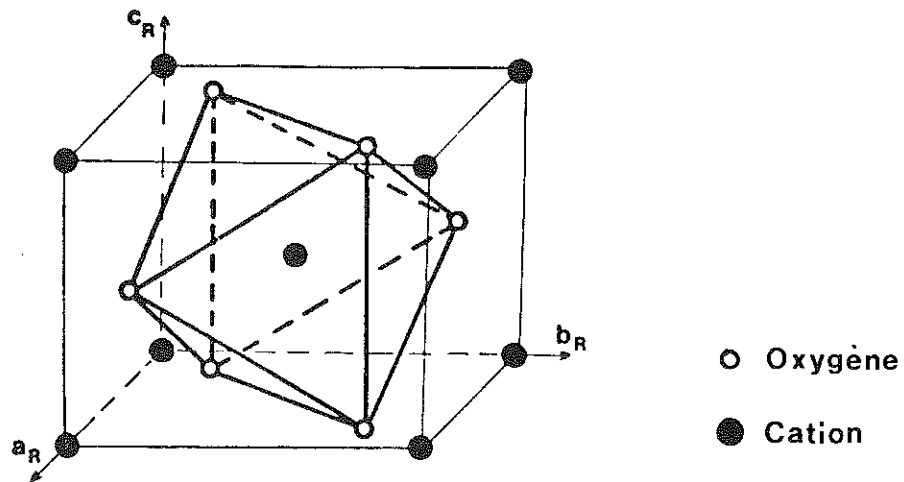


Figure 1
Maille élémentaire de la structure rutile,
l'octaèdre d'oxygènes autour du cation centré en $\frac{111}{222}$ y est représenté

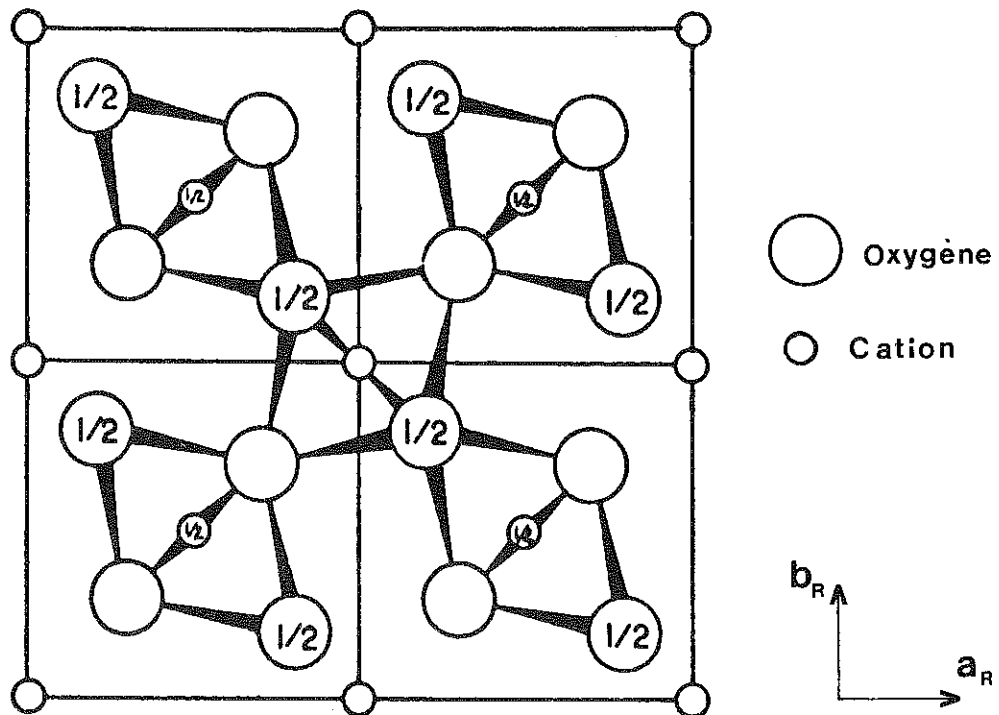


Figure 2
Projection dans le plan ab de la structure rutile

CHAPITRE 1

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE V_4O_7 ET Ti_4O_7

I - STRUCTURE

Les oxydes V_4O_7 et Ti_4O_7 sont des membres des séries homologues M_nO_{2n-1} mises en évidence par Andersson et Magnéli ⁽⁸⁾. Les séries du titane et vanadium ont été étudiées par Andersson et Jahnberg ⁽⁹⁾ et Horiuchi et al. ⁽¹⁰⁾, leur structure dérive de la structure rutile MO_2 .

A - STRUCTURE DU RUTILE MO_2

TiO_2 et VO_2 peuvent exister sous la forme tétragonale rutile (VO_2 est monoclinique si $T < 340^\circ K$ et tétragonal si $T > 340^\circ K$) ; le groupe d'espace est $P4_2/mnm$. Les atomes de titane ou vanadium occupent les sites 000 et $\frac{111}{222}$ de la maille rutile, les atomes d'oxygène les positions spéciales $xx0$ et forment ainsi un empilement presque compact intermédiaire entre cubique et hexagonal. Les cations occupent la moitié des sites octaédriques ainsi créés comme le montre la figure 1 et la projection suivant l'axe c de la figure 2.

Les octaèdres pleins MO_6 forment des chaînes infinies parallèles à l'axe c centrées sur les axes $(x = 0, y = 0)$ et $(x = \frac{1}{2}, y = \frac{1}{2})$. Sur chaque chaîne, les octaèdres ont une arête en commun. Les différentes chaînes se relient par des sommets en commun. La figure 3 montre un tel enchaînement d'octaèdre et la figure 4a représente une section idéalisée de cet enchaînement où seuls les sites pleins sont représentés par des cercles qui symbolisent les cations M . L'axe horizontal de cette section représente la direction $[110]$ et l'axe vertical la direction $[001]$.

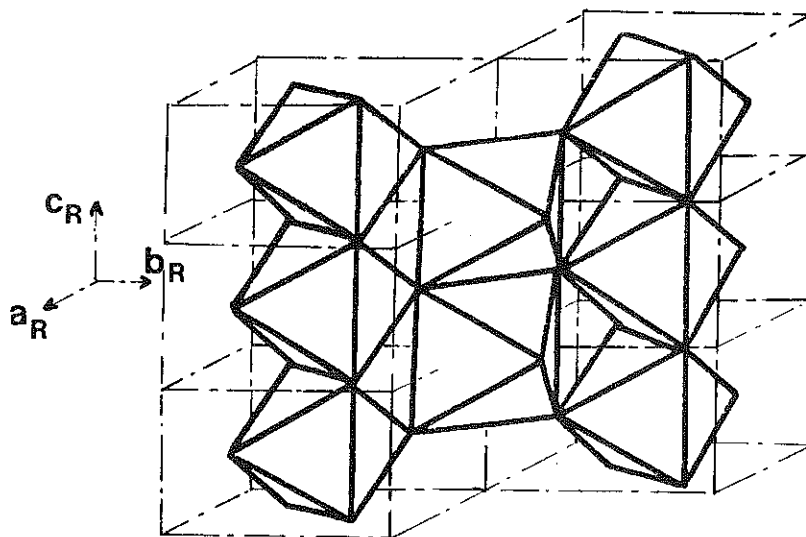
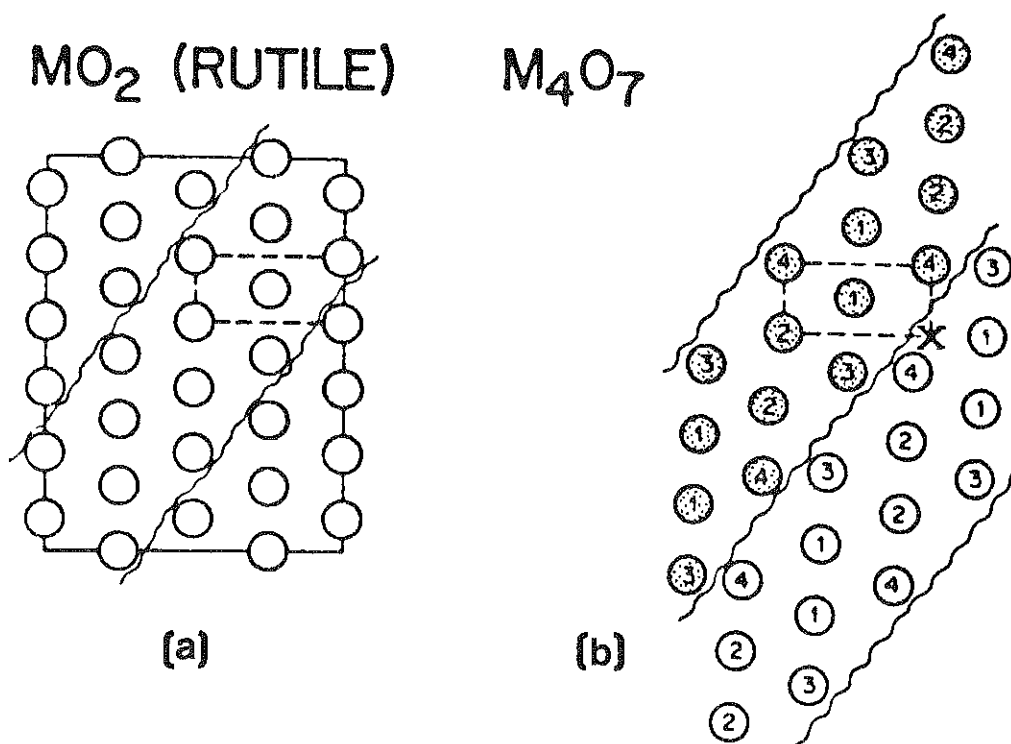


Figure 3

Enchaînement d'octaèdres d'oxygènes occupés par un cation dans la structure rutile



Figures 4 a et b

Section rutile ou pseudo-rutile de MO_2 ou M_4O_7 ;

l'axe horizontal est l'axe $[110]$ et l'axe vertical l'axe $[001]$.

La ligne ondulée représente le plan de cisaillement $(1\bar{2}1)$ hypothétique dans MO_2 et existant dans M_4O_7 .

Les octaèdres pleins ne sont représentés que par les cations qui les occupent.

Le symbole "X" représente un site octaédrique vide.

B - STRUCTURES DES COMPOSÉS M_nO_{2n-1}

Les structures des composés de la série M_nO_{2n-1} sont formées de blocs successifs de structure rutile s'étalant indéfiniment suivant deux directions et ayant une dimension finie de n octaèdres MO_6 dans la troisième. Cette dimension finie est perpendiculaire au plan $(1\bar{2}1)$ du réseau pseudo-rutile ; ce plan est appelé plan de cisaillement. Les figures 4 a et b montrent le passage de la structure rutile à la structure de M_nO_{2n-1} pour $n = 4$. Au cours de ce passage, les plans $(1\bar{1}0)$ de la figure 4b ne sont plus confondus pour les blocs successifs comme ils l'étaient sur la figure 4a. En effet, si l'on regarde la figure 2, l'arrangement rutile est formé de deux sous-réseaux de sites octaédriques : un correspond aux octaèdres centrés sur les positions 100 et $\frac{111}{222}$, l'autre à ceux centrés sur les positions $\frac{1}{2}00$ et $0\frac{11}{22}$. Dans M_nO_{2n-1} les blocs rutilés adjacents ont successivement soit les octaèdres du premier sous-réseau, soit les octaèdres du deuxième sous-réseau, occupés par un cations. Les plans $(1\bar{1}0)$ de la section soutenant les cations représentés sur la figure 4 sont différents et parallèles entre eux pour les deux blocs rutilés successifs.

Si par exemple dans les chaînes d'un bloc, les derniers octaèdres occupés sont centrés sur les positions 011 et $\frac{111}{222}$, dans le bloc suivant, les premiers octaèdres occupés sont centrés sur les positions $\frac{1}{2}11$ et $0\frac{11}{22}$ au lieu de 012 et $\frac{113}{222}$. Dans ce cas les octaèdres centrés sur 011 et sur $\frac{1}{2}11$ ont une face en commun (il en est de même pour les octaèdres centrés sur $\frac{111}{222}$ et $0\frac{11}{22}$). Ce sont ces faces que nous avons hachurées sur la figure 5.

Une autre façon de décrire les structures de M_nO_{2n-1} est de les représenter par une succession de chaînes de n octaèdres, ayant une arête en commun, parallèles à l'axe c pseudo-rutile et reliées entre elles dans le plan de cisaillement par une face en commun dans la direction a pseudo-rutile. La figure 6a montre cette projection idéalisée de la structure M_4O_7 dans le plan ac pseudo-rutile, la face en commun est représentée par un trait plein et les arêtes en commun par un trait discontinu. Si nous regardons la projection idéalisée de cette structure dans le plan bc pseudo-rutile (figure 6b), nous voyons qu'il est possible de considérer que ces empilements d'octaèdres pleins constituent aussi des chaînes infinies ayant des arêtes en commun et formant des zig-zag.

Les structures résultantes sont tricliniques, exception faite pour $n = 3$ dont la structure est monoclinique ; la maille élémentaire correspondante contient n (n pair) ou $n + 1$ (n impair) molécules et n ou $n + 1$ sites cationiques indépendants. Horiuchi et al. ⁽¹⁰⁾ ont donné pour la série V_nO_{2n-1} une relation simple entre leurs mailles élémentaires pour $3 \leq n \leq 8$. Les vecteurs du réseau réciproque a_n^* et b_n^* sont constants quel que soit n et parallèles aux vecteurs réciproques $[0\bar{1}1]^*$ et $[1\bar{1}1]^*$ de la

Octaèdres centrés
centrés en:

$-\frac{1}{2}$	1	1	—
O	1	1	—
O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	—

c_R
 a_R b_R

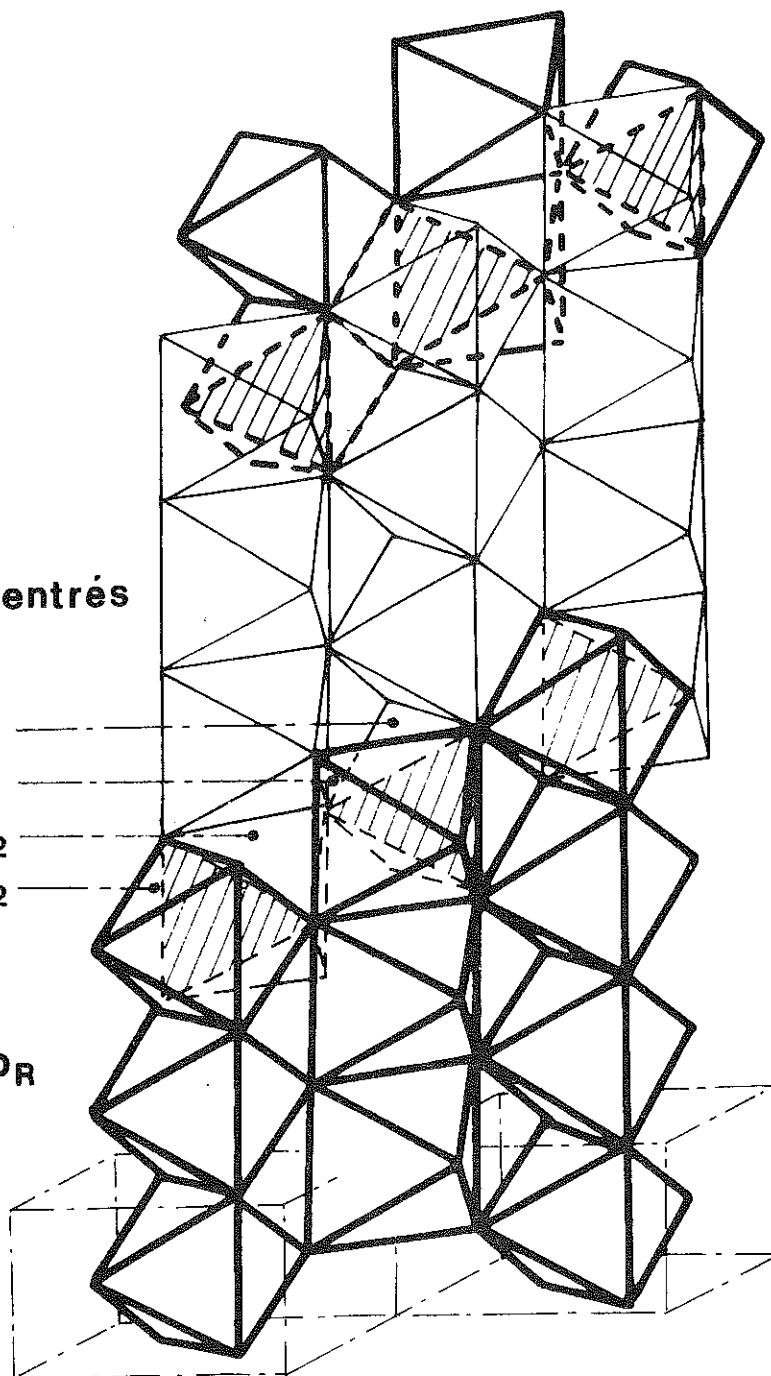
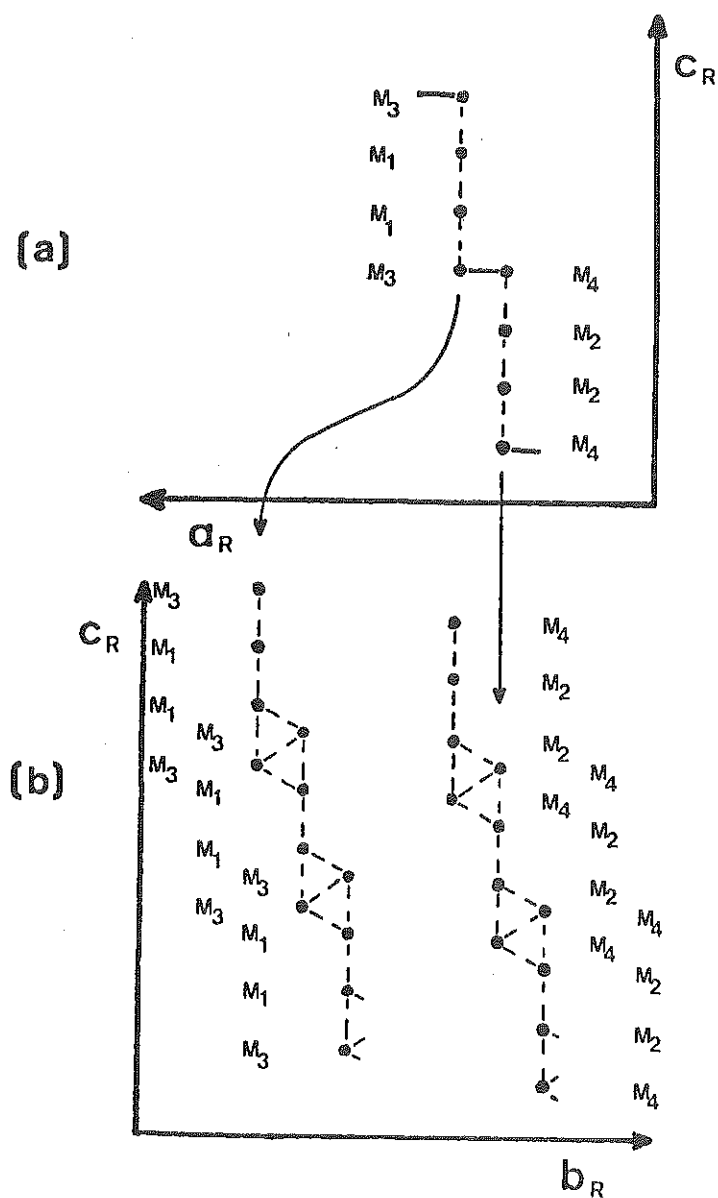


Figure 5

Enchaînement d'octaèdres d'oxygènes occupés par un cation dans M_4O_7 ,
les faces hachurées sont les faces en commun dans le plan de cisaillement $(1\bar{2}1)$.



Figures 6 a et b

Projections idéalisées dans les plans pseudo-rutile $a_R c_R$ et $b_R c_R$ des chaînes d'octaèdres d'oxygènes pleins.

Ces octaèdres ne sont représentés que par les cations qui les occupent. Les lignes en pointillé représentent les directions où les octaèdres pleins mettent une arête en commun, les lignes continues les directions où les octaèdres pleins mettent une face en commun.

Tableau 1

Paramètres et volumes des mailles de V_4O_7 et Ti_4O_7 à température ambiante^(*)

	V_4O_7				Ti_4O_7
	H_1	H_2	A	M_1	M_2
$a(\text{\AA})$	5.504	5.504	5.51	5.509	5.593
$b(\text{\AA})$	7.007	7.007	7.01	7.008	7.125
$c(\text{\AA})$	2.749×7	6.778	12.92	12.258	12.456
$\alpha(^{\circ})$	41.3	64.2	96.2	95.09	95.02
$\beta(^{\circ})$	72.5	104.6	95.2	95.19	95.21
$\gamma(^{\circ})$	109.4	109.2	109.2	109.21	108.73
$V(\text{\AA}^3)$	31.50×7	220.5	464.4	441.52	464.55

^(*) H_1 : Horiuchi et al. (10)

H_2 : Horiuchi et al. (10)

A : Andersson et al. (9)

M_1 : Marezio et al. (7)

M_2 : Marezio et al. (6)

maille pseudo-rutile. Le vecteur $(2n-1).c_n^*$ est constant et parallèle au vecteur $[\bar{1}2\bar{1}]^*$ de la même maille.

C - STRUCTURE DE M_4O_7 : Ti_4O_7 ET V_4O_7

La structure de ces deux composés isostructuraux appartient au groupe d'espace $P\bar{1}$. La maille élémentaire trouvée par Horiuchi et al. ⁽¹⁰⁾ pour V_4O_7 suivant l'itération précédente est donnée dans la première colonne du tableau 1 ; elle est reliée à une autre maille élémentaire d'angles plus proches de 90° , donnée dans la deuxième colonne de ce tableau. La relation qui les lie est :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{H_2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 3 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{H_1}$$

Toutefois, les angles étant toujours éloignés de 90° , il est plus commode de décrire cette structure dans une maille double proposée par Andersson et Jahnberg pour Ti_4O_7 ⁽⁹⁾ et appartenant au groupe d'espace $A\bar{1}$. Cette maille est reliée à la maille élémentaire citée en premier par la relation :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{H_1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & \frac{5}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_A$$

Une relation simple la relie aussi à la maille pseudo-rutile :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_A = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & \bar{2} & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{pseudo-rutile}}$$

Dans tout l'exposé nous utiliserons la maille d'Andersson.

Les valeurs des paramètres des différentes mailles de Ti_4O_7 et V_4O_7 à température ambiante sont données dans le tableau 1.

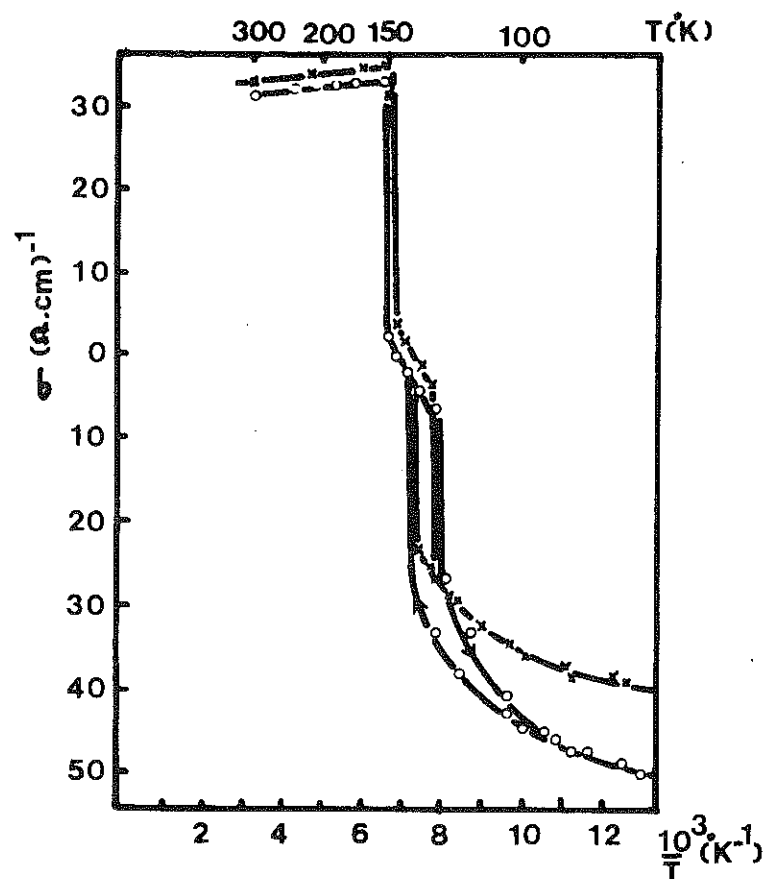


Figure 7

Variation de la conductibilité électrique de Ti_4O_7 en fonction de l'inverse de la température (Bartholomew et al. (1))

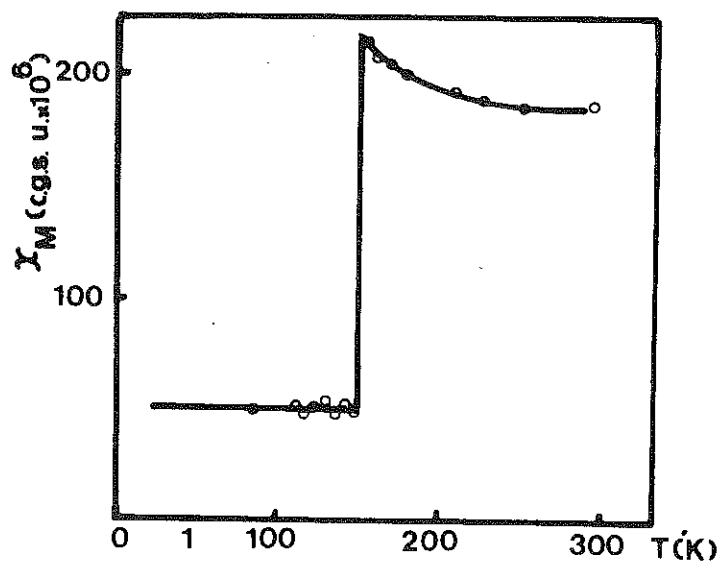


Figure 8

Variation de la susceptibilité magnétique de Ti_4O_7 en fonction de la température (Mulay et al. (2))

Dans la maille élémentaire, nous avons 7 sites indépendants d'oxygènes (O(1), O(2), O(3), O(4), O(5), O(6), O(7)) et 4 sites indépendants de cations (M(1), M(2), M(3), M(4)). La convention choisie pour la disposition des sites M dans Ti_4O_7 et V_4O_7 est telle que nous avons alternativement des chaînes cationiques parallèles à l'axe c pseudo-rutile M(3)-M(1)-M(1)-M(3) et M(4)-M(2)-M(2)-M(4) comme le montre la figure 4b. Dans la suite de l'exposé on note ces chaînes 3-1-1-3 et 4-2-2-4.

II - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les transitions de phase isolant-métal qui s'observent dans Ti_4O_7 et V_4O_7 et dans les phases de Magnéli en général (Ti_5O_9 , Ti_3O_5 , Ti_2O_3 , V_5O_9 , V_2O_3 , VO_2 , etc...) ont été interprétées comme des transitions qui mettent en jeu une localisation des électrons d dans des liaisons covalentes entre deux métaux de transition.

A - Ti_4O_7

Ce composé a deux transitions électriques, l'une à 130°K, l'autre à 150°K ⁽¹⁾ (11). La conductibilité varie de façon brusque à ces deux transitions (figure 7) mais la susceptibilité magnétique ne varie brusquement qu'à la deuxième transition à 150°K ⁽²⁾ (figure 8). De même les paramètres cristallins ne varient beaucoup qu'à 150°K avec une discontinuité de volume de $\frac{\Delta V}{V} = 0.4 \%$ ⁽¹²⁾.

Les structures de Ti_4O_7 ont été établies pour les trois phases à 298, 140 et 120°K ⁽⁶⁾. Elles indiquent qu'au-dessus de 150°K les titanes ont une charge effective de + 3.5, les électrons 3d sont délocalisés et participent à une conduction métallique.

Au-dessous de 130°K, les électrons 3d du titane sont localisés. On observe deux types de chaînes formées de cations Ti^{3+} ($3d^1$) et Ti^{4+} ($3d^0$). Celles-ci sont parallèles à l'axe c pseudo-rutile et correspondent aux chaînes cristallographiques 3-1-1-3 et 4-2-2-4 (§ 1- I-C). Le long de la chaîne 3-1-1-3 nous avons les paires covalentes $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$; les deux électrons 3d mis en commun forment une paire non magnétique ce qui explique la faible valeur de la susceptibilité magnétique dans cette phase. Pour compenser le déplacement des cations Ti^{3+} dus à la formation des liaisons, les cations Ti^{4+} distordent la chaîne 4-2-2-4 qui prend la forme d'un zig-zag (figure 9).

Dans la phase intermédiaire, on ne met en évidence ni une localisation de charge, ni une formation de paires. Dans le but de concilier ces résultats avec les mesures électriques et magnétiques, il a été suggéré que les charges étaient bien localisées dans des liaisons covalentes $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$, comme dans la phase basse température,

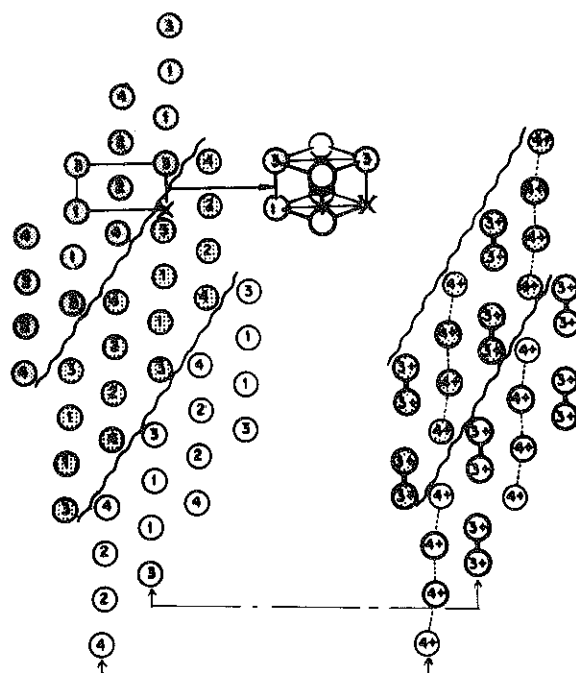


Figure 9

Paires Ti-Ti existant dans la phase basse température de Ti_4O_7 .
 La section $(1\bar{1}0)$ pseudo-rutile représentée est identique à celle de la figure 4b.
 Le symbole "X" représente un site octaédrique vide.

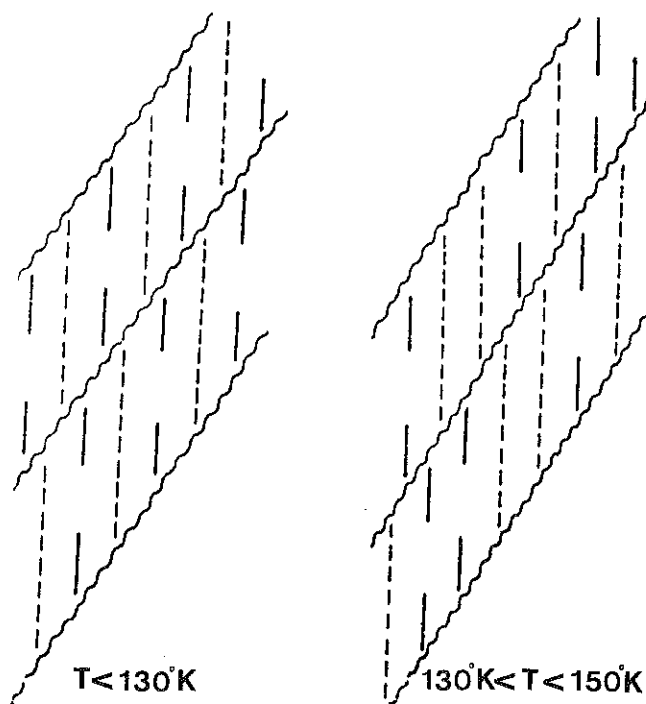


Figure 10

Désordre et ordre des paires Ti-Ti dans les phases intermédiaire
 et basse température de Ti_4O_7 .
 Les paires Ti-Ti sont représentées par des traits continus.

mais qu'il n'y avait pas d'ordre à grande distance entre les chaînes contenant ces paires. Les mesures de chaleur spécifique ont montré que ce modèle de désordre entre les chaînes Ti^{3+} et Ti^{4+} doit exister au niveau de la maille élémentaire ⁽¹³⁾. La figure 10 montre un tel type de désordre, les paires $\text{Ti}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ y sont représentées par un trait plein et les chaînes Ti^{4+} par un trait en pointillés. De récentes mesures de R.P.E. indiquent que ce désordre est de type dynamique ⁽¹⁴⁾.

B - V_4O_7

Une seule transition isolant-métal, à 250°K, existe dans V_4O_7 ⁽³⁾, accompagnée d'une variation de susceptibilité magnétique ⁽⁴⁾. A 40°K, on observe également une transition paramagnétique-antiferromagnétique ⁽⁵⁾. L'étude structurale faite par Marezio et al. ⁽⁷⁾ montre que dans la phase haute température il y a comme pour Ti_4O_7 une délocalisation des électrons 3d qui participent ainsi à la conduction métallique.

Lors du passage de la transition ($T < 250^\circ\text{K}$), une localisation partielle des charges s'établit sur les sites cationiques. Ceux-ci sont distribués sur des chaînes parallèles à l'axe c pseudo-rutile : V^{3+} sur les chaînes 4-2-2-4 et V^{4+} sur les chaînes 3-1-1-3. Mais on ne peut pas mettre en évidence de façon sûre la formation de paires entre les cations V^{3+} ($3d^2$) et entre les cations V^{4+} ($3d^1$). En effet la variation maximum des distances cations-cations trouvée à la transition est de seulement 0.07 Å dans V_4O_7 , alors qu'elle est respectivement 0.20 et 0.23 Å dans Ti_4O_7 et VO_2 .

On peut considérer que la formation d'une paire M-M est assimilable au passage d'une liaison covalente d'ordre 1 à une liaison d'ordre 2. Elle devrait donc s'accompagner d'une variation de distance M-M donnée par la relation suggérée par Pauling ⁽¹⁵⁾

$$d_1 - d_2 = - 0.71 \text{ Å} \log_{10} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)$$

d_1 et d_2 sont les distances interatomiques M-M qui correspondent à un ordre de liaison n_1 et n_2 . L'application de cette formule donne une variation de distance de 0.21 Å, ce qui est bien en accord avec les résultats trouvés dans Ti_4O_7 et VO_2 mais ne permet pas de considérer une formation de paires dans V_4O_7 . Toutefois, les résultats de R.M.N. sur V_4O_7 ⁽¹⁶⁾ montrent l'existence de paires $\text{V}^{4+}\text{-V}^{4+}$ dans la phase basse température.

Nous trouvons un phénomène analogue lors de la transition isolant-métal dans V_5O_9 . Les variations de distances V-V sont au maximum de 0.06 Å et une localisation partielle de charges V^{3+} et V^{4+} a lieu sur différentes chaînes parallèles à l'axe c pseudo-rutile. Les résultats de R.M.N. prouvent aussi l'existence de paires V-V.

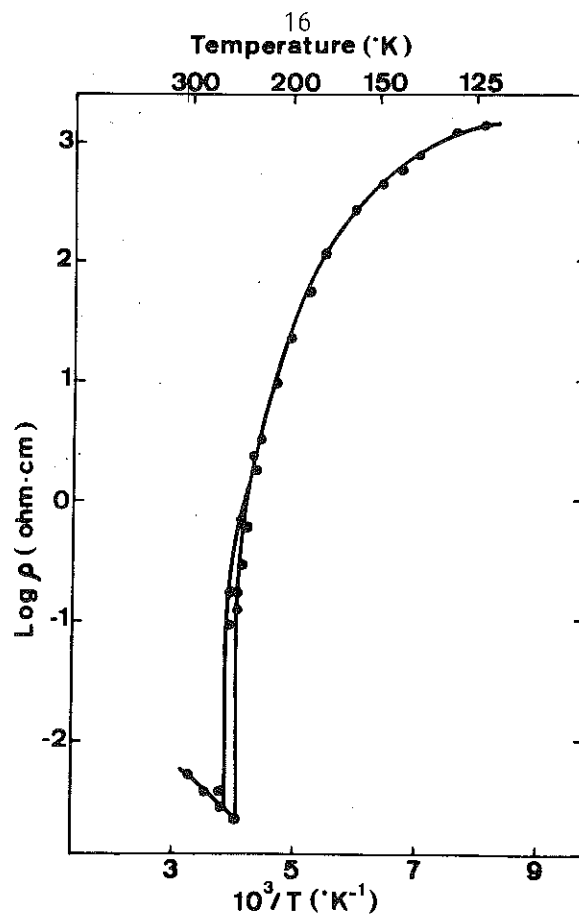


Figure 11

Variation de la résistivité électrique de V_4O_7
en fonction de l'inverse de la température (Kachi et al. ⁽³⁾)

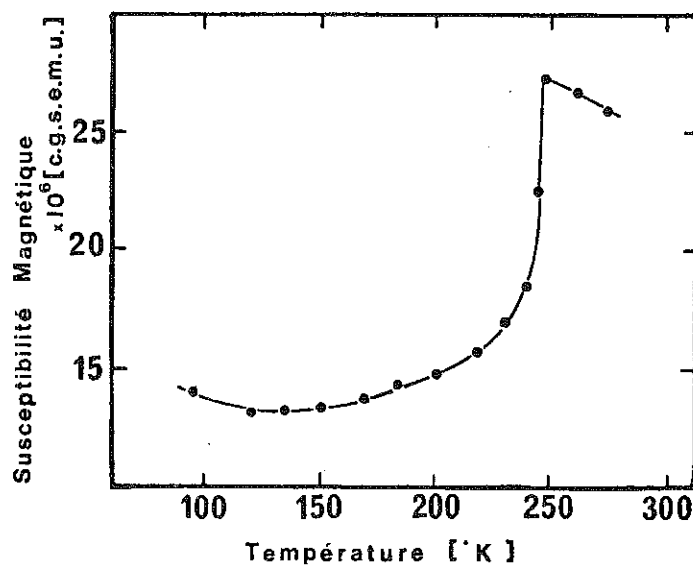


Figure 12

Variation de la susceptibilité magnétique de V_4O_7
en fonction de la température (Kachi et al. ⁽³⁾)

Marezio et al ⁽¹⁷⁾ ont suggéré que ces paires existaient mais de façon désordonnée ; la diffraction aux rayons X moyenne la position des atomes et ne permet pas d'observer la formation de paires. Lorsque nous avons décrit la structure de M_nO_{2n-1} , nous avons vu que les chaînes d'octaèdres contenant les cations, reliées par une arête en commun pouvaient être considérées comme des chaînes infinies dans le plan $b_R c_R$ (figure 6b). Contrairement à ce qui se passe dans la phase intermédiaire de Ti_4O_7 , les rayons X mettent en évidence une localisation partielle de charge sur les différentes chaînes de V_5O_9 ; le désordre des paires ne peut exister que le long de ces chaînes infinies qui relient les blocs successifs.

Dans V_4O_7 les mesures de résistivité électrique ⁽³⁾ (figure 11), de susceptibilité magnétique ⁽³⁾ (figure 12), de R.M.N. ⁽¹⁶⁾ montrent à la transition une petite discontinuité, puis une variation rapide mais progressive avec la température et ce jusqu'à une saturation vers 140°K. L'affinement de la structure de la phase basse température de V_4O_7 a été faite par Marezio et al. ⁽⁷⁾ à 200°K, soit seulement 50°K en-dessous de la transition. De ce fait, il a été émis l'hypothèse que la variation de distance V-V pourrait être plus importante que 0.07 Å lorsque l'on atteint la saturation. Une telle hypothèse pour V_5O_9 n'est pas possible car au cours de la transition il y a seulement une brusque discontinuité de la résistivité électrique et de la susceptibilité magnétique ⁽³⁾.

Les études précédentes ont montré que la phase basse température de V_4O_7 reste mal connue. C'est ce problème que nous nous sommes efforcés de résoudre en étudiant sa structure en un point où la saturation est obtenue. Pour pouvoir comparer nos résultats avec les mesures précédentes nous avons refait la structure de ce composé à température ambiante.

Les propriétés physiques des deux oxydes isostructuraux Ti_4O_7 et V_4O_7 sont assez différentes. Ces différences sont dues au fait que dans Ti_4O_7 et V_4O_7 les cations contiennent respectivement en moyenne 0.5 et 1.5 électrons 3d. Nous nous sommes donc proposés d'étudier le comportement cristallographique de Ti_4O_7 dopé au vanadium, Lakkis ⁽¹¹⁾ ayant déjà montré que ce dopage supprime une des phases de Ti_4O_7 pur.

CHAPITRE 2

CRISTALLOGÉNÈSE DE MONOCRISTAUX D'OXYDES DE TITANE ET DE VANADIUM

I - CRISTALLOGÉNÈSE DE DIFFÉRENTS OXYDES DE TITANE EN PARTANT D'UN BAIN FONDU OBTENU À L'AIDE D'UN "TRI-ARC"(*)

A - UTILISATION ANTÉRIEURE DU "TRI-ARC" POUR L'OBTENTION DE MONOCRISTAUX

L'utilisation de l'arc électrique comme moyen de chauffage pour l'obtention de bain fondu a été développée par T.B. Reed (19, 20) ; la cristallisation du bain se fait par un refroidissement lent ou par la méthode de tirage Czochralski. Ce type d'appareillage de cristallogénèse s'est avéré efficace pour des corps dont la température de fusion va de 300 à 3000°C (Sn, Si, Ge, V, VO, Ti_2O_3 , Ni, Nb, NbO, TiC, CuO_2 ...).

L'arc électrique permet d'atteindre des températures très élevées et l'atmosphère inerte utilisée au cours de la manipulation permet une très faible pression partielle d'oxygène. Il nous a donc semblé possible et intéressant d'utiliser cette méthode déjà utilisée pour Ti_2O_3 et prometteuse quant à la taille des cristaux, pour la cristallogénèse des oxydes de titane purs ou dopés : Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et Ti_4O_7 .

B - APPAREILLAGE UTILISÉ

Nous avons à notre disposition le four à arc "Centorr" représenté sur la figure 13. Il comprend trois cathodes mobiles, disposées symétriquement sur le corps supérieur, terminées par des pointes en tungstène rhodié et une anode formant le corps inférieur, refroidie par un circuit d'eau. Le creuset, interchangeable, est monté sur

(*) Cette étude a été faite en collaboration avec J.P. Joly. (18)

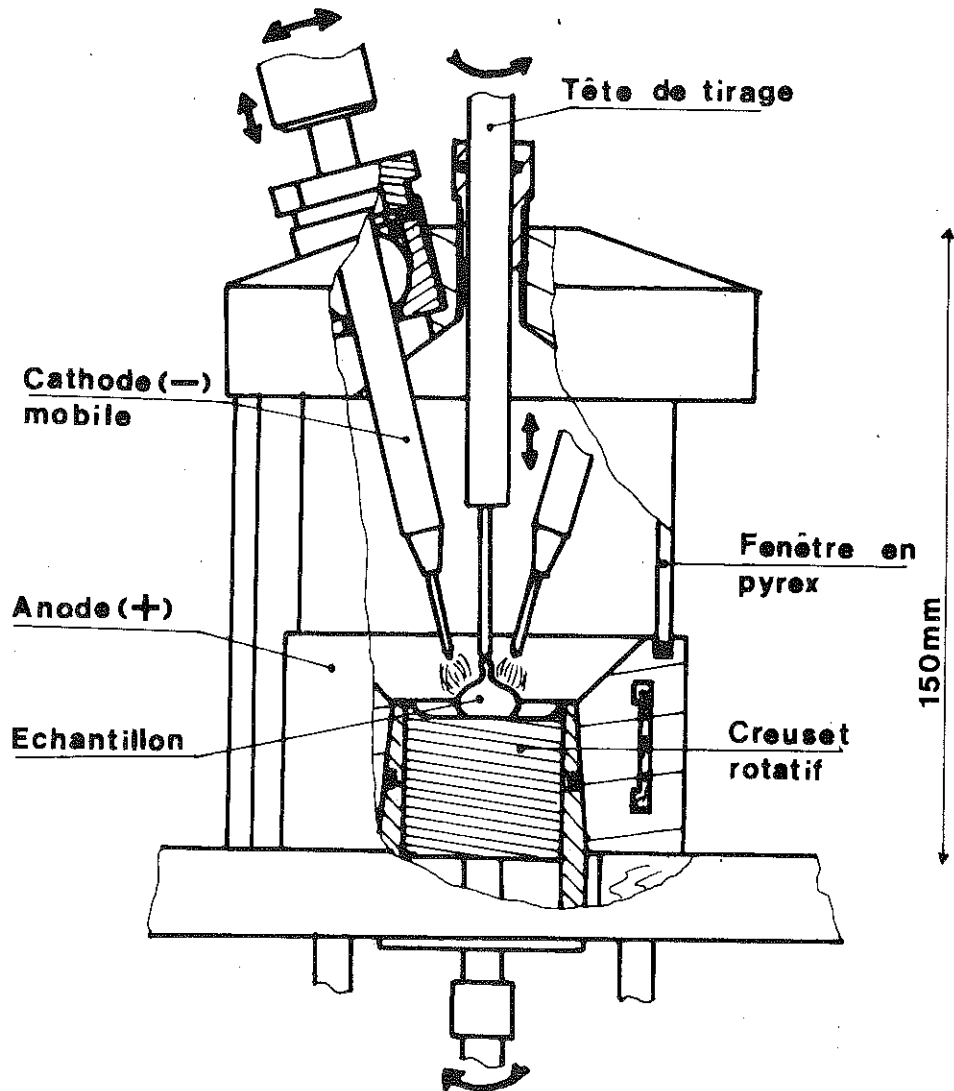


Figure 13
Représentation schématique du "tri-arc"

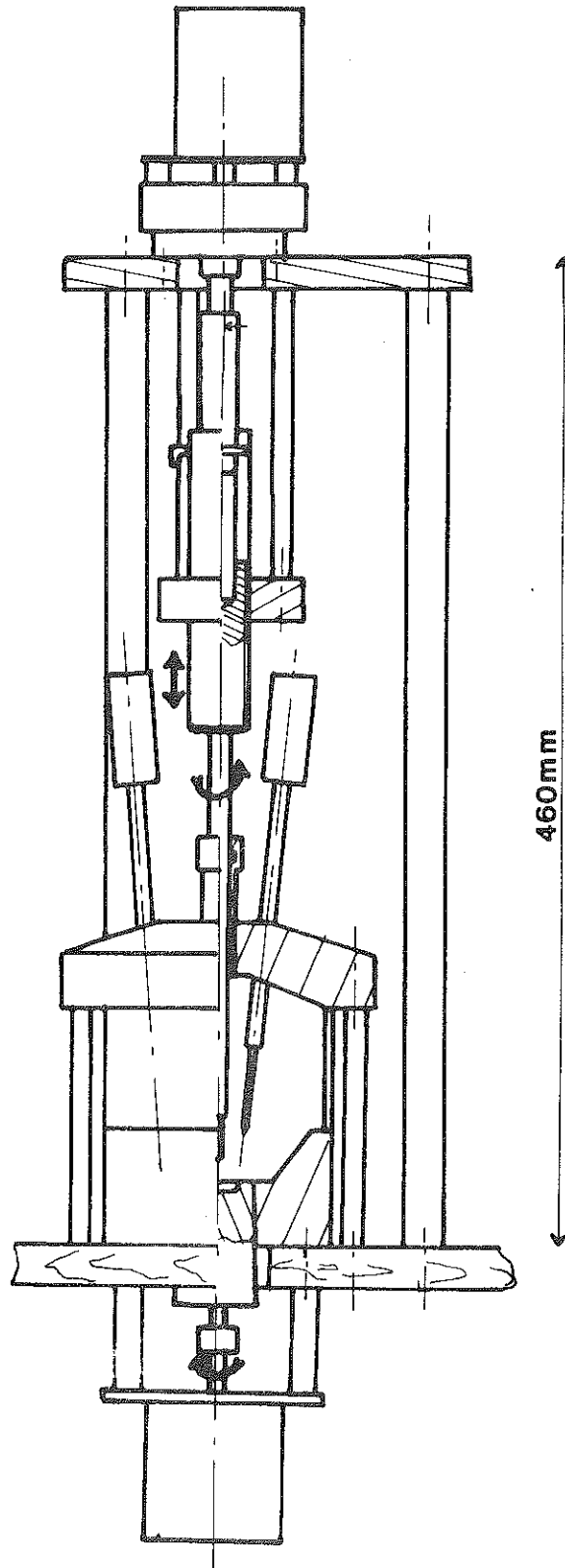


Figure 14

Représentation schématique de la tête de tirage Czochralski

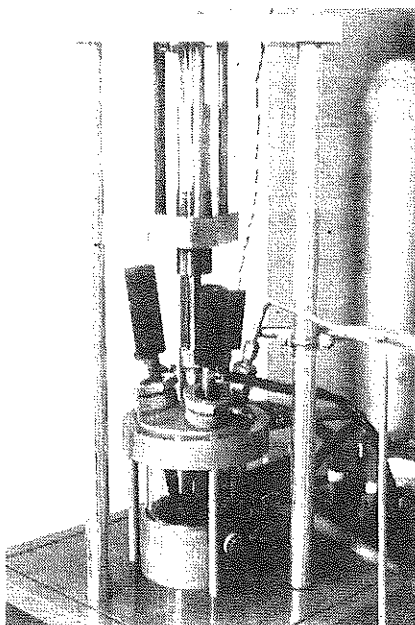


Photo 1

"Tri-arc" et tête de tirage Czochralski

Photo 2

Dimensions de la boule résultant du bain fondu obtenu avec le "tri-arc"

après refroidissement : (a)

Dimensions des cristaux obtenus par

- refroidissement lent avec le "tri-arc" : (b)

- tirage Czochralski avec le "tri-arc" : (c)

- transport en phase vapeur avec TeCl_4 comme agent de transport : (d)

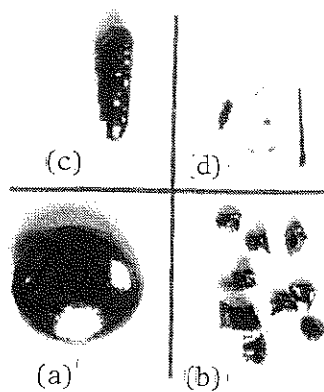


Photo 3

Croissance d'un cristal de Ti_2O_3 par la méthode de Czochralski sur un "tri-arc"

le corps inférieur de manière à avoir un bon contact thermique et électrique. Les deux corps sont séparés par une fenêtre en pyrex assurant l'isolation électrique. L'alimentation de l'arc est faite à l'aide d'un générateur à courant continu (400 A) et l'atmosphère inerte utilisée est de l'argon purifié contenant moins de 10 p.p.m. d'impuretés.

Pour obtenir des cristaux de taille relativement importante ($> 100 \text{ mm}^3$), nous avons été conduit à étudier et mettre au point la tête de tirage Czochralski représentée sur la figure 14 et sur la photo 1. Cette tête permet une vitesse de tirage comprise entre 2 et 0.6 cm/h, couplée avec une rotation du cristal pour homogénéiser le bain fondu. Nous avons obtenu avec cet appareillage des cristaux de 2 à 3 cm de long.

C - MÉTHODE D'OBTENTION DES CRISTAUX

Les charges de départ sont introduites sous forme de pastille pour éviter les projections ; leur masse est d'environ 5 grammes. La poudre de départ est soit un mélange stoechiométrique de TiO_2 et Ti soit directement de la poudre du composé $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ préparée par réduction de TiO_2 sous hydrogène (cf. §-2-II-C). Pour l'obtention de cristaux dopés, la proportion voulue de dopant est introduite directement dans la pastille de départ.

Lors de la fusion de la charge, du fait de la tension superficielle du liquide, celle-ci prend la forme d'une boule (photo 2-a) . A l'interface creuset-bain, nous obtenons ainsi une grande résistance thermique (la température du creuset n'excède pas 200°C !) et la contamination du bain par le creuset est très faible ⁽²¹⁾.

Une fois le bain homogénéisé, nous pouvons obtenir des cristaux par deux méthodes différentes :

1°) REFROIDISSEMENT LENT

Il est réalisé par une diminution lente de la puissance. De par l'existence d'un gradient de température dans le bain fondu, les cristaux poussent à partir du point froid du bain : l'interface creuset-bain. Nous avons ainsi obtenu des cristaux ayant un volume de $5 \text{ à } 10 \text{ mm}^2$ (photo 2-b), la durée du refroidissement est très courte (environ 30 mn pour Ti_2O_3).

2°) TIRAGE CZOCHRALSKI

Nous localisons le point froid dans un endroit fixé du bain fondu à l'aide d'une tige en tungstène rhodié refroidie, mise en contact avec le bain (photo 3). Il y

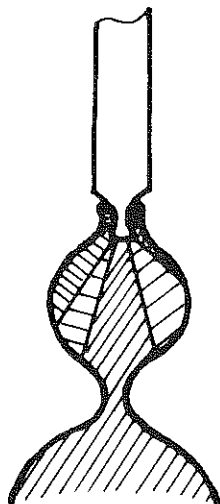


Figure 15

Illustration du rétrécissement ("necking") utilisé pour isoler un seul individu de croissance

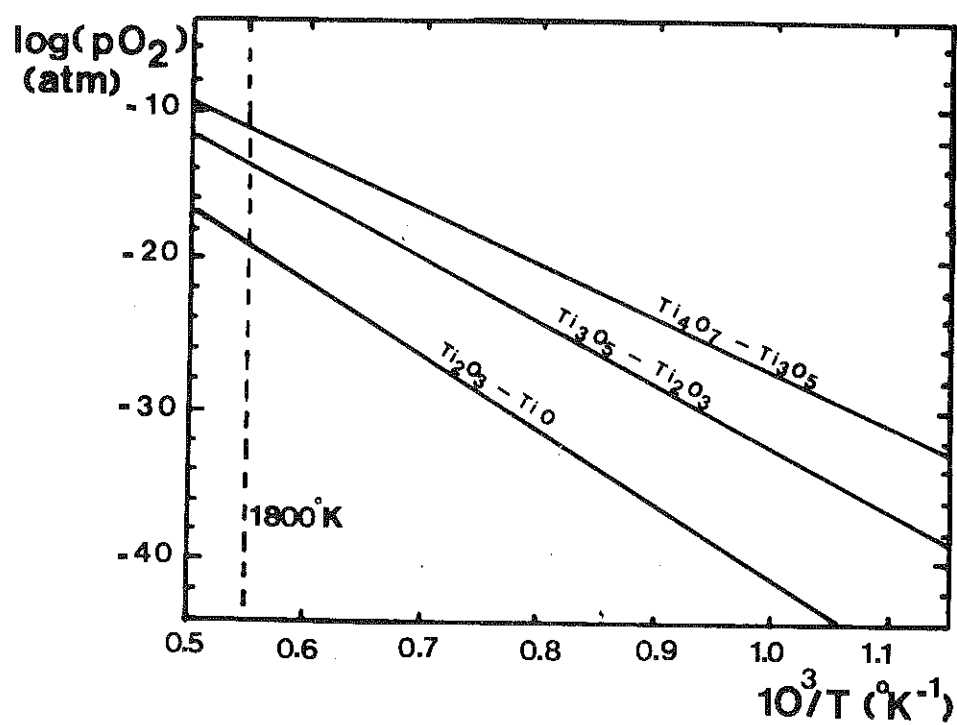


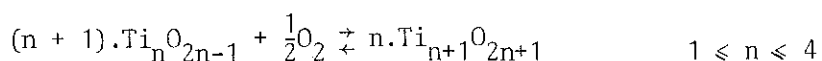
Figure 16

Diagramme $\log(pO_2) = f(10^3/T)$ pour les oxydes de titane

a une polycristallisation autour de ce point froid, un déplacement progressif de la tige vers l'extérieur du bain permet une croissance des cristaux à partir de cette tige. Nous obtenons des monocristaux de taille relativement importante (photo 2- c) soit en utilisant un germe de croissance monocristallin, soit, comme dans notre cas, en faisant un étranglement dans le barreau tiré pour éliminer le maximum d'individus et ne garder que le plus important (figure 15).

D - CONDITIONS D'ÉQUILIBRE DES OXYDES DE TITANE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE ($P(O_2)$)

La relation donnant la pression partielle d'oxygène correspondant à l'équilibre



est : $\log P(O_2) = - \frac{\Delta Gr}{RT}$

ΔGr est la variation d'enthalpie de Gibbs de la réaction

$$\Delta Gr = - n \left(\frac{2n+1}{n+1} \right) \Delta Gf(Ti_{n+1} O_{2n+1}) + (n+1) \left(\frac{2n-1}{n} \right) \Delta Gf(Ti_n O_{2n-1})$$

ΔGf est l'enthalpie de Gibbs de formation du composé

$$\Delta Gf = \Delta Hf - T \Delta Sf$$

ΔHf et ΔSf sont pratiquement indépendants de la température et sont tabulés par T.B. Reed (22).

Nous pouvons donc comme nous l'avons fait sur la figure 16 représenter les domaines de stabilité d'un oxyde à l'aide d'un diagramme $\log_{10} P(O_2) = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

A la température de fusion ($> 1800^\circ C$), les oxydes Ti_2O_3 , Ti_3O_5 et Ti_4O_7 sont stables pour des pressions partielles d'oxygène très faibles (10^{-10} à 10^{-17} atm.). Nous avons essayé de remplir ces conditions en utilisant de l'argon contenant 10 à 20 p.p.m. d'impuretés que nous avons purifié par un passage à l'intérieur d'un four contenant du titane chauffé à $800^\circ C$.

E - RÉSULTATS DES ESSAIS DE CROISSANCE

1°) Ti_2O_3

Par refroidissement lent du bain, les cristaux obtenus avaient un volume de 5 à 10 mm^3 , ils étaient dopés avec :

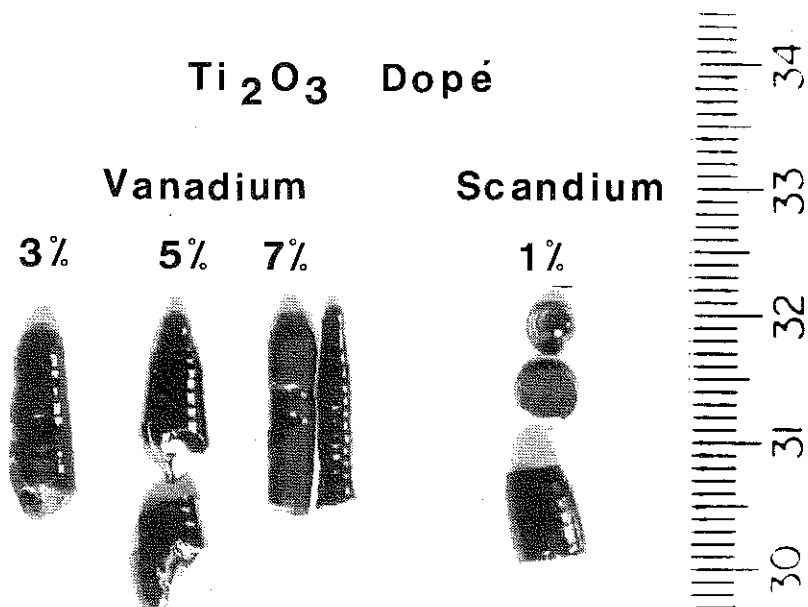


Photo 4

Cristaux de Ti₂O₃ dopés obtenus par tirage Czochralski à l'aide du "tri-arc"



Photo 5

Cristaux de Ti₃O₅ obtenus par tirage Czochralski à l'aide du "tri-arc"

- 3 % de vanadium
- 0.5 %, 5 %, 10 % de chrome
- 80 p.p.m., 300 p.p.m., 3 % de gadolinium.

Par tirage Czochralski, nous avons obtenu avec une vitesse de tirage de quelques centimètres par heure des cristaux plus gros ($100 \text{ à } 300 \text{ mm}^3$) (photo 4) pour les dopages suivants :

- 1 % de scandium
- 1 %, 3 %, 5 %, 7 % de vanadium.

Nous n'avons pu réaliser des monocristaux de formule $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ avec $x = 20 \text{ %}$ et 80 % .

2°) Ti_3O_5

Par tirage Czochralski, suivant les mêmes conditions que précédemment, nous avons cristallisé du Ti_3O_5 non dopé. Le barreau obtenu était strié (photo 5), ceci peut être dû aux macles toujours présentes dans les cristaux de Ti_3O_5 .

3°) Ti_4O_7

Nous n'avons pas pu cristalliser du Ti_4O_7 avec la même méthode et les mêmes conditions que précédemment ; en partant d'une charge de Ti_4O_7 , nous obtenions des cristaux de Ti_3O_5 . De plus comme pour les cristaux de Ti_3O_5 et Ti_2O_3 , le substrat résultant est en général recouvert d'une fine pellicule de TiO ; il semble que nos manipulations soient faites dans un milieu trop réducteur.

Nous avons essayé de remédier à ce problème en diminuant le pouvoir réducteur du creuset (creuset en cuivre au lieu de creuset en carbone), en augmentant la pression partielle d'oxygène et en augmentant la teneur en oxygène de la charge. Nous n'avons jamais obtenus de Ti_4O_7 mais du Ti_3O_5 , du Ti_5O_9 ou les deux à la fois.

Il est donc possible que la fusion de Ti_4O_7 ne soit pas congruente alors que celle de Ti_3O_5 l'est. Ceci est en désaccord avec le diagramme de phase que nous avons à notre disposition ⁽²³⁾ mais selon l'auteur lui-même, ce diagramme est mal défini pour les oxydes de Magnéli avec $n > 3$.

N'ayant pu obtenir de cristaux de Ti_4O_7 par cette méthode, nous avons utilisé pour la croissance de Ti_4O_7 le transport en phase vapeur bien que les dimensions

espérées dans ce cas soient beaucoup plus faibles (photo 2-d).

II - CRISTALLOGÉNÈSE DE Ti_4O_7 , Ti_4O_7 DOPÉ ET V_4O_7 PAR TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

A - MÉTHODES ANTÉRIEURES DE PRÉPARATION DE Ti_4O_7 ET V_4O_7

Antérieurement il a été utilisé pour la croissance de Ti_nO_{2n-1} deux méthodes : l'une est basée sur la stabilité des phases Ti_nO_{2n-1} à haute température dans le système Ti-O en fonction de la pression partielle d'oxygène, l'autre utilise un flux de $Na_2B_4O_7-B_2O_3$ (24,25). La première méthode nécessite de très hautes températures ($\geq 1300^\circ C$) et donne en général la seule phase réduite, la deuxième nécessite une modification des concentrations du mélange tampon au cours du refroidissement si l'on veut cristalliser une seule phase. Lakkis (11) a aussi préparé des cristaux de Ti_4O_7 par transport en phase vapeur en ampoule scellée en ayant comme agent de transport $TeCl_4$ et comme échantillon de départ Ti_3O_5 .

Des cristaux de V_4O_7 ont déjà été préparés par Nagasawa (26,27) par transport en phase vapeur en ampoule scellée avec $TeCl_4$ comme agent de transport.

Ce sont ces deux dernières méthodes qui seront retenues pour la cristallisation de nos cristaux car les températures demandées sont relativement faibles ($1000^\circ C$) et la contamination des cristaux obtenus ne peut provenir que de l'agent de transport.

B - TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

1°) PRINCIPE

L'étude du transport en phase vapeur a été développée par Schäfer (28). Son principe est de trouver un agent de transport qui, mélangé avec le corps à cristalliser, réagit sur lui à une température relativement modérée de façon réversible. Les produits de réaction et l'agent de transport doivent être gazeux à la température de réaction. Il suffit d'avoir un gradient de température tel que dans une partie de l'ampoule la réaction dominante se fait dans le sens de la "dissolution" du produit à cristalliser, les produits gazeux qui en résultent diffusent dans tout le volume et dans l'autre partie de l'ampoule la réaction dominante se fait dans le sens contraire et "libère" le corps à cristalliser.

2°) APPAREILLAGE UTILISE

Nous avons employé un four à résistance de Kantal ayant plusieurs zones de chauffage pour obtenir un gradient de température analogue à celui trouvé par Lakkis pour Ti_4O_7 ⁽¹¹⁾ et à celui reporté dans la figure 17 pour V_4O_7 .

Les ampoules utilisées sont en quartz. Après leur nettoyage ($\frac{1}{3}HNO_3 + \frac{2}{3}HCl$) nous introduisons le mélange réactif (poudre cristalline et agent de transport), établissons le vide ($\approx 10^{-3}$ atm.) et scellons l'ampoule. Pendant toutes ces manipulations, nous devons veiller à ce que la zone de croissance ne soit pas contaminée, afin d'avoir le moins possible de germes de cristallisation. A cet effet, lorsque le produit de départ est le même que le produit d'arrivée, nous pouvons faire, juste avant la manipulation, un "transport inversé" qui consiste à avoir un gradient inversé pour nettoyer la zone de croissance.

C - PRÉPARATION DES POUDRES DE DÉPART ^(*)

1°) Ti_3O_5 ET Ti_4O_7

Nous avons employé le même procédé que Wyss ⁽²⁹⁾ en préparant ces oxydes par réduction sous hydrogène du bioxyde de titane. La poudre de départ est un produit commercial de bonne pureté et l'hydrogène a été purifié à l'aide d'une cellule Pd-Ag.

Les températures requises pour cette réduction sont :

900 - 950°C pour Ti_4O_7

1000 - 1050°C pour Ti_3O_5

Ces températures dépendent de la pureté de l'hydrogène car l'équilibre de la réaction est fonction des pressions partielles de H_2 et H_2O

2°) V_4O_7

Il a été préparé à partir d'un mélange stoechiométrique de V_2O_5 et V_2O_3 ; le V_2O_3 est obtenu par réduction à 800°C sous hydrogène purifié de V_2O_5 commercial. Le mélange V_2O_5 - V_2O_3 est porté à 1000°C sous vide pendant deux jours.

^(*) La préparation de ces poudres a été faite par Mme Capoen du Groupe des Transitions de Phases.

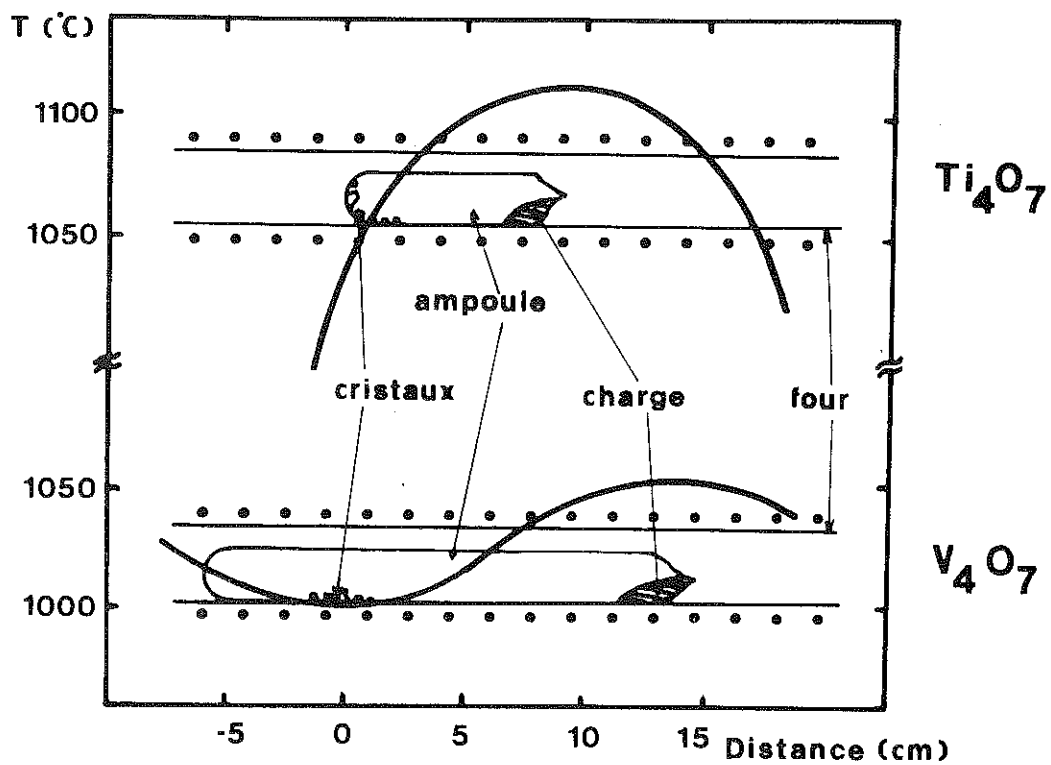


Figure 17

Gradient de température utilisé lors de la croissance des cristaux de Ti_4O_7 ⁽¹¹⁾ et V_4O_7 par transport en phase vapeur

L'identité des produits obtenus a été faite par une analyse aux rayons X

- sur poudre (rapide mais faible sensibilité aux phases étrangères ($\approx 5\%$))
- sur monocristaux

D - PRÉPARATION DE MONOCRISTAUX DE Ti_4O_7 , $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$; $x < 0.03$, V_4O_7

1°) Ti_4O_7 , $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$; $x < 0.03$

La recherche des conditions pour l'obtention de cristaux ayant les dimensions et les qualités requises a été faite au cours de nombreuses expériences par Mr. Since, Mme Ahmed et nous-même.

La méthode suivie est celle utilisée précédemment par Lakkis ⁽¹¹⁾. La poudre de départ est du Ti_3O_5 mélangé avec la concentration voulue de V_4O_7 , l'agent de transport est du $TeCl_4$. Pour les cristaux dopés, nous avons homogénéisé la poudre en la faisant fondre à l'aide du "tri-arc", les petits cristaux de Ti_3O_5 dopés obtenus par un refroidissement lent sont ensuite broyés et utilisés comme poudre de départ dans le transport.

Il y a au cours du transport une oxydation du Ti_3O_5 en Ti_4O_7 : l'agent de transport étant très hygroscopique, il se peut que malgré les précautions prises, nous ayons au cours de la manipulation une présence d'eau qui oxyde une partie du $TeCl_4$ en TeO_2 . Ce dernier composé étant oxydant, son excès peut faciliter l'oxydation du Ti_3O_5 en Ti_4O_7 . L'étude de quelques réactions, possibles au cours de ce transport, a été faite par Mercier et al. ⁽³⁰⁾ pour expliquer le phénomène d'oxydation.

Les meilleurs cristaux ont été obtenus avec une ampoule de quartz de diamètre intérieur 2.5 cm, de longueur 10 cm contenant 1 mg/cm^3 de $TeCl_4$. Le gradient utilisé était celui représenté sur la figure 17.

2°) V_4O_7

Nous avons obtenu ces cristaux en employant la même méthode transport que Nagasawa ^(26,27). Nous avons évité l'oxydation de la poudre de départ au cours du transport en purifiant l'agent de transport : $TeCl_4$ par distillation puis juste avant de sceller l'ampoule par un pompage de la vapeur d'eau contenue dans $TeCl_4$, le mélange contenu dans l'ampoule étant porté à 100°C . Partant d'une poudre de V_4O_7 , nous avons cristallisé du V_4O_7 et pouvions ainsi améliorer la qualité du transport en utilisant un "transport inverse".

Les meilleurs monocristaux ont été obtenus avec une ampoule de quartz de diamètre intérieur 1.8 cm, de longueur 20 cm avec 0.5 mg/cm^3 de TeCl_4 . Le tout a été mis dans un four à trois zones de chauffage ; la zone contenant la poudre de départ était à 1050°C et la zone de cristallisation portée avec une descente lente de 1050 à 1000°C (figure 17).

Il est possible d'obtenir de plus gros cristaux en augmentant la quantité de TeCl_4 mais la contamination en tellure augmente comme l'a montré Mercier et al. dans Ti_4O_7 ⁽³⁰⁾.

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATION PAR MESURES AUX RAYONS X

I - ÉTUDE SUR POUDRES

L'identification des poudres et des cristaux broyés à été faite à partir des spectres obtenus avec une chambre de Guinier utilisant la raie $K\alpha$ du fer. Du silicium ajouté en petite quantité a servi d'étalon.

II - ÉTUDE SUR MONOCRISTAUX

A - CHAMBRE DE PRÉCESSION ET "EXPLORER"

Ces deux chambres nous permettent une orientation rapide des cristaux et, celle-ci faite, d'explorer le réseau réciproque dans les trois directions de l'espace. Nous obtenons une image non déformée du réseau réciproque. A partir d'un cristal orienté une fois pour toute, la chambre de précession peut donner une "photographie" de tous les plans parallèles à une rangée et la chambre "explorer" de tous ces plans en zone et de tous les plans perpendiculaires à cette rangée.

Ces appareils nous ont permis de trouver parmi les cristaux que nous avons des cristaux non maclés pour l'étude au diffractomètre. Nous avons aussi procédé à la résolution du problème des macles usuelles dans les cristaux de Ti_4O_7 .

Le faisceau monochromatique était celui de la raie $K\alpha$ du molybdène filtré au zirconium.

B - DIFFRACTOMÈTRE QUATRE CERCLES AUTOMATIQUE

1°) COLLECTES DE DONNEES

Les collectes des intensités de diffraction pour tous nos cristaux ont été réalisées sur le diffractomètre quatre cercles Philips PW1130 du laboratoire. La mise en température du cristal a été obtenue par un jet d'azote sur le cristal à l'aide d'une soufflette à azote liquide munie d'une résistance chauffante et d'un asservissement de température.

Pour la détermination des paramètres de la maille élémentaire, nous avons mesuré l'angle θ d'une vingtaine de raies distribuées dans tout l'espace réciproque et ayant un angle de Bragg élevé pour avoir une bonne séparation des raies α_1 et α_2 . Chaque raie a été mesurée deux fois, à l'angle de Bragg θ et à l'angle $-\theta$, pour pouvoir minimiser l'erreur due au zéro de l'appareil.

Les collectes des intensités ont été faites par intégration entre des limites $\theta - \Delta\theta$ et $\theta + \Delta\theta$, soit par un balayage du cristal seul (ω scan), soit par un balayage couplé du cristal et du compteur ($\theta/2\theta$ scan). La largeur de balayage $2\Delta\theta$ dépend de l'angle θ ; on la calcule par la formule :

$$2\Delta\theta = A + B \operatorname{tg}\theta$$

les constantes A et B sont déterminées expérimentalement en observant la largeur de quelques raies intenses à différents angles de Bragg. Le fond continu a été mesuré à $\theta - \Delta\theta$ et $\theta + \Delta\theta$. Pour les réflexions intenses (> 17000 c/s), le diffractomètre utilise automatiquement des atténuateurs calibrés pour diminuer le nombre de coups et diminuer ainsi l'erreur due au temps de résolution fini du compteur. Pour vérifier l'orientation du cristal et la stabilité du faisceau, les mesures de trois raies standard ont été faites régulièrement.

2°) TRAITEMENTS DES RESULTATS

a - Corrections des intensités mesurées

Les intensités des raies obtenues en éliminant la contribution du fond continu sont traitées par un programme de correction d'absorption ABSORB écrit dans notre laboratoire par Guitel. Il fait la correction :

$$I_M = I_0 A^* = I_0 \int_V e^{-\mu_e dv}$$

où I_M est l'intensité mesurée
 I_0 est l'intensité corrigée
 μ est le coefficient d'absorption linéaire du cristal
 e est l'épaisseur du cristal (elle sera pour nos mesures constante et égale à $2R$ car nos cristaux étaient taillés sous forme de sphère).

Pour transformer les intensités de chaque raie en facteur de structure nous avons utilisé un programme qui fait les corrections de Lorentz et de polarisation :

$$|F(hkl)|^2 = kI_0/L.p$$

où L est le facteur de Lorentz : $2/\sin 2\theta$
 p est le facteur de polarisation qui, avec l'utilisation d'un monochromateur s'écrit :

$$p = \frac{\cos^2(2\alpha) + \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha)}$$

θ est l'angle de Bragg de la réflexion
 α est l'angle de Bragg du monochromateur et ne dépend que de la longueur d'onde utilisée.

b - Affinements des mailles élémentaires et des structures

Les affinements des paramètres de maille élémentaire ont été faits par moindres carrés à l'aide du programme PARAM contenu dans la programmatisation "X Ray System" (31).

L'affinement des structures a été fait grâce au programme d'affinement LINEX qui est une modification faite par Coppens du programme ORFLS (32). Il utilise la méthode des moindres carrés en minimisant le terme ϵ :

$$\epsilon = \sum_{hkl} w_{hkl} (F_{obs.}(hkl) - k_f \cdot |F_{cal.}(hkl)|)^2$$

w_{hkl} est le poids affecté à chaque observation ($w = \frac{1}{\sigma^2}$)
 σ_{hkl}^2 est l'écart type sur la facteur de structure observé
 k_f est le facteur d'échelle

$F(hkl)$ est le facteur de structure de chaque raie (observée ou calculée).

Après chaque cycle d'affinement, les facteurs de confiance R et ωR sont donnés.

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

$$\omega R(F) = \frac{(\sum w(F_{\text{obs.}} - k_f |F_{\text{cal.}}|)^2)^{1/2}}{(\sum w F_{\text{obs.}}^2)^{1/2}}$$

Les affinements se font dans un premier temps dans une approximation harmonique isotrope des facteurs de température des différents atomes, le facteur de structure de la raie hkl étant donné par :

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

où

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

$$B = 8\pi^2 U_n$$

U_n est le déplacement quadratique moyen isotrope de l'atome n, B est le facteur de température correspondant en $\text{\AA}^2$.

L'affinement est ensuite amélioré en introduisant pour chaque atome les différents déplacements quadratiques moyens anisotropes de température U_{ij} de l'atome n. T_n s'écrit alors sous la forme :

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

Les facteurs de température β_{ij} donnés dans les tableaux de résultats sont reliés aux U_{ij} par la relation :

$$\beta_{ij} = U_{ij} \cdot 2\pi^2 a_i^* a_j^*$$

Une correction de l'extinction secondaire a été faite à l'aide du programme LINEX suivant le formalisme de Becker et Coppens ⁽³³⁾ en utilisant des modèles idéalisés de cristaux ayant une mosaïque isotrope de petits domaines cristallins de distribution lorentzienne. Dans ces modèles, on peut considérer que la contribution principale de l'extinction secondaire est due :

- soit à la distribution de la mosaïque cristalline (type I)

- soit à la taille des cristallites parfaits considérés comme des sphères (type II).

Ces corrections se font au cours de l'affinement en faisant varier les différents facteurs intervenant dans les deux types d'extinction : le paramètre g de la loi de distribution de la mosaïque et le rayon moyen de ces domaines.

Le calcul des distances interatomiques a été fait à l'aide du programme BONDLA de la programmathèque "X Ray System" et le calcul des ellipsoïdes de vibrations thermiques à l'aide du programme DISTHERM écrit pour le laboratoire par Tordjmann.

CHAPITRE 4

ÉTUDE DES MACLES DANS Ti_4O_7

I - INTRODUCTION

Lorsque l'on parle de monocristal, on entend toujours sous ce nom un édifice cristallin homogène périodique pour tous les noeuds de son réseau. Il existe des édifices cristallins plus complexes composés de plusieurs parties homogènes juxtaposées et orientées les unes par rapport aux autres suivant des lois cristallographiques bien déterminées : on les appelle macles. Par contre lorsque les différentes parties homogènes n'ont aucune loi définissant leur orientation respective, nous avons un agrégat cristallin. La grosseur des individus qui forment les macles peut varier de quelques Å jusqu'à la taille du cristal.

L'existence des macles montre que dans certains corps cristallisés, les éléments constitutifs peuvent avoir plusieurs positions relatives d'équilibre. La loi fondamentale régissant ces positions d'équilibre est que le corps ait un réseau, multiple du réseau simple du cristal homogène qui se prolonge rigoureusement (ou presque rigoureusement) dans tout l'ensemble de l'édifice maclé. Ceci montre que pour qu'un édifice cristallin soit stable, il n'est pas nécessaire que tous les points du motif soient répartis périodiquement mais qu'il suffit que cela le soit pour certains points spéciaux du motif (ces points sont toujours distants entre eux d'un petit nombre de fois le paramètre de maille).

Le réseau régissant la macle, composée de parties homogènes diversement orientées, doit avoir, pour que cela soit possible, une maille qui ait plusieurs orientations identiques (ou presque identiques). Cette maille doit être soit la maille élémentaire du cristal homogène, soit une de ses multiples simples. Par contre, les orientations de tout ce qui la remplit (motif, sous-réseau) peuvent être et sont en général différentes.

II - DIFFÉRENTS TYPES DE MACLE

Le réseau période du cristal homogène constituant la macle doit donc répondre à une des quatre conditions suivantes qui régissent les quatre types de macle correspondants, déterminés par Friedel ⁽³⁴⁾.

A - MACLE PAR MÉRÉDRIE

Le réseau du cristal homogène a des éléments de symétrie que la structure n'a pas, la macle tend à restituer au cristal la symétrie de ce réseau. Un axe, un plan sont des éléments de symétrie de la macle lorsque toutes les propriétés d'une des parties homogènes ont leur symétrique par rapport à ces éléments dans l'autre partie homogène. C'est ce type de macle que nous avons dans le quartz avec la macle du Dauphiné et dans la pyrite. La détermination de la structure d'un tel cristal maculé est impossible.

B - MACLE PAR PSEUDO-MÉRÉDRIE

Le réseau du cristal homogène a des éléments de pseudo-symétrie que la structure n'a pas. C'est le type de macle le plus étudié en cristallographie. Le réseau de la macle subit un petit changement d'orientation de part et d'autre de la surface séparatrice des parties homogènes, il existe donc une certaine tolérance dans les conditions de prolongation du réseau. L'obligité de la macle est l'angle formé par le plan de macle (plan de pseudo-symétrie du réseau et plan de symétrie de la macle) avec la rangée qui lui est quasi normale. La surface de séparation de deux individus homogènes maculés de cette façon est un plan parallèle au plan de macle.

Nous obtenons souvent cette macle lorsqu'une structure dérive d'une structure de symétrie plus haute par une légère déformation structurale ; c'est le cas des transitions accompagnées d'un abaissement de symétrie comme pour V_2O_5 .

C - MACLE PAR MÉRÉDRIE RÉTICULAIRE

Un réseau multiple et non plus le réseau simple a rigoureusement une symétrie supérieure à celle du réseau du cristal. Ce type de macle se produit souvent dans un cristal cubique où les axes ternaires deviennent axes sénaires et jouent le rôle d'axes de macle.

D - MACLE PAR PSEUDO-MÉRIÉDRIE RÉTICULAIRE

Il existe un réseau multiple dans le cristal homogène ayant une pseudo-symétrie d'ordre supérieure à la symétrie du réseau simple. Si comme dans l'exemple représenté sur la figure 18 nous avons dans le réseau du cristal homogène un plan réticulaire P assez dense qui soit presque normal à une rangée R assez dense, la maille ABCD construite avec ce plan et cette rangée a le plan P et la rangée R comme plan et axe binaire de pseudo-symétrie. Quant la maille ABCD est un assez petit multiple de la maille élémentaire, nous pouvons obtenir deux macles : l'une a un plan de macle P, l'autre a un axe binaire de macle R.

Le réseau cristallin de Ti_4O_7 permet l'existence de ces macles par pseudo-mériédrie réticulaire ⁽³⁵⁾.

III - MACLES DANS LES CRISTAUX DE Ti_4O_7

A - PRÉVISIONS THEORIQUES

Nous raisonnerons maintenant dans le réseau réciproque.

Le réseau cristallin triclinique de Ti_4O_7 est compatible avec l'existence de deux sous-réseaux pseudo-orthorhombiques que l'on obtient à l'aide des deux matrices de transformations :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{sous-réseau 1}}^* = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{2} & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & 0 & 2 \\ \bar{2} & 2 & \bar{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{triclinique}}^*$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{sous-réseau 2}}^* = \begin{pmatrix} 1 & \bar{1} & \bar{1} \\ \bar{2} & \bar{2} & \bar{2} \\ \bar{2} & \bar{1} & 4 \\ \bar{2} & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{triclinique}}^*$$

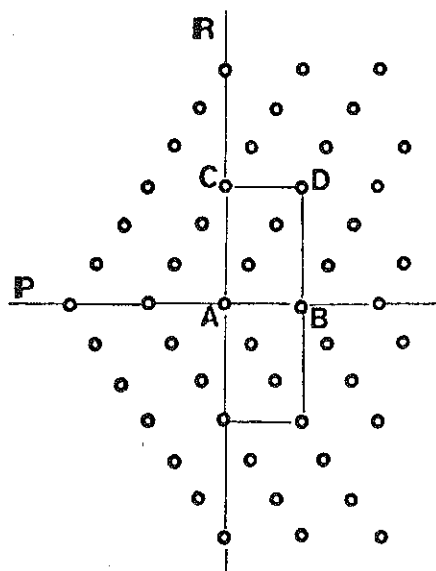
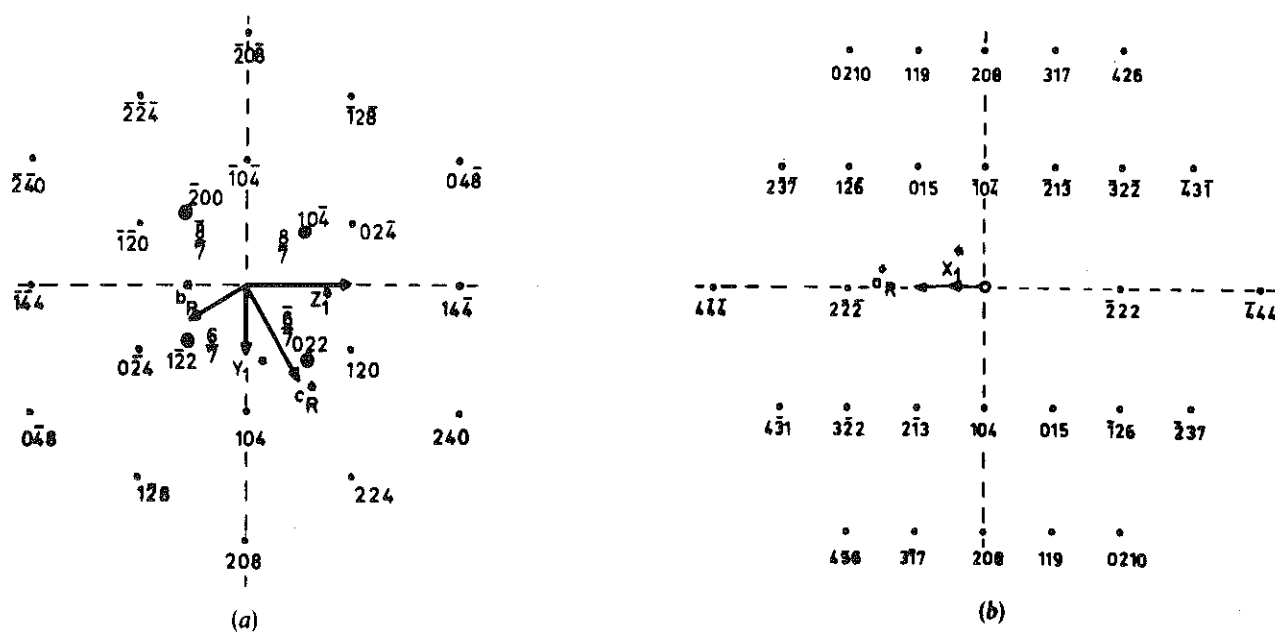


Figure 18

Exemple schématique de macle par pseudo-méridrie réticulaire ;
P et R représentent les plan ou axe de macle possibles (Friedel ⁽³⁴⁾)



Figures 19 a et b

Représentation schématique des plans du réseau réciproque ($4\bar{2}\bar{1}$) (a) et ($45\bar{1}$) (b) ; seul un individu y est représenté, les axes réciproques pseudo-binaires du sous-réseau 1 sont représentés par des droites en pointillés.

Les noeuds représentés par de gros points (a) se correspondent par l'action de ces axes de pseudo-symétrie, leur hauteur est donnée en fraction du paramètre a_p pseudo-rutile.

Les angles entre les rangées réciproques formant les axes de ces deux sous-réseaux sont proches de 90° :

$$\begin{aligned} [1 \bar{1} \bar{1}] * [1 0 4] &= 89,9^\circ \\ [1 \bar{1} \bar{1}] * [1 4 \bar{4}] &= 93,1^\circ \\ [1 0 4] * [1 4 \bar{4}] &= 91,5^\circ \end{aligned} \quad \text{sous-réseau 1}$$

$$\begin{aligned} [1 \bar{1} \bar{1}] * [\bar{1} 2 \bar{8}] &= 91,7^\circ \\ [1 \bar{1} \bar{1}] * [1 2 0] &= 92,6^\circ \\ [\bar{1} 2 \bar{8}] * [1 2 0] &= 87,3^\circ \end{aligned} \quad \text{sous-réseau 2}$$

Ceci prouve que l'on peut s'attendre à obtenir des macles contrôlées par les deux pseudo-symétries orthorhombiques. Or il existe une relation simple entre ces deux sous-réseaux et le réseau pseudo-rutile de Ti_4O_7 . Les matrices de passage étant :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{sous-réseau 1}}^* = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{pseudo-rutile}}^*$$

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{sous-réseau 2}}^* = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{\text{pseudo-rutile}}^*$$

Les figures 19 a et b montrent la première de ces relations : il s'agit d'une simple rotation autour de a_R^* pseudo-rutile. La structure pseudo-rutile est donc responsable des macles trouvées dans Ti_4O_7 et nous avons affaire à des macles par pseudo-mériédrie réticulaire. Les éléments de symétrie des macles prévus seront donc $2/m \ 2/m \ 2/m$ du fait des trois rangées pseudo-normales et du centre de symétrie du réseau du cristal homogène.

Pour chaque sous-réseau nous pouvons obtenir deux macles différentes : une a comme axes binaires de macle les trois rangées pseudo-normales citées auparavant, l'autre a comme plan de macle les trois plans contenant deux de ces rangées.

Si le cristal est maculé par le jeu des trois axes binaires réciproques du

Photo 6

Film de précession représentant la
couche 0 d'un plan réciproque $(4\bar{2}\bar{1})^*$
obtenu pour un cristal de Ti_4O_7 maclé
contenant deux individus

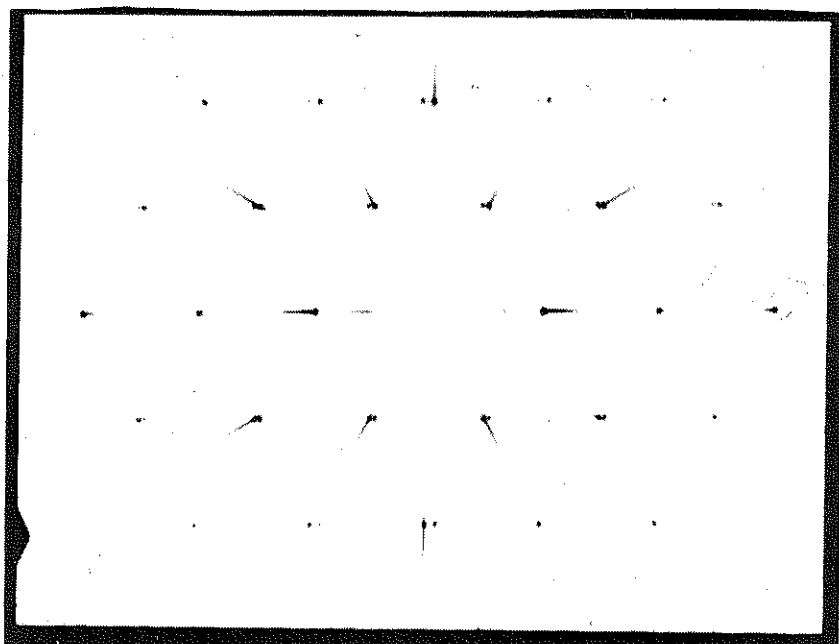


Tableau 2

Positions angulaires et intensités déterminées par un diffractomètre automatique
des réflexions $\bar{2}00$, $02\bar{2}$, $1\bar{2}\bar{2}$ et $10\bar{4}$ provenant des quatre individus
d'un cristal maclé de $\text{Ti}_4\text{O}_7 + \text{V}^{(*)}$

	θ	χ	ϕ	I	V%
$2\ 0\ 0$ (I)	7.80	- 14.75	284.59	32091	63.6
$0\ 2\ \bar{2}$ (II)	7.31	- 15.43	289.74	8761	25.0
$1\ \bar{2}\ \bar{2}$ (III)	6.77	- 9.70	287.22	3325	7.0
$1\ 0\ \bar{4}$ (IV)	7.26	- 9.09	281.90	3291	4.9
$0\ 2\ \bar{2}$ (I)	7.31	- 12.25	357.30	21806	62.2
$2\ 0\ 0$ (II)	7.80	- 11.29	2.33	12184	24.1
$\bar{1}\ 0\ 4$ (III)	7.26	- 5.44	4.53	4558	6.8
$\bar{1}\ 2\ \bar{2}$ (IV)	6.77	- 6.26	359.31	2638	5.5
$\bar{1}\ 0\ 4$ (I)	7.26	- 43.16	72.15	42335	63.2
$1\ \bar{2}\ \bar{2}$ (II)	6.77	- 47.74	75.42	12437	26.0
$0\ 2\ \bar{2}$ (III)	7.31	- 52.67	69.57	2488	7.1
$\bar{2}\ 0\ 0$ (IV)	7.78	- 48.03	66.86	2709	5.4
$1\ \bar{2}\ \bar{2}$ (I)	6.77	- 52.95	207.77	29338	61.5
$\bar{1}\ 0\ 4$ (II)	7.26	- 48.34	211.69	16815	25.1
$2\ 0\ 0$ (III)	7.78	- 53.51	217.14	3491	6.9
$0\ \bar{2}\ \bar{2}$ (IV)	7.29	- 58.11	213.89	1981	5.7

(*) $V\%$ représente l'importance relative en volume des quatre individus de la macle
calculée à partir de l'intensité des raies correspondantes

sous-réseau 1, dans le réseau direct triclinique, les trois plans de macle sont parallèles aux plans $(1\bar{1}\bar{1})$, (104) et $(14\bar{4})$. Les indices de ces trois plans dans la maille pseudo-rutile sont respectivement : (100) , (011) et $(0\bar{3}1)$.

Lorsque le cristal est maculé par le jeu des trois axes binaires réciproques du sous-réseau 2, les trois plans de macles dans le réseau direct triclinique sont parallèles au plan $(1\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{2}8)$ et (120) d'indices (100) , (031) et $(0\bar{1}1)$ dans la maille pseudo-rutile.

L'introduction de trois plans de symétrie dans le cristal homogène centrosymétrique, conduit à un cristal maculé pouvant avoir quatre individus homogènes. Dans chacun des cas possibles, les quatre individus se déduisent l'un de l'autre par la pseudo-symétrie orthorhombique du sous-réseau correspondant.

B - MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

L'analyse de monocristaux de Ti_4O_7 à la chambre de précession avec la radiation K_α du molybdène a montré que presque tous les cristaux obtenus étaient maculés et que les taches de diffraction n'étaient pas simples. Nous donnons un exemple du cliché de diffraction du plan réciproque $(4\bar{2}\bar{1})^*$ obtenu avec un cristal maculé (photo 6). Nous avons aussi reporté schématiquement les deux plans réciproques $(4\bar{2}\bar{1})^*$ et $(45\bar{1})^*$ contenant les trois principaux axes des sous-réseaux 1 et 2 contrôlant les macles (figures 19 a et b). Nous y avons montré les taches de diffraction d'un seul individu et représenté les axes réciproques pseudo-binaires du sous-réseau 1 par des droites en pointillés. Le plan $(4\bar{2}\bar{1})^*$ contient les axes réciproques b_R^* , c_R^* pseudo-rutile et Y_1^* , Z_1^* du sous-réseau 1, le plan $(45\bar{1})^*$ contient l'axe réciproque a_R^* pseudo-rutile qui coïncide avec l'axe réciproque X_1^* du sous-réseau 1. La plupart des cristaux obtenus, maculés suivant une symétrie pseudo-orthorhombique d'un des deux sous-réseaux sont formés de quatre individus ; sur les clichés de précession, aussi, tous les noeuds n'appartenant pas à un élément de pseudo-symétrie se divisent en quatre taches. Un exemple de quatre noeuds reliés par les trois axes réciproques pseudo-binaires est représenté sur la figure 19 a par de gros cercles noirs. Ces quatre réflexions : 022 , $1\bar{2}2$, 200 et $10\bar{4}$ qui se correspondent dans le sous-réseau 1 ont leur hauteur exprimée en fraction du paramètre pseudo-rutile a_R^* .

Les mesures de positions et d'intensités de ces quatre réflexions ont été faites au diffractomètre automatique pour un cristal de Ti_4O_7 maculé suivant le sous-réseau 1. Les résultats, reportés dans le tableau 2, montrent que chacune des raies 200 , 022 , $10\bar{4}$, et $1\bar{2}2$ est composée de quatre pics d'intensités différentes. A partir de la valeur des intensités des raies correspondant à chaque individu, nous pouvons

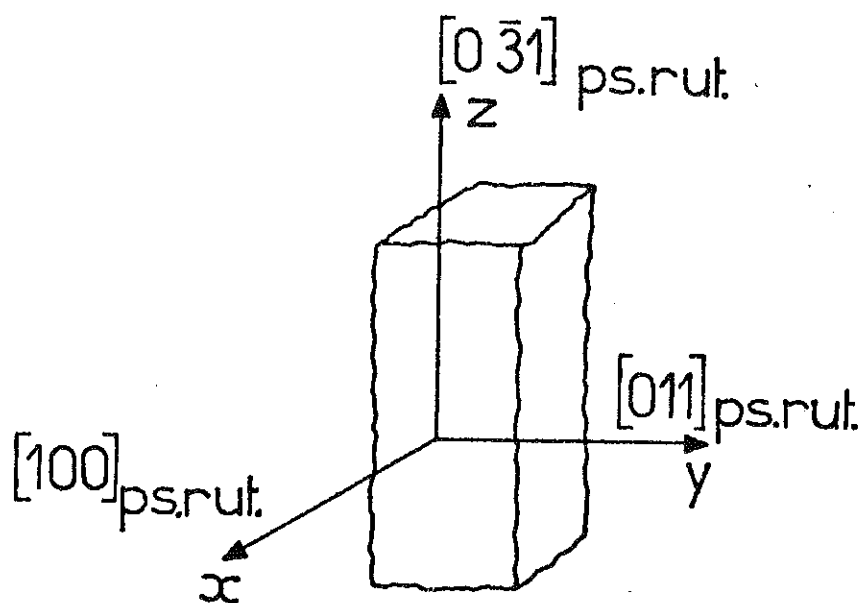


Figure 20

Orientation des aiguilles de Ti_4O_7 maclées suivant le sous-réseau 1 par rapport à la maille pseudo-rutile

calculer l'importance relative en volume des individus composant le cristal maclé. Le cristal étudié comportait quatre individus occupant respectivement $(62.6 \pm 1.0) \%$, $(25.1 \pm 0.8) \%$, $(7.0 \pm 0.1) \%$ et $(5.4 \pm 0.3) \%$ de son volume. Les raies équivalentes par l'action de la macle étaient bien séparées ; elles peuvent donc être utilisées pour l'affinement de la structure d'un tel cristal.

De façon générale, les cristaux de Ti_4O_7 maclés prennent la forme d'aiguilles ayant trois faces parallèles aux plans (100) , (011) et $(0\bar{3}1)$ ou (100) , (031) et $(0\bar{1}1)$ du réseau pseudo-rutile (figure 20). Le réseau pseudo-rutile est donc aussi responsable de la morphologie des cristaux maclés.

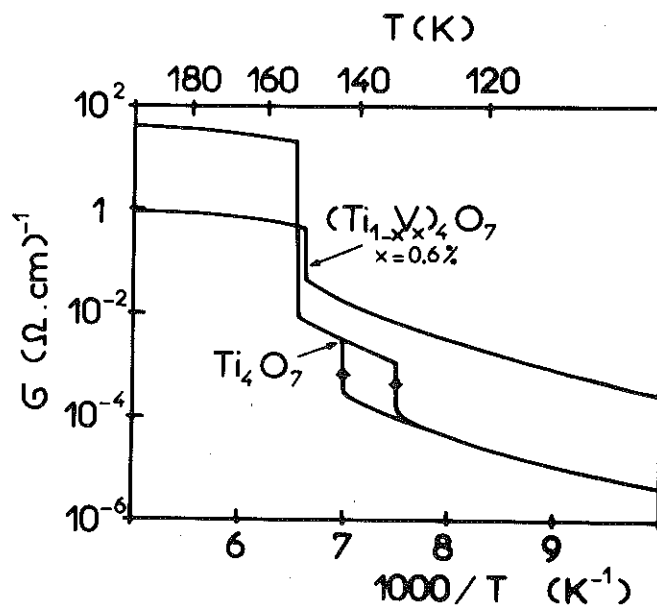


Figure 21

Conductibilité électrique de Ti_4O_7 et $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ en fonction de l'inverse de la température

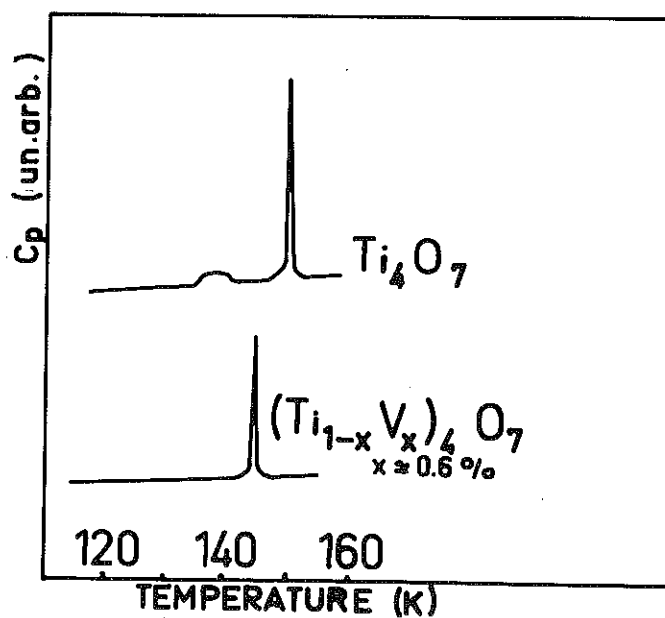


Figure 22

Chaleur spécifique d'un échantillon de Ti_4O_7 (4.9 mg) et de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ (3.8 mg) en fonction de la température

CHAPITRE 5

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE Ti_4O_7 DOPÉ AU VANADIUM

I - INTRODUCTION

Les modèles théoriques pour les transitions isolant-métal dans les oxydes de métaux de transition supposent la formation de paires métal-métal. Dans la phase intermédiaire de Ti_4O_7 , nous avons vu (§ 1-II-A) que les chaînes de paires sont désordonnées à l'intérieur de chaque bloc rutile : les mesures aux rayons X ne voient ni une localisation de charge, ni une variation des distances Ti-Ti. Dans la phase basse température de V_4O_7 , les rayons X ne visualisent qu'une localisation de charge et nous avons vu au § 1-II-B qu'il pourrait se passer le même phénomène que celui suggéré pour la phase basse température de V_5O_9 . Cette différence de comportement entre les oxydes de vanadium et de titane peut être attribuée à l'existence d'un électron 3d supplémentaire dans les composés du vanadium. L'étude de Ti_4O_7 dans lequel une partie du titane est substituée par du vanadium, changeant ainsi la proportion d'électrons 3d sur les sites cationiques, peut être un des moyens de comprendre les phénomènes de désordre des paires métal-métal.

Les premières mesures de résistivité et de chaleur spécifique faites sur un cristal de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ par Lakkis ⁽¹¹⁾ ont montré qu'une seule transition isolant-métal subsiste entre 4°K et la température ambiante. Au passage de cette transition, située vers 147°K, la conductibilité augmente d'un facteur 15. Cette variation est inférieure à celle trouvée dans Ti_4O_7 pur (figure 21) ⁽³⁶⁾. Les mesures de chaleur spécifique montrent également un seul pic correspondant à une transition à 147°K alors que les mesures faites sur Ti_4O_7 pur comportent deux pics de transition (figure 22).

Figure 23

Paramètres et volume de la maille de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ en fonction de la température

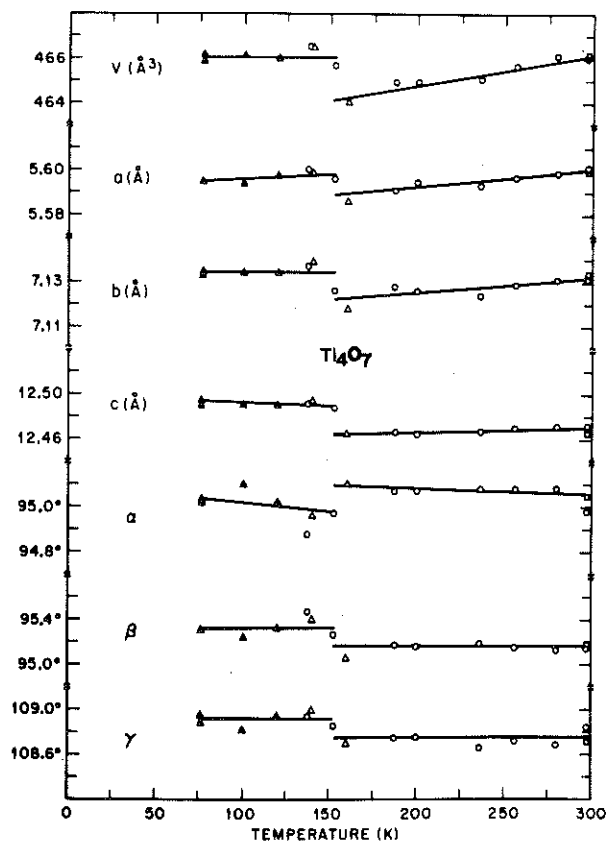
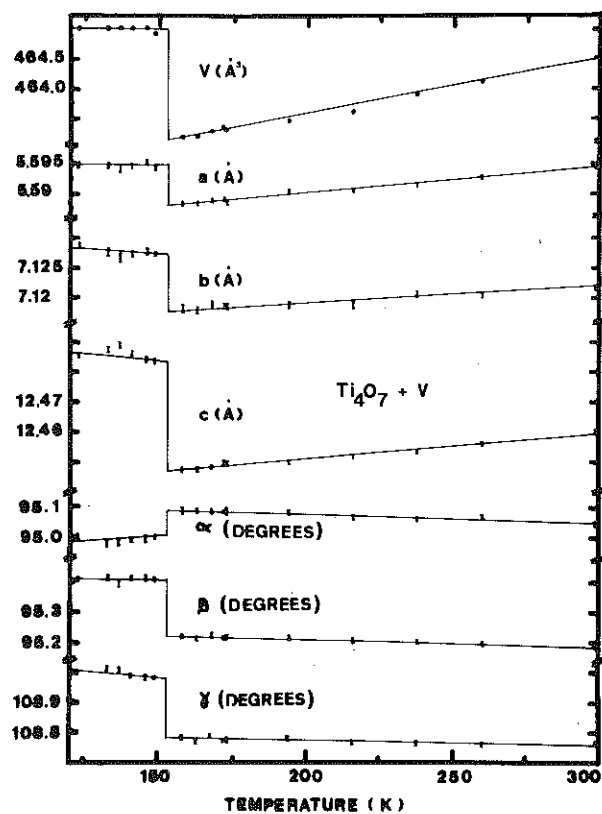


Figure 24

Paramètres et volume de la maille de Ti_4O_7 pur en fonction de la température
(Marezio et al. ⁽¹²⁾)

II - EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

Nous avons étudié deux compositions $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ (*) et $(\text{Ti}_{0.9975}\text{V}_{0.0025})_4\text{O}_7$; la proportion de vanadium contenue dans ces cristaux a été déterminée par analyse d'absorption atomique avec une précision de 10 % environ. Les films de précession ont montré que les composés dopés sont isostructuraux de Ti_4O_7 pur à température ambiante et sont tous maclés suivant les mêmes lois que celles définies au chapitre 4. Les mesures cristallographiques ont été faites soit en sélectionnant les réflexions de diffraction d'un seul individu de la macle, soit en utilisant un échantillon non maclé obtenu par abrasion de cristaux maclés.

Un cristal maclé de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$, taillé en forme d'une ellipsoïde de dimensions $R = 0.09 - 0.065$ mm a été monté sur le diffractomètre du laboratoire. Les mesures faites sur ce cristal ont été obtenues à partir du plus gros des individus de la macle (≈ 63 % du volume total). Pour déterminer la variation des paramètres cristallins, nous avons mesuré l'angle de Bragg des 19 réflexions reportées dans le tableau 3 en fonction de la température.

Les paramètres obtenus par l'affinement de ces mesures sont reportés dans la figure 23. Nous avons trouvé des valeurs de paramètres analogues à partir d'une sphère non maclée de $(\text{Ti}_{0.9975}\text{V}_{0.0025})_4\text{O}_7$. Une grande similitude existe entre ces résultats et les résultats trouvés par Marezio et al. ⁽¹²⁾ sur un cristal de Ti_4O_7 pur (figure 24).

Les mesures d'intensité de réflexions dont l'intensité varie beaucoup au cours de la transition ont été faites en fonction de la température. Nous reportons sur la figure 25 les valeurs trouvées pour la réflexion $\bar{1}33$ dans un cristal de Ti_4O_7 pur ⁽³⁷⁾ et dans $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$. On voit que lorsque l'on dope Ti_4O_7 avec du vanadium, une des discontinuités disparaît. La variation de l'intensité lors de la transition indique que la phase supprimée est la phase ordonnée trouvée pour Ti_4O_7 pur à $T < 130$ K : en effet lors de la descente en température, l'intensité augmente à 150°K dans les deux composés puis ne redescend que pour Ti_4O_7 pur. Un comportement analogue de l'intensité est obtenu aux basses températures pour les réflexions $\bar{3}31$ et 231 . La phase intermédiaire (stable dans Ti_4O_7 pur pour $130^\circ\text{K} < T < 150^\circ\text{K}$) existe toujours à 110°K , limite de notre appareillage. Les mesures de résistivité faites par Lakkis ⁽¹¹⁾ sur un cristal de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ indiquent que cette phase intermédiaire existe toujours à 4°K .

(*) Les mesures sur ce composé ont été faites en collaboration avec J.P. Joly.

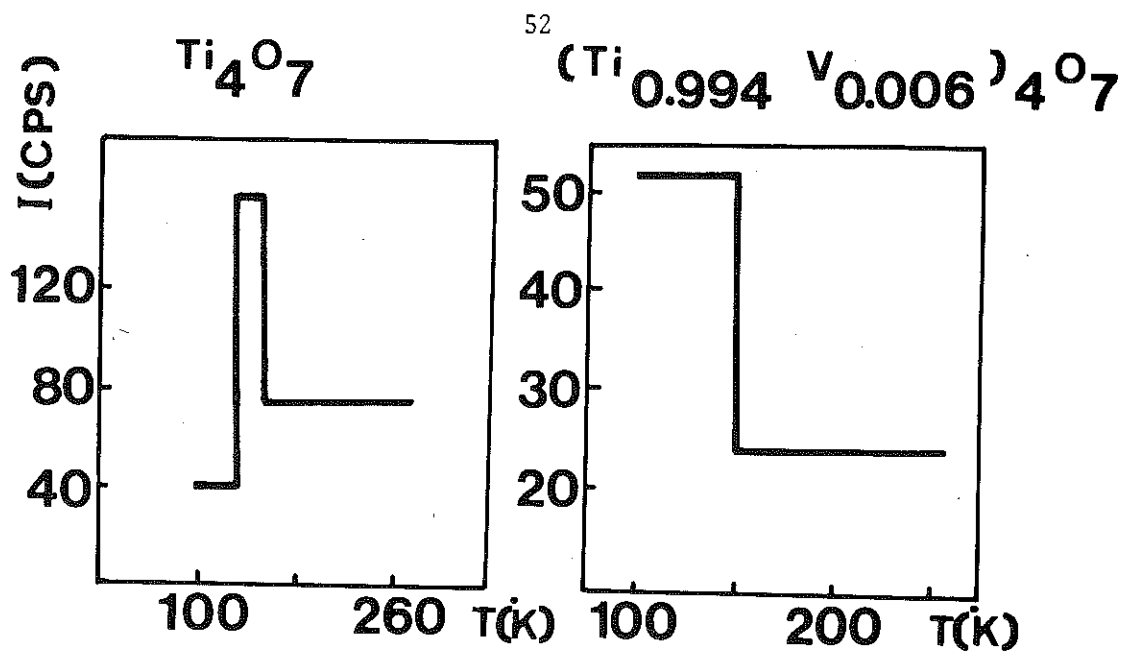


Figure 25

Intensité relative de la réflexion 133 dans les différentes phases de Ti_4O_7 et $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ en fonction de la température

Tableau 3

Comparaison entre les 2 θ mesurés et les 2 θ calculés après l'affinement des paramètres de maille de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ à température ambiante

h	k	l	2 θ observée	2 θ calculée	différence
2	-12	4	74.300	74.295	0.005
0	0	-22	78.635	78.635	0.000
-3	6	-18	72.970	72.971	-0.001
3	-10	-10	73.360	73.350	0.010
-8	6	-8	71.895	71.902	-0.007
6	-10	-6	71.000	70.998	0.002
-4	-8	-6	77.115	77.113	0.002
-6	-6	-4	76.670	76.671	-0.001
-9	8	-2	76.535	76.531	0.004
-9	0	0	74.790	74.793	-0.003
3	-12	2	73.380	73.389	-0.009
-5	2	20	78.375	78.386	-0.011
-1	-2	22	77.835	77.829	0.006
-9	0	8	76.905	76.905	0.000
7	2	10	77.585	77.574	0.011
0	8	12	70.800	70.803	-0.003
6	-2	14	71.300	71.302	-0.002
-6	-2	18	79.165	79.161	0.004
3	8	10	79.125	79.134	-0.009

$$a = 5.5948 \pm 0.0003$$

$$b = 7.1219 \pm 0.0003$$

$$c = 12.4602 \pm 0.0005$$

$$\alpha = 95.046 \pm 0.006$$

$$\beta = 95.187 \pm 0.004$$

$$\gamma = 108.766 \pm 0.005$$

Des mesures récentes de chaleur spécifique (S. Amhed ⁽³⁸⁾) montrent que si le dopage en vanadium est inférieur à 0.5 % ($x < 0.005$), les deux transitions isolant-métal subsistent mais les températures correspondantes sont déplacées vers les basses températures. Nous avons observé ce phénomène sur un cristal de $(\text{Ti}_{0.9975}\text{V}_{0.0025})_4\text{O}_7$ lors de la mesure de l'intensité de la raie de diffraction $\bar{1}33$. De plus dans ce cas les passages aller-retour de la première transition ($\approx 150^\circ\text{K}$) sont instantanés alors que les passages aller-retour de la deuxième transition ($T \leq 110^\circ\text{K}$) ont un temps de relaxation de quelques minutes.

III - DISCUSSION

Dans Ti_4O_7 pur, l'ordre de la phase basse température est obtenu par une minimisation des forces coulombiennes de répulsion entre les différentes chaînes. Un tel ordre stable n'a été observé que dans ce composé où nous avons rigoureusement un électron 3d pour deux sites cationiques. Dans Ti_4O_7 dopé, la présence de l'électron d supplémentaire du vanadium doit entraîner la formation de paires $\text{Ti}^{3+} - \text{V}^{4+}$ le long des chaînes 4-2-2-4 (normalement occupées par des cations Ti^{4+} non appariés).

Toutefois, il n'est pas évident que la nature des phases désordonnées de Ti_4O_7 et Ti_4O_7 dopé soit exactement la même. Dans Ti_4O_7 , ce désordre est dynamique ⁽¹⁴⁾ et l'on peut supposer que un dopage en vanadium diminue la mobilité des paires. Cette mobilité devrait être fonction de la température et de la concentration en vanadium : à basse température, les paires doivent être "gelées" au hasard sur les chaînes 4-2-2-4 et 3-1-1-3.

Ceci peut s'observer par diffraction aux rayons X notamment par l'analyse des facteurs de Debye et Waller trouvés à partir des résultats de telles mesures. La précision relative obtenue sur la valeur de ces facteurs est assez faible, mais elle a quand même permis de montrer que la phase intermédiaire de Ti_4O_7 était désordonnée ⁽⁶⁾. Malheureusement, l'appareillage de rayons X dont nous disposons actuellement ne nous permet pas d'atteindre des températures inférieures à 110°K .

Tableau 4

Comparaison entre les 2θ mesurés et les 2θ calculés après l'affinement des paramètres de maille de V_4O_7 à température ambiante

h k l	2θ observée	2θ calculée	différence
1 4 -12	36.730	36.745	-0.015
7 -4 0	42.100	42.099	0.001
3 6 0	40.570	40.556	0.014
3 -8 0	37.800	37.795	0.005
2 6 2	37.305	37.320	-0.015
-5 6 -4	36.965	36.980	-0.015
5 -6 -4	36.815	36.827	-0.012
5 2 -6	37.480	37.465	0.015
5 0 6	37.285	37.289	-0.004
1 6 6	38.325	38.332	-0.007
3 2 8	34.685	34.692	-0.007
-6 2 8	40.005	40.008	-0.003
5 -4 -8	36.950	36.950	0.000
3 -6 10	39.025	39.009	0.016
4 -4 10	38.200	38.192	0.008
4 2 -10	37.340	37.347	-0.007
5 0 -10	38.900	38.904	-0.004
1 4 10	37.775	37.765	0.012
3 0 12	39.595	39.592	0.003
-4 4 12	41.325	41.299	0.026
2 0 -14	38.260	38.259	0.001
-1 2 14	39.465	39.483	-0.018

$$a = 5.509 \pm 0.001$$

$$b = 7.008 \pm 0.002$$

$$c = 12.256 \pm 0.002$$

$$\alpha = 95.10 \pm 0.02$$

$$\beta = 95.17 \pm 0.01$$

$$\gamma = 109.25 \pm 0.02$$

Tableau 5

Paramètres et volume de la maille utilisée pour l'affinement de la structure de V_4O_7 à 298°K et 120°K

	298°K	120°K
a	5.509(1) Å	5.503(1) Å
b	7.008(2) Å	6.997(2) Å
c	12.256(2) Å	12.256(2) Å
α	95.10(2)°	94.86(2)°
β	95.17(1)°	95.17(1)°
γ	109.25(2)°	109.39(1)°
V	441.33 Å ³	440.12 Å ³

CHAPITRE 6

ASPECTS STRUCTURAUX DE LA TRANSITION ISOLANT-MÉTAL DANS V_4O_7

I - INTRODUCTION

Le mécanisme de la transition isolant-métal dans V_4O_7 est mal connu. Les mesures de résistivité électrique et de susceptibilité magnétique montrent une transition à 250°K qui ne se termine (saturation) qu'à 140°K (§1-II-B). Des mesures d'intensité aux rayons X ont été faites par Marezio et al. ⁽⁷⁾ à 200°K. Elles ne mettent pas en évidence des variations de distances V-V suffisantes pour en déduire une formation ordonnée de paires V-V, contrairement à ce que l'on observe dans Ti_4O_7 . Ce résultat pourrait tenir à la température trop élevée des mesures : à 200°K, la transition n'est pas achevée. Pour lever cette incertitude, et mieux connaître la phase semi-conductrice de V_4O_7 , nous avons fait l'étude de V_4O_7 à 120°K et repris l'étude de V_4O_7 à l'ambiante.

II - CONDITIONS DE MESURES ET DE CALCULS - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le cristal de V_4O_7 étudié était non maclé et taillé sous la forme d'une sphère de rayon 0.0054 cm. Les intensités ont été mesurées avec le diffractomètre automatique du laboratoire en utilisant la radiation K_α de l'argent. Pour la détermination des paramètres de maille, nous avons mesuré en fonction de la température les angles θ des 22 raies données dans le tableau 4. Les affinements de maille ont été réalisés par moindres carrés à l'aide du programme PARAM ⁽³¹⁾. Les paramètres trouvés sont reportés sur la figure 26 et sont comparés avec de précédentes mesures ⁽⁷⁾. Aux incertitudes près, aucune variation de volume n'est perceptible à la transition et seule la valeur du paramètre α a une variation assez nette. Les valeurs des paramètres de maille à 298°K et 120°K, utilisées pour l'affinement des structures et le calcul des distances interatomiques, sont reportées dans le tableau 5.

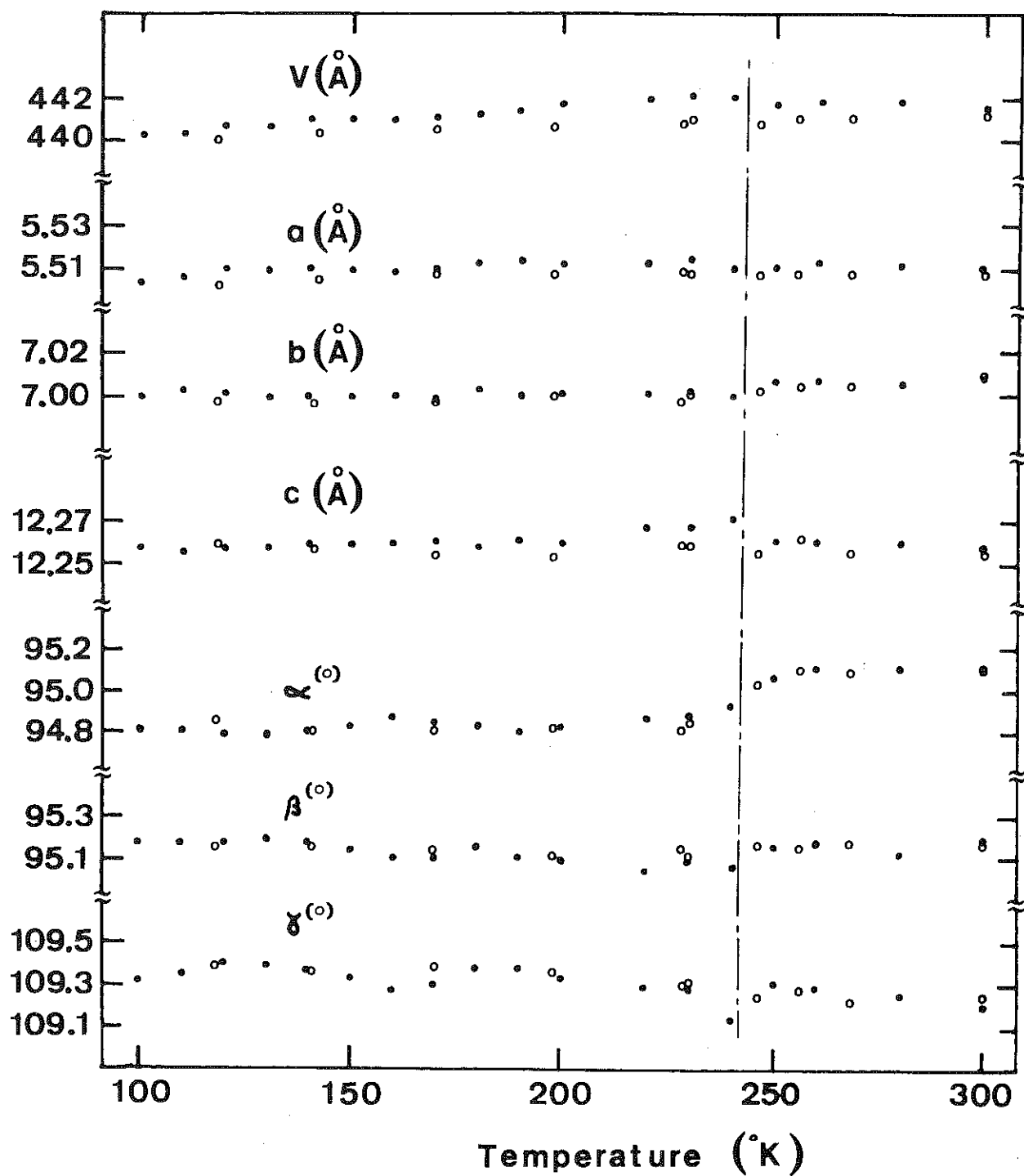


Figure 26

Paramètres et volume de la maille de V_4O_7 en fonction de la température ;
 les points noirs représentent les résultats des mesures de Marezio et al. (7)
 les cercles correspondent aux valeurs que nous avons trouvées pour un monocristal

Pour l'affinement de la structure, les intensités ont été mesurées par intégration en utilisant à température ambiante un balayage du cristal " ω -scan" et à 120°K un balayage couplé du cristal et du compteur " $\theta/2\theta$ scan". Le domaine d'intégration était de $\pm \Delta\theta$ de chaque côté du maximum :

$$2\Delta\theta = A + B \operatorname{tg}\theta$$

$$\text{à } 298^\circ\text{K} \quad A = 1.20 \quad B = 0.15$$

$$\text{à } 120^\circ\text{K} \quad A = 1.60 \quad B = 0.15$$

Le fond continu a été mesuré au-delà de ce domaine d'intégration. Aux deux températures, nous avons mesuré les raies dans toute la sphère avec un angle $5^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$: soit respectivement 2461 et 3534 raies à 298°K et 120°K. Après l'élimination de quelques raies trop faibles par rapport au fond continu et le calcul des moyennes des raies équivalentes, nous avons utilisé pour l'affinement 1245 et 1668 raies indépendantes. Pour vérifier l'orientation de l'échantillon et la stabilité du faisceau, nous avons mesuré toutes les deux heures les trois raies standard : (062), ($\bar{3}$ 010) et (5 $\bar{6}$ 4). Les intensités des raies (251) et (284), très sensibles à la variation de température et à la transition isolant-métal ont été utilisées comme indicateur de température et de passage de la transition.

Comme nous l'avons indiqué au § 3-II-B, les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption ($\mu_R = 0.227$) ont été faites lors de la conversion des intensités en facteurs de structure. Nous avons réalisé l'affinement à l'aide du programme LINEX⁽³²⁾ en se plaçant dans le groupe d'espace $A\bar{1}$ (§ 1-I-C). Nous avons utilisé les facteurs de forme donnés pour les atomes neutres par P.A. Doyle et al.⁽³⁹⁾ et les valeurs $f'_V = 0.194$ et $f''_V = 0.338$ données par D.T. Cromer et al.⁽⁴⁰⁾ pour l'atome de vanadium avec la radiation K_α de l'argent.

A température ambiante, pour les premiers cycles d'affinements, nous avons fait varier le facteur d'échelle, les 33 paramètres de positions et les 11 facteurs de température isotropes. Le facteur de confiance et le facteur de confiance pondéré étaient respectivement $R = 0.052$ et $R_w = 0.055$. Lors de l'introduction des facteurs anisotropes de température, ces valeurs ont diminué et sont devenues $R = 0.037$ et $R_w = 0.039$. En comparant les raies calculées et observées, nous avons trouvé que les raies fortes calculées étaient toujours supérieures aux raies observées correspondantes ; nous avons donc un effet important d'extinction secondaire. Sa correction a été effectuée en utilisant une distribution lorentzienne isotrope de la mosaïque du cristal ; les nouveaux facteurs de confiance étaient $R = 0.023$ et $R_w = 0.019$.

L'affinement des données à basse température (120°K) a été réalisé directe-

Tableau 6

Paramètres de positions atomiques dans V_4O_7 à 298°K et 120°K

		298°K	120°K			298°K	120°K
V(1)	x	.2146(3)	.2022(2)	O(3)	x	.8549(6)	.8574(6)
	y	.1468(3)	.1404(1)		y	.4932(4)	.4935(5)
	z	.0629(1)	.06216(7)		z	.0836(2)	.0861(3)
V(2)	x	.2230(4)	.2362(2)	O(4)	x	.3271(5)	.3312(6)
	y	.6550(3)	.6540(1)		y	.4367(4)	.4349(5)
	z	.0671(2)	.06961(8)		z	.1373(2)	.1373(3)
V(3)	x	.6822(2)	.6859(2)	O(5)	x	.5257(5)	.5244(6)
	y	.4403(2)	.4406(1)		y	.1433(4)	.1453(5)
	z	.1996(1)	.19785(7)		z	.1642(2)	.1641(3)
V(4)	x	.6874(2)	.6797(2)	O(6)	x	.0309(6)	.0415(6)
	y	.9419(2)	.9401(1)		y	.0641(4)	.0663(5)
	z	.2018(1)	.19961(8)		z	.1982(2)	.1944(3)
O(1)	x	.1005(5)	.1072(6)	O(7)	x	.2955(5)	.2956(6)
	y	.8576(4)	.8538(5)		y	.7922(4)	.7931(5)
	z	.0150(2)	.0136(3)		z	.2243(2)	.2244(3)
O(2)	x	.5864(6)	.5929(6)				
	y	.7958(5)	.7927(5)				
	z	.0545(2)	.0466(3)				

Tableau 7

Paramètres thermiques ($\times 10^4$) dans V_4O_7 à 298°K et 120°K

		298°K	120°K			298°K	120°K
V(1)	β_{11}	46(3)	31(2)	V(3)	β_{11}	36(3)	26(2)
	β_{22}	25(2)	20(1)		β_{22}	25(2)	20(2)
	β_{33}	6.2(6)	3.6(5)		β_{33}	7.3(5)	4.1(5)
	β_{12}	12(2)	11(1)		β_{12}	9(2)	8(1)
	β_{13}	1(1)	0.9(8)		β_{13}	4(1)	2.5(7)
	β_{23}	1.0(7)	0.2(6)		β_{23}	1.7(7)	0.9(6)
V(2)	β_{11}	45(2)	27(2)	V(4)	β_{11}	44(3)	28(2)
	β_{22}	23(2)	18(2)		β_{22}	25(2)	17(2)
	β_{33}	8.5(5)	5.3(4)		β_{33}	8.6(5)	5.5(5)
	β_{12}	14(2)	8(1)		β_{12}	16(2)	8(1)
	β_{13}	2.5(8)	0.4(7)		β_{13}	4.7(9)	2.3(8)
	β_{23}	1.6(7)	1.7(6)		β_{23}	3.5(7)	1.3(7)
O(1)	β_{11}	61(7)	39(8)	O(4)	β_{11}	56(7)	29(8)
	β_{22}	34(5)	13(6)		β_{22}	18(4)	20(6)
	β_{33}	12(1)	7(2)		β_{33}	9(1)	6(2)
	β_{12}	22(5)	13(5)		β_{12}	15(4)	14(5)
	β_{13}	0(3)	0(4)		β_{13}	1(2)	1(3)
	β_{23}	5(2)	-4(2)		β_{23}	1(2)	-1(2)
O(2)	β_{11}	53(8)	40(8)	O(5)	β_{11}	41(7)	43(8)
	β_{22}	41(5)	24(5)		β_{22}	21(5)	20(5)
	β_{33}	9(1)	6(2)		β_{33}	10(4)	6(2)
	β_{12}	8(5)	13(5)		β_{12}	10(4)	12(5)
	β_{13}	3(3)	4(3)		β_{13}	2(2)	0(3)
	β_{23}	4(2)	1(2)		β_{23}	4(2)	0(3)
O(3)	β_{11}	53(7)	42(8)	O(6)	β_{11}	50(7)	21(7)
	β_{22}	33(5)	31(6)		β_{22}	33(5)	28(6)
	β_{33}	9(1)	5(2)		β_{33}	10(1)	5(2)
	β_{12}	10(5)	6(6)		β_{12}	14(5)	11(5)
	β_{13}	7(3)	4(3)		β_{13}	1(3)	3(3)
	β_{23}	5(2)	2(3)		β_{23}	1(2)	5(2)
O(7)	β_{11}	49(7)	32(8)	O(7)	β_{11}	49(7)	32(8)
	β_{22}	22(4)	16(5)		β_{22}	22(4)	16(5)
	β_{33}	8(1)	7(2)		β_{33}	8(1)	7(2)
	β_{12}	12(4)	2(5)		β_{12}	12(4)	2(5)
	β_{13}	1(3)	4(3)		β_{13}	1(3)	4(3)
	β_{23}	1(2)	2(2)		β_{23}	1(2)	2(2)

ment en faisant varier le facteur d'échelle, les 33 paramètres de position, les 66 facteurs de température anisotropes et les deux paramètres d'extinction isotropes ; les facteurs de confiance étaient : $R = 0.042$ et $R_w = 0.032$.

Au cours de ces deux affinements, les corrections d'extinction nous ont donné respectivement à température ambiante et à basse température 0.007 et 0.004 comme valeur du paramètre g de la distribution Lorentzienne de la mosaïque, et 4.0 Å et 2.2 Å comme valeur de rayon moyen des différents domaines cristallins. Les paramètres finaux de position et de température sont donnés pour les deux températures dans les tableaux 6 et 7. Pour calculer les distances interatomiques et les ellipsoïdes de vibrations thermiques, nous avons utilisé le programme BONDLA⁽³¹⁾ en partant des données précédentes. Ces valeurs sont comparées dans les tableaux 8, 9 et 10 avec les valeurs trouvées précédemment par Marezio et al.⁽⁷⁾ aux températures de 298°K et 200°K.

III - MÉTHODE DE CALCUL DES CHARGES CATIONIQUES À PARTIR DES DISTANCES V-O

Le calcul de la valence des cations peut se faire suivant la méthode suivie par Pauling⁽¹⁵⁾ qui a défini la charge d'un cation comme égale à la somme des forces de liaison électrostatique avec ses plus proches voisins.

$$Z_{\text{cation}} \approx \sum_j (Z_j / n_j) = \sum_j P_j$$

Z_j et n_j sont les charges et les nombres d'anions plus proches voisins

P_j sont les forces de liaison M-O,

Z_{cation} est une fonction exponentielle de la distance moyenne M-O : $\langle d \rangle$ (17)

$$Z_{\text{cation}} \approx A \exp(-K\langle d \rangle)$$

La valeur des constantes pour le vanadium de cette relation empirique peut être donnée par la comparaison des valeurs des distances V-O trouvées pour différents oxydes de vanadium ayant des valences et des coordinations du vanadium différentes⁽¹⁷⁾⁽⁷⁾.

Ce calcul des charges cationiques à partir des moyennes des distances V-O n'est valide que d'un point de vue qualitatif. En effet dans un composé donné, la moyenne des distances interatomiques dépend d'abord de la coordination et de la charge du cation, mais elle dépend aussi de la distorsion du polyèdre de coordination et des propriétés physiques du composé. Cette dernière dépendance est illustrée par les mesures de Ghedira et al.^(41, 42) pour les trois différentes phases rutile, monoclinique, et triclinique de $V_{0.985}Al_{0.015}O_2$. Deux transitions à 340°K et à 315°K sont observées par

Tableau 8
Distances V-V (Å) dans V_4O_7 (*)

	298 °K	298 °K ^(a)	200 °K ^(a)	120 °K
V(1)-V(1)e	2.791	2.794	2.687	2.669
-V(3)e	2.967	2.964	3.027	3.029
-V(2)c	3.539	3.539	3.547	3.547
-V(2)c	3.491	3.489	3.532	3.535
-V(2)c	3.467	3.474	3.475	3.477
-V(2)c	3.542	3.535	3.538	3.528
-V(4)c	3.721	3.721	3.716	3.709
-V(4)c	3.461	3.459	3.426	3.417
-V(4)c	3.375	3.378	3.370	3.369
-V(3)er	3.068	3.066	3.089	3.089
-V(4)cr	3.760	3.755	3.805	3.809
V(2)-V(2)e	2.932	2.926	3.024	3.030
-V(4)e	2.929	2.930	2.856	2.834
-V(1)c	3.539	3.539	3.547	3.547
-V(1)c	3.491	3.489	3.532	3.535
-V(1)c	3.467	3.474	3.475	3.477
-V(1)c	3.542	3.535	3.538	3.528
-V(3)c	3.675	3.673	3.617	3.602
-V(3)c	3.485	3.486	3.486	3.484
-V(3)c	3.400	3.397	3.384	3.384
-V(4)er	3.008	3.009	2.990	2.989
-V(3)cr	3.716	3.720	3.737	3.737
V(3)-V(1)e	2.967	2.964	3.027	3.029
-V(2)c	3.675	3.673	3.617	3.602
-V(2)c	3.485	3.486	3.486	3.484
-V(2)c	3.400	3.397	3.384	3.384
-V(4)c	3.505	3.502	3.496	3.492
-V(4)c	3.503	3.506	3.509	3.504
-V(4)fr	2.768	2.768	2.781	2.778
-V(4)cr	3.375	3.374	3.399	3.402
-V(3)er	3.191	3.189	3.222	3.219
-V(1)er	3.068	3.066	3.089	3.089
-V(2)cr	3.716	3.720	3.737	3.737
V(4)-V(2)e	2.929	2.930	2.856	2.834
-V(1)c	3.721	3.721	3.716	3.709
-V(1)c	3.461	3.459	3.426	3.417
-V(1)c	3.375	3.378	3.370	3.369
-V(3)c	3.505	3.502	3.496	3.492
-V(3)c	3.503	3.506	3.509	3.504
-V(3)fr	2.768	2.768	2.781	2.778
-V(3)cr	3.375	3.374	3.399	3.402
-V(4)er	3.201	3.202	3.178	3.166
-V(2)er	3.008	3.009	2.990	2.989
-V(1)cr	3.760	3.755	3.805	3.809

(*) Les erreurs standard de toutes les distances V-V de ce tableau sont ± 0.001 Å[°] sauf pour les distances à 298°K où elles sont ± 0.002 Å.

Les distances V-V à 298°K^(a) et 200°K^(a) sont extraites de la référence (7).

Les symboles c, e, f correspondent aux distances V-V qui traversent respectivement un sommet, une arête ou une face en commun.

Le symbole r indique les distances V-V entre les différents blocs rutilés.

Tableau 9
Distances interatomiques (Å) dans les octaèdres VO₆ de V₄O₇ (*)

	298 °K	298 °K ^(a)	200 °K ^(a)	120 °K
V(1)-O(1)	1.895	1.897	1.881	1.880
-O(1)	1.932	1.937	1.923	1.922
-O(2)	1.880	1.883	1.818	1.815
-O(4)	2.021	2.010	2.046	2.047
-O(5)	2.032	2.032	2.065	2.065
-O(6)	2.049	2.042	1.954	1.944
moyenne	1.968	1.967	1.948	1.946
O(5)-O(6)	2.676	2.674	2.603	2.598
O(5)-O(4)	2.659	2.651	2.620	2.611
O(5)-O(2)	2.798	2.793	2.720	2.711
O(5)-O(1)	2.887	2.885	2.895	2.887
O(1)-O(6)	2.799	2.795	2.772	2.767
O(1)-O(4)	2.936	2.933	2.943	2.943
O(1)-O(2)	2.815	2.824	2.794	2.792
O(1)-O(1)	2.618	2.625	2.693	2.708
O(2)-O(4)	2.906	2.902	2.804	2.792
O(2)-O(1)	2.734	2.736	2.692	2.684
O(6)-O(4)	2.794	2.784	2.736	2.732
O(6)-O(1)	2.688	2.685	2.679	2.682
moyenne	2.776	2.774	2.746	2.742
écart type	.103	.102	.102	.102
V(2)-O(1)	1.895	1.895	1.913	1.913
-O(2)	1.946	1.940	1.944	1.939
-O(3)	2.011	2.010	2.051	2.052
-O(3)	1.975	1.970	2.027	2.028
-O(4)	2.033	2.037	2.005	1.995
-O(7)	2.020	2.025	2.013	2.005
moyenne	1.980	1.980	1.992	1.989
O(7)-O(1)	2.826	2.826	2.827	2.816
O(7)-O(2)	2.736	2.739	2.839	2.842
O(7)-O(3)	2.919	2.918	2.904	2.899
O(7)-O(4)	2.687	2.694	2.715	2.715
O(3)-O(1)	2.737	2.737	2.715	2.700
O(3)-O(2)	2.879	2.872	2.877	2.869
O(3)-O(3)	2.701	2.700	2.735	2.732
O(3)-O(4)	2.942	2.941	2.980	2.983
O(3)-O(1)	2.716	2.713	2.708	2.708
O(3)-O(4)	2.788	2.791	2.802	2.797
O(2)-O(1)	2.855	2.845	2.852	2.844
O(2)-O(4)	2.785	2.790	2.823	2.820
moyenne	2.798	2.797	2.815	2.810
écart type	.086	.084	.085	.086
V(3)-O(5)	2.125	2.125	2.149	2.151
-O(6)	1.937	1.938	1.922	1.924
-O(7)	1.979	1.979	1.988	1.986
-O(5)	1.964	1.960	1.956	1.949
-O(4)	2.027	2.027	2.017	2.012
-O(3)	1.781	1.783	1.733	1.730
moyenne	1.969	1.969	1.961	1.959

Tableau 9 (suite) (*)

	298 °K	298 °K ^(a)	200 °K ^(a)	120 °K
O(6)-O(5)	2.676	2.674	2.603	2.598
O(6)-O(7)	2.776	2.776	2.751	2.746
O(6)-O(5)	2.893	2.893	2.875	2.874
O(6)-O(3)	2.786	2.794	2.791	2.793
O(4)-O(5)	2.661	2.657	2.653	2.655
O(4)-O(7)	2.646	2.649	2.642	2.636
O(4)-O(5)	2.659	2.651	2.620	2.611
O(4)-O(3)	2.946	2.947	2.928	2.922
O(5)-O(7)	2.577	2.581	2.581	2.573
O(5)-O(5)	2.563	2.559	2.550	2.548
O(3)-O(7)	3.006	3.003	2.983	2.989
O(3)-O(5)	2.847	2.849	2.831	2.821
moyenne	2.753	2.753	2.734	2.731
écart type	.146	.146	.146	.148
V(4)-O(4)	2.097	2.098	2.122	2.127
-O(2)	1.932	1.937	2.000	1.999
-O(7)	1.968	1.967	1.974	1.982
-O(7)	2.123	2.125	2.100	2.085
-O(6)	1.809	1.810	1.898	1.902
-O(5)	1.967	1.967	1.959	1.958
moyenne	1.983	1.984	2.009	2.009
O(4)-O(7)	2.687	2.694	2.715	2.715
O(4)-O(7)	2.646	2.649	2.642	2.636
O(4)-O(6)	2.944	2.947	3.034	3.036
O(4)-O(5)	2.661	2.657	2.653	2.655
O(2)-O(7)	2.899	2.899	2.961	2.973
O(2)-O(7)	2.736	2.739	2.839	2.842
O(2)-O(6)	2.871	2.874	2.926	2.919
O(2)-O(5)	2.808	2.812	2.892	2.901
O(7)-O(7)	2.552	2.552	2.552	2.555
O(7)-O(5)	2.577	2.581	2.581	2.573
O(6)-O(7)	2.854	2.853	2.897	2.901
O(6)-O(5)	3.014	3.015	3.075	3.072
moyenne	2.771	2.773	2.814	2.815
écart type	.149	.149	.179	.181

(*) Les distances V-O et O-O à 298°K ^(a) et 200°K ^(a) sont extraites de la référence (7).

Les erreurs standard de toutes les distances V-O sont respectivement : ± 0.003 , ± 0.002 , ± 0.002 , ± 0.004 Å à 298°K, 298°K ^(a), 200°K ^(a), 120°K et de toutes les distances O-O : ± 0.004 , ± 0.002 , ± 0.003 , ± 0.005 Å à 298°K, 298°K ^(a), 200°K ^(a) et 120°K.

Tableau 10
Valeurs des ellipsoïdes de vibrations thermiques ($\text{\AA}^2$)^(*)

		298°K	298°K ^(a)	200°K ^(a)	120°K
V(1)	r ₁	0.067	0.053	0.056	0.051
	r ₂	0.073	0.065	0.058	0.060
	r ₃	0.080	0.083	0.066	0.068
V(2)	r ₁	0.067	0.055	0.051	0.058
	r ₂	0.078	0.066	0.061	0.062
	r ₃	0.080	0.077	0.065	0.066
V(3)	r ₁	0.066	0.049	0.047	0.052
	r ₂	0.074	0.065	0.057	0.061
	r ₃	0.077	0.076	0.062	0.066
V(4)	r ₁	0.066	0.046	0.049	0.058
	r ₂	0.073	0.072	0.055	0.061
	r ₃	0.084	0.078	0.072	0.065
O(1)	r ₁	0.072	0.055	0.056	0.038
	r ₂	0.093	0.076	0.062	0.069
	r ₃	0.099	0.096	0.082	0.081
O(2)	r ₁	0.079	0.062	0.068	0.060
	r ₂	0.083	0.078	0.073	0.075
	r ₃	0.102	0.091	0.083	0.076
O(3)	r ₁	0.071	0.069	0.061	0.056
	r ₂	0.090	0.080	0.065	0.073
	r ₃	0.091	0.085	0.084	0.089
O(4)	r ₁	0.059	0.062	0.061	0.050
	r ₂	0.080	0.068	0.070	0.064
	r ₃	0.090	0.089	0.082	0.075
O(5)	r ₁	0.064	0.058	0.053	0.062
	r ₂	0.075	0.066	0.071	0.067
	r ₃	0.087	0.078	0.076	0.080
O(6)	r ₁	0.080	0.059	0.057	0.051
	r ₂	0.083	0.081	0.077	0.053
	r ₃	0.092	0.095	0.081	0.082
O(7)	r ₁	0.068	0.055	0.052	0.052
	r ₂	0.075	0.070	0.066	0.069
	r ₃	0.083	0.083	0.081	0.077

(*) Les valeurs obtenues à 298°K ^(a) et 200°K ^(a) sont extraites de la référence ⁽⁷⁾.

Les erreurs standard sur ces mesures sont respectivement aux températures 298°K, 298°K ^(a), 200°K ^(a) et 120°K pour les atomes V, ± 0.005 , ± 0.002 , ± 0.002 , ± 0.005 Å et pour les atomes O, ± 0.008 , ± 0.004 , ± 0.006 et ± 0.010 Å.

Tableau 11

Distances V-O moyennes et charges effectives dans les structures R, M2 et T de $V_{0.985}Al_{0.015}O_2$ obtenues respectivement à 373°K, 323°K, 298°K et 173°K (*)

	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

(*) Ces valeurs sont extraites de la référence (41)

Tableau 12

Calcul des charges portées à température ambiante par le vanadium et l'oxygène sur les différents sites de la structure de V_4O_7 (*)

$\begin{matrix} O_i \\ S_{ij} \\ V_i \end{matrix}$	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	Charge Z_O calculée	Charge Z_O normalisée
V(1)	.72 .63	.75		.47	.46	.43		3.46	3.53
V(2)	.71	.61	.49 .55	.46			.47	3.29	3.35
V(3)			1.04	.46	.34 .57	.62	.54	3.57	3.64
V(4)		.63		.37	.56	.95	.57 .34	3.42	3.48
Charge Z_V calculée	2.06	1.99	2.08	1.76	1.93	2.00	1.92	13.74	
Charge Z_V normalisée	2.10	2.03	2.12	1.79	1.97	2.04	1.95		14.00

(*)le calcul est fait à l'aide de la formule proposée par Zachariasen (43) :

$$d(V_i - O_j) = 1.792(1 - .171 \ln S_{ij})$$

les mesures de conductibilité électrique et de susceptibilité magnétique. La phase métallique R (rutile) est stable au-dessus de 340°K, la phase semi-conductrice M_2 (monoclinique) entre 340°K et 315°K et la phase semi-conductrice T (triclinique) au-dessous de 315°K. En allant de la phase R vers les phases M_2 et T, la charge et la coordination des cations reste la même. Toutefois, on observe une variation anormale de la moyenne des distances V-O (tableau 11) qui est liée au passage d'une phase métallique à une phase semi-conductrice. La distorsion des octaèdres varie légèrement entre les structures R, M_2 puis T. Un indice de distorsion est donné par la valeur de l'écart type obtenu dans le calcul de la moyenne des 12 distances O-O de chaque octaèdre. Il y a un seul site de vanadium dans la phase R alors qu'il existe deux sites de vanadium indépendants dans les phases M_2 et T ; dans ces deux derniers cas, lorsque la distorsion augmente pour l'un des sites de vanadium, elle diminue pour l'autre.

Récemment Zachariasen ⁽⁴³⁾ a proposé une formule empirique qui permet dans un composé ionique de déterminer les charges des ions. La force de liaison y est fonction de chaque liaison individuelle entre les ions :

$$d = d(1) \cdot (1 - k \cdot \ln(s_{ij}))$$

d est la distance interatomique individuelle

$d(1)$ la distance correspondant à une force de liaison unitaire

s_{ij} la force de liaison M_i-O_j

$k = 0.171$ pour une liaison V-O

$d(1) = 1.792$ pour une liaison V-O

La charge des cations est obtenue en effectuant la somme des forces de liaison s_{ij} entre le cation et les n_i anions du polyèdre de coordination (ou le contraire pour les anions) :

$$Z_{M_i} = \sum_{j=1}^{n_i} s_{ij} \quad ; \quad Z_{O_j} = \sum_{i=1}^{n_j} s_{ij}$$

Ce calcul de charge tient compte de la distorsion du polyèdre de coordination. Un exemple de ce calcul, fait à température ambiante pour V_4O_7 , est reporté dans le tableau 12. En faisant la somme des charges sur les quatre sites de vanadium nous trouvons une charge de + 13.74 au lieu de la charge totale théorique + 14.00. La différence est certainement due à la valeur choisie pour la constante $d(1)$ ⁽⁴³⁾. Pour chaque température, nous avons normalisé les charges calculées de manière à avoir + 14.00 comme charge totale (tableau 13).

Tableau 13

Charges effectives du vanadium et de l'oxygène sur les différents sites de la structure de V_4O_7 à 298°K, 298°K^(a), 200°K^(a) et 120°K^(*)

	298 K	298 K ^(a)	200 K ^(a)	120 K
V(1)	3.53	3.53	3.83	3.83
V(2)	3.35	3.36	3.22	3.24
V(3)	3.64	3.64	3.84	3.84
V(4)	3.48	3.47	3.11	3.09
O(1)	2.10	2.09	2.11	2.11
O(2)	2.03	2.02	2.08	2.08
O(3)	2.12	2.12	2.15	2.15
O(4)	1.79	1.80	1.79	1.79
O(5)	1.97	1.98	1.92	1.92
O(6)	2.04	2.05	1.98	1.98
O(7)	1.95	1.94	1.97	1.97

(*) Le calcul effectué pour trouver ces charges est le même que celui reporté dans le tableau 12.

Les valeurs données à 298°K^(a) et 200°K^(a) ont été calculées à partir des données de la référence 7.

IV - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nos mesures et les mesures de Marezio et al. ⁽⁷⁾ ont été effectuées avec deux cristaux préparés suivant la même méthode mais dans des laboratoires différents et avec deux diffractomètres différents. Mais, comme nous le voyons dans les tableaux 8 et 9, les deux affinements à température ambiante sont presque identiques ; par exemple, la moyenne pour chaque octaèdre des distances V-O est soit la même soit différente de seulement 0.001 Å. Ceci est une bonne vérification de la grande précision que permettent d'obtenir les diffractomètres modernes. On peut en particulier assurer que la précision de la définition des distances interatomiques obtenue est bien du même ordre que celle définie par l'erreur standard. Nous avons pu ainsi pousser loin l'interprétation de nos résultats.

A - STRUCTURE À TEMPÉRATURE AMBIANTE

1°) DISTANCES V-O

Comme Marezio et al. ⁽⁷⁾ l'avaient trouvé dans des expériences antérieures, à température ambiante, la moyenne des distances V-O de chaque octaèdre contenant les cations indique que les cations V^{4+} et V^{3+} ne sont pas complètement désordonnés ; mais les chaînes 3-1-1-3 contenant les vanadiums V(1) et V(3) sont plus riches en V^{4+} et les chaînes 4-2-2-4 formée par les vanadiums V(2) et V(4) sont plus riches en V^{3+} . Les quatre moyennes des distances V-O pour chaque octaèdre sont :

$$\begin{array}{ll} \langle d(V(1)-O_j) \rangle = 1.968 \overset{\circ}{\text{Å}} & \langle d(V(2)-O_j) \rangle = 1.980 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ \langle d(V(3)-O_j) \rangle = 1.969 \overset{\circ}{\text{Å}} & \langle d(V(4)-O_j) \rangle = 1.983 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{array}$$

Ces valeurs sont à comparer avec les distances moyennes $V^{4+}-O$ trouvées à température ambiante dans VO_2 pur ($1.924 \overset{\circ}{\text{Å}}$) ^(*)(44) et la moyenne des distances $V^{3+}-O$ trouvées dans V_2O_3 ($2.010 \overset{\circ}{\text{Å}}$) ⁽⁴⁵⁾ ; ceci donne $1.967 \overset{\circ}{\text{Å}}$ pour les distances $V^{3.5+}-O$. Cette valeur est un peu différente de la moyenne des distances V-O dans V_4O_7 : $V^{3.5+}-O = 1.975 \overset{\circ}{\text{Å}}$.

Le calcul des charges cationiques fait à partir de la formule proposée par Zachariasen donne des chaînes 3-1-1-3 plus riches en V^{4+} et des chaînes 4-2-2-4 plus

(*) Cette valeur correspond à la moyenne des distances V-O trouvées dans une structure métallique rutile. On l'a obtenue par extrapolation à partir des données à haute température (360°K et 470°K).

riches en V^{3+} (tableau 13). Les charges obtenues pour les cations d'une même chaîne sont différentes et leur distribution n'est pas celle que pourrait laisser prévoir l'arrangement structural des phases de Magnéli. En effet la face mise en commun par les octaèdres contenant V(3) et V(4) implique pour ces cations un environnement de type sesquioxyde et pour les cations V(1) et V(2) un environnement de type dioxyde. Si l'on devait prévoir un ordre à l'intérieur même d'une chaîne, nous nous attendrions à ce que les premiers soient plus riches en V^{3+} et les seconds en V^{4+} . Les charges trouvées le long des chaînes 3-1-1-3 sont : +3.64 ; + 3.53 ; + 3.53 ; + 3.64 et le long des chaînes 4-2-2-4 : + 3.48 ; + 3.35 ; + 3.35 ; + 3.48.

Ces résultats sont partiellement en accord avec les mesures de R.M.N. faites par Gossard et al. ⁽¹⁶⁾ qui montrent que dans la phase métallique les différents sites de vanadium ne sont pas complètement différenciés entre des états de spin localisés $s = \frac{1}{2}$ et $s = 1$ et qu'il y a deux types de sites, magnétiquement différents, occupés partiellement par les ions $V^{3+}(3d^2)$ et $V^{4+}(3d^1)$. A 410°K ils trouvent un taux d'occupation de ces sites par les électrons d de 1.67 et 1.33.

2°) DISTANCES V-V

Le long des chaînes 4-2-2-4, les cations sont régulièrement espacés, les distances étant $d(V(2)-V(2)) = d(V(2)-V(4)) = 2.929 \text{ Å}$. Cette distance est toutefois plus courte que ce que l'on pourrait s'attendre avec des cations $V^{3.5+}$ délocalisés. En effet nous trouvons 2.935 Å pour une distance $V^{4+}-V^{4+}$ au travers de l'arête en commun dans la phase M_2 de $V_{0.985}Al_{0.015}O_2$ ⁽⁴⁶⁾ ; la même valeur est obtenue si nous faisons l'interpolation entre les distances $Ti^{4+}-Ti^{4+}$ et $Cr^{4+}-Cr^{4+}$ trouvées dans TiO_2 et CrO_2 . La distance $V^{4+}-V^{4+}$ dans la phase métallique de VO_2 est 2.85 Å ce qui est anormalement court et comparable à la distance $V^{3.5+}-V^{3.5+}$ trouvée dans les chaînes 4-2-2-4.

Les chaînes 3-1-1-3 sont formées de distances V-V courtes : $d(V(1)-V(1)) = 2.793 \text{ Å}$ et longues : $d(V(1)-V(3)) = 2.965 \text{ Å}$. La moyenne de ces distances est égale à 2.879 Å, soit une distance plus courte que celle trouvée dans les chaînes 4-2-2-4 (2.929 Å). Cette différence prouve qualitativement que la première chaîne contient en moyenne des cations plus petits que la dernière.

La courte distance V(1)-V(1) semble indiquer que dans la phase métallique les cations V(1) ne peuvent pas être considérés comme des cations délocalisés $V^{3.5+}$. Ils paraissent former entre eux des liaisons covalentes. D'une certaine façon, la répartition des distances V-V trouvée dans la phase métallique de V_4O_7 est intermédiaire entre celle des phases métalliques R et celle des phases semi-conductrices M_2 dans les

systèmes $V_{1-x}Cr_xO_2$ ⁽⁴⁷⁾ et $V_{1-x}Al_xO_2$ ⁽⁴¹⁾. Dans cette dernière structure deux sites du vanadium cristallographiquement indépendants forment deux types de chaînes parallèles à l'axe c pseudo-rutile. Sur une de ces chaînes les vanadiums forment des paires covalentes avec alternativement des distances V-V courtes (2.54 Å) et longues (3.26 Å), sur l'autre les cations sont équidistants (2.93 Å). La seule différence entre la structure M_2 et la structure métallique de V_4O_7 réside dans le fait que dans la première la moitié des cations sont appariés et dans la seconde seulement le quart le sont.

3°) DISTORSION DES OCTAEDRES VO_6

A température ambiante, les quatre octaèdres d'oxygènes sont différemment distordus. L'écart type obtenu à partir du calcul de la moyenne des 12 distances O-O de chaque octaèdre prend les valeurs 0.102, 0.084, 0.146 et 0.149 pour les octaèdres contenant respectivement les cations V(1), V(2), V(3) et V(4). Il est normal que les octaèdres contenant V(1) et V(2) soient moins distordus que les deux autres car ils n'ont que des sommets et des arêtes en commun, alors que les octaèdres contenant V(3) et V(4) ont des sommets des arêtes et aussi une face en commun. La plus grande distorsion du site V(1) par rapport au site V(2) est due à la courte distance V(1)-V(1) au travers de l'arête en commun.

B - STRUCTURE À BASSE TEMPÉRATURE

1°) DISTANCES V-O

A la transition un ordre s'opère entre les cations V^{3+} et V^{4+} sur les quatre sites cristallographiquement indépendants du vanadium. De la température ambiante à 200°K les distances moyennes V(1)-O et V(3)-O des octaèdres contenant V(1) et V(3) décroissent respectivement de 1.968 Å et 1.969 Å à 1.948 Å et 1.961 Å. Au contraire les distances moyennes V(2)-O et V(4)-O des octaèdres contenant V(2) et V(4) croissent respectivement de 1.980 Å et 1.983 Å à 1.992 Å et 2.009 Å. Entre 200°K et 120°K, ces valeurs décroissent légèrement (exception faite de V(4)-O qui reste constant) (tableau 9). Cette décroissance est du même ordre de grandeur que la contraction thermique et reste plus petite que l'erreur standard. Ces résultats semblent indiquer qu'un ordre des charges V^{3+} et V^{4+} a lieu à la transition et que cette disposition ne change plus en-dessous de la transition.

Les charges données dans le tableau 13 montrent que les cations de la chaîne 3-1-1-3 ont une charge constante + 3.83 et que la chaîne 4-2-2-4 a une distribution de charge + 3.09 ; + 3.24 ; + 3.24 ; + 3.09. Ceci correspond à 83 % de cations V^{4+} sur les chaînes 3-1-1-3 et la même proportion de V^{3+} sur les chaînes 4-2-2-4. Dans cette der-

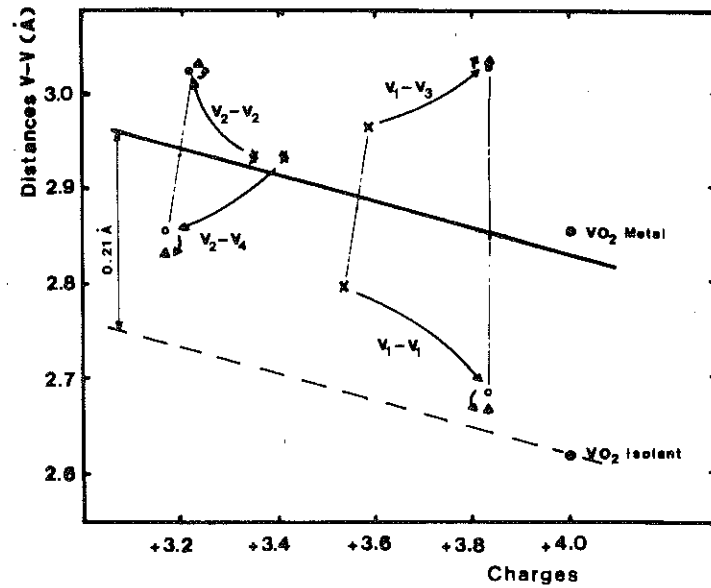


Figure 27

Représentation des distances V-V, le long des chaînes parallèles à l'axe c pseudo-rutile dans V_4O_7 , en fonction des charges moyennes des cations correspondants. Les deux droites représentent qualitativement les moyennes des distances de chaque chaîne et l'écart prévu par la relation de Pauling ⁽¹⁵⁾ lors de la formation de paires.

- × distances V-V à l'ambiante dans V_4O_7
- distances V-V à 200°K dans V_4O_7
- Δ distances V-V à 120°K dans V_4O_7
- distances V-V à 298°K et à 360°K dans VO_2 ⁽⁴⁸⁾

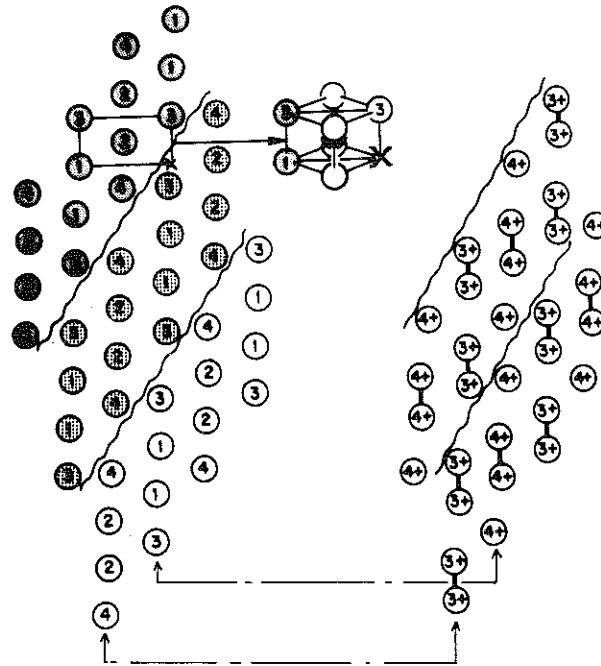


Figure 28

Paires V-V existant dans la phase basse température de V_4O_7 ;
la section $(1\bar{1}0)$ pseudo-rutile représentée est identique à celle de la figure 4b ;
le symbole "X" représente un site octaédrique vide.

nière chaîne la distribution de charge est l'opposée de celle trouvée dans la phase métallique puisque nous avons plus de V^{3+} sur le site V(4) que sur le site V(2).

2°) DISTANCES V-V

A la transition la distance V(1)-V(1) qui était déjà courte dans la phase métallique (2.793 Å) décroît encore aux valeurs 2.687 Å à 200°K et 2.669 Å à 120°K. La distance V(1)-V(3) au contraire croît, de 2.966 Å à 298°K, elle passe à 3.027 Å à 200°K et 3.029 Å à 120°K.

Alors que, dans la phase métallique, les cations V(2) et V(4) étaient équidistants (2.929 Å), à 200°K et à 120°K, la distance V(2)-V(2) devient 3.024 Å puis 3.030 Å et la distance V(2)-V(4) 2.856 Å puis 2.834 Å.

Nous avons déjà proposé au chapitre 1 (§ 1-II-B) un critère pour la formation de paires cation-cation en partant de la relation empirique de Pauling ⁽¹⁵⁾ :

$$d_1 - d_2 = - 0.71 \text{ Å} \log_{10} \left(\frac{n_1}{n_2} \right)$$

où $d_1 - d_2$ est la variation de longueur d'une liaison lorsque l'ordre de liaison change de n_1 à n_2 . Nous assimilerons la formation d'une paire au passage d'une liaison covalente d'ordre 1 à une liaison covalente d'ordre 2. Ceci nous donne $d_1 - d_2 \approx 0.21 \text{ Å}$ comme ordre de grandeur de la variation de distance correspondant à la formation d'une paire. Cependant, dans V_4O_7 on ne peut comparer directement les distances V-V des deux phases, à cause des déplacements de charges qui accompagnent la transition et modifient la taille des cations.

Pour effectuer cette comparaison, nous avons porté sur la figure 27 les valeurs des distances V-V en fonction des charges moyennes des cations correspondants, et ceci pour les différentes températures où elles sont connues. On peut tracer une droite qui relie les moyennes des distances V(1)-V(1) et V(1)-V(3) correspondant à la chaîne 3-1-1-3 et les moyennes des distances V(2)-V(2) et V(2)-V(4) correspondant à la chaîne 4-2-2-4. Nous avons également porté sur cette figure les valeurs des distances V-V le long des chaînes rutile dans les phases métallique et isolante de VO_2 ⁽⁴⁸⁾.

L'écart des distances V-V à la droite permet d'apprécier qualitativement le déplacement des cations par rapport à une répartition régulière le long de la chaîne rutile :

- Dans la phase métallique la distance V(1)-V(1) semble déjà suffisamment

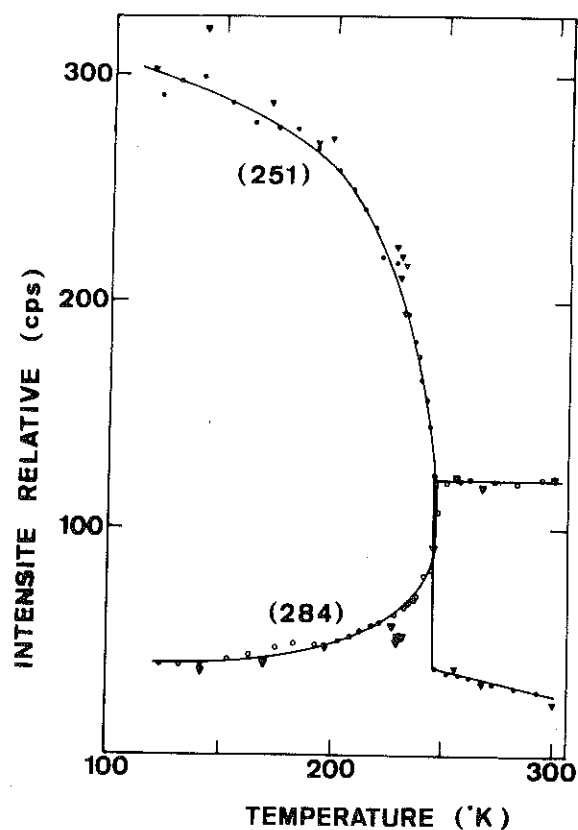


Figure 29

Intensités relatives des réflexions (251) et (284) en fonction de la température pour un monocristal de V_4O_7 ;
les cercles représentent les résultats des mesures de Marezio et al. (7),
les triangles les nôtres.

Tableau 14

Distorsions des octaèdres VO_6 données par l'écart type sur les 12 distances O-O de chaque octaèdre (*)

Distorsion de	298°K	298°K ^(a)	200°K ^(a)	120°K
V(1)-O ₆	0.103	0.102	0.102	0.102
V(2)-O ₆	0.086	0.084	0.085	0.086
V(3)-O ₆	0.146	0.146	0.146	0.148
V(4)-O ₆	0.149	0.149	0.179	0.181

(*) Les valeurs données à 298°K ^(a) et 200°K ^(a) ont été calculées à partir des données de la référence (7).

L'écart type est calculé à partir de la formule :

$$S = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n} \right]}$$

x_i sont les 12 distances O-O

courte pour pouvoir parler de la formation d'une paire : l'écart à la moyenne est de l'ordre de : $\Delta(V(1)-V(1)) \approx 0.10 \text{ \AA}$.

- Dans la phase semi-conductrice, le rapprochement $V(1)-V(1)$ s'accroît et l'écart à la moyenne atteint presque la valeur théorique $0.21 \text{ \AA}$: $\Delta(V(1)-V(1)) \approx 0.19 \text{ \AA}$. La distance $V(2)-V(4)$ est également assez courte ($\Delta(V(2)-V(4)) \approx 0.10 \text{ \AA}$) pour pouvoir parler d'une formation de paire $V(2)-V(4)$. Une représentation schématique de ces paires est faite à la figure 28.

Ces faibles écarts à la moyenne $\Delta(V-V)$ ainsi que les diminutions des distances $V(1)-V(1)$ et $V(2)-V(4)$ entre 200°K et 120°K , trop importantes pour être assimilées à la contraction thermique, semblent indiquer que en-dessous de la transition, les cations s'apparient continuellement. Ceci serait confirmé par la forme des courbes de résistivité électrique (figure 11), de susceptibilité magnétique (figure 12) et d'intensité de diffraction des raies (251) et (284) (figure 29). Il est possible que nous ayons aussi le même phénomène physique que celui suggéré par Marezio et al. ⁽¹⁷⁾ pour V_5O_9 : les liaisons existent dès la transition mais un désordre des paires a lieu le long des chaînes infinies représentées sur la figure 6. Le désordre de ces paires diminue quand la température s'abaisse ; les rayons X, en moyennant ces positions, montrent une diminution des distances $V(1)-V(1)$ et $V(2)-V(4)$ alors que les distances $V-O$ sont stables (désordre à l'intérieur de chaque chaîne).

Les mesures de R.M.N. ⁽¹⁶⁾ montrent clairement l'existence de paires $V^{4+}-V^{4+}$ en-dessous de la transition. Elles ne voient pas les sites V^{4+} non appariés et les sites V^{3+} , mais selon Gossard et al. ces sites sont suffisamment magnétiques pour élargir la résonance nucléaire par un effet de relaxation magnétique rapide ou d'ordre à courte distance.

3°) DISTORSION DES OCTAEDRES VO_6

La distorsion des octaèdres des sites $V(1)$, $V(2)$ et $V(3)$ donnée dans le tableau 14 reste la même entre la température ambiante et 120°K alors que le site $V(4)$ voit sa distorsion augmenter de 0.149 à la température ambiante à 0.179 à 200°K et 0.181 à 120°K . Ceci confirme la formation de paires $V(2)-V(4)$ à la transition mais il n'est pas actuellement possible d'expliquer pourquoi cette formation de paire n'affecte que la distorsion des sites $V(4)$.

4°) PARAMETRES THERMIQUES

Si nous regardons les ellipsoïdes de vibrations thermiques données par le

tableau 10, nous constatons que les cations et les anions ont des vibrations thermiques anisotropes aux trois températures avec toutefois une très légère diminution de l'anisotropie en-dessous de la transition. Nous rappelons que dans Ti_4O_7 ⁽⁶⁾, l'augmentation anormale des facteurs de Debye-Waller dans la phase intermédiaire avait été un indice du désordre des paires $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$ dans cette phase.

C O N C L U S I O N

Le but de ce travail était d'étudier le polymorphisme de Ti_4O_7 dopé au vanadium en fonction de la température et la structure de la phase basse température de V_4O_7 à un point bien inférieur à $250^\circ K$, où la transition isolant-métal a atteint la saturation.

Au cours de cette étude, nous avons préparé des monocristaux d'oxydes de titane (Ti_2O_3 , Ti_3O_5) purs ou dopés par une méthode utilisant un bain fondu obtenu par arc électrique. Devant l'échec de cette méthode pour la croissance de Ti_4O_7 , nous avons préparé des cristaux de Ti_4O_7 dopés au vanadium par la méthode de transport en phase vapeur. Nous avons aussi préparé des cristaux de V_4O_7 par cette même méthode.

Les cristaux de Ti_4O_7 obtenus sont maclés. Nous avons étudié les systèmes de macles possibles dans ces cristaux à partir de la structure de Ti_4O_7 et de mesures faites sur des cristaux maclés.

L'étude cristallographique de Ti_4O_7 dopé au vanadium nous a permis de confirmer que l'introduction de vanadium modifie le comportement isolant-métal de Ti_4O_7 . Pour 0.6 % de vanadium, nous avons montré que la phase semi-conductrice qui disparaissait était la phase ordonnée et que nous avons une stabilisation de la phase désordonnée aux basses températures. Pour $x < 0.005$, nous constatons, comme dans les mesures de résistivité, de chaleur spécifique et de R.P.E. de S. Lakkis, S. Amhed et C. Schlenker, un déplacement vers les basses températures des deux transitions. Le déplacement est plus important pour la transition ordre-désordre que pour l'autre transition. La disparition de la phase ordonnée confirme l'idée que l'ordre à basse température, trouvé dans Ti_4O_7 pur, est rendu possible parce que le nombre d'électrons d est moitié du nombre de sites cationiques.

Après nos mesures d'intensités à température ambiante sur V_4O_7 , nous disposons des résultats de deux affinements différents faits sur des cristaux d'origine différente. Le bon accord des résultats obtenus nous a permis de pousser loin l'interprétation des données :

- Nous avons confirmé l'existence d'une légère localisation des électrons d sur les différentes chaînes cristallographiques à température ambiante (58 % de V^{3+} sur la chaîne 4-2-2-4). Cette localisation s'accroît lors de la transition et se stabilise dans la phase semi-conductrice (83 % de V^{3+} sur la chaîne 4-2-2-4).

- Nous avons montré l'existence de paires V(1)-V(1) à température ambiante (distance $(V(1)^{3.53+} - V(1)^{3.53+}) = 2.793 \text{ \AA}$), tandis que les cations $V(2)^{3.36+}$ et $V(4)^{3.47+}$ de la chaîne voisine sont eux équidistants.

- L'analyse de la variation des distances V-V et de l'effet de localisation de charge à la transition montre la formation de deux paires supplémentaires V(2)-V(4) (distance $(V(4)^{3.09+} - V(2)^{3.24+}) = 2.834 \text{ \AA}$) et la diminution de la distance $V(1)^{3.83+} - V(1)^{3.83+}$. Seul le cation $V(3)^{3.84+}$ reste non apparié et contribue, à 40°K, à l'ordre paramagnétique - antiferromagnétique. Ces résultats sont confirmés par l'analyse de la distorsion des octaèdres contenant les cations. La faible variation des distances V-V lors de la transition, même quand la saturation est atteinte, peut être due à un phénomène de désordre partiel intra-chaîne analogue à celui trouvé dans V_5O_9 . Ce désordre des paires le long des chaînes infinies semblerait diminuer avec la température.

Après les mesures sur Ti_5O_9 ⁽⁴⁹⁾, V_5O_9 ⁽¹⁷⁾, Ti_4O_7 ⁽⁶⁾ et V_4O_7 ⁽⁷⁾, il apparaît que l'on n'obtient un ordre stable de paires cation-cation que dans Ti_4O_7 pur. Cet ordre disparaîtrait dès que le nombre d'électrons d devient différent de la moitié du nombre de sites cationiques. Le désordre inter-chaînes des paires Ti-Ti y est aussi différent du désordre intra-chaînes trouvé dans V_5O_9 et dans une moindre mesure dans V_4O_7 .

Le travail que nous venons d'exposer pourrait être élargi par :

- Une étude de la structure des phases désordonnée et ordonnée (si elle existe) de Ti_4O_7 dopé, en regardant notamment le comportement des facteurs de Debye et Waller aux très basses températures. Une étude de la phase désordonnée stabilisée d'un cristal de $(Ti_{0.9975}V_{0.0025})_4O_7$ est en cours.

- Une étude de la susceptibilité magnétique de V_4O_7 à une température supérieure de l'ambiante pour vérifier si l'on peut rompre la paire V(1)-V(1) non magnétique et prouver ainsi son existence à 298°K. Toutefois, la transition obtenue dans ce cas serait de faible amplitude car seul le quart des électrons d devrait y participer.

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

- (1) BARTHOLOMEW R.F. et FRANKL D.R.
Phys. Rev., 187, 828 (1969)
- (2) MULAY N.L. et DANLEY W.J.
J. Appl. Phys. , 41, 877 (1970)
- (3) KACHI S., KOSUGE K. et OKINAKA H.
J. Solid State Chem., 6, 258 (1973)
- (4) KOSUGE K.
J. Phys. Chem. Solids, 28, 1613 (1967)
- (5) OKINAKA H., KOSUGE K., KACHI S., TAKANO M. et TAKADA T.
J. Phys. Soc. Jap., 32, 1148 (1972)
- (6) MAREZIO M., McWHAN D.B., DERNIER P.D. et REMEIKA J.P.
J. Sol. State Chem., 6, 213 (1973)
- (7) MAREZIO M., McWHAN D.B., DERNIER P.D. et REMEIKA J.P.
J. Sol. State Chem., 6, 419 (1973)
- (8) ANDERSSON S. et MAGNELI A.
Naturwissenschaften, 43, 495 (1956)
- (9) ANDERSSON S. et JAHNBERG L.
Arkiv Kemi., 21, 413 (1963)
- (10) HORIUCHI H., TOKONAMI M., MORIMOTO N., NAGASAWA K., BANDO Y. et TAKADA T.
Mat. Res. Bull., 6, 833 (1971)
- (11) LAKKIS S.
Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (1975)

- (12) MAREZIO M., DERNIER P.D., McWHAN D.B. et REMEIKA J.P.
Mat. Res. Bull., 5, 1015 (1970)
- (13) SCHLENKER C., LAKKIS S., COEY J.M.D. et MAREZIO M.
Phys. Rev. Lett., 32, 1318 (1974)
- (14) LAKKIS S., SCHLENKER C., CHAKRAVERTY B.K., BUDER R. et MAREZIO M.
Phys. Rev., B14, 1429 (1976)
- (15) PAULING L.
"The Nature of the Chemical Bond" Cornell Univ. Press, Ithaca, New York (1960)
- (16) GOSSARD A.C., REMEIKA J.P., RICE T.M. et YASUOKA H.
Phys. Rev., B9, 1230 (1974)
- (17) MAREZIO M., DERNIER P.D., McWHAN D.B. et KACHI S.
J. Solid State Chem., 11, 301 (1974)
- (18) HODEAU J.L. et JOLY J.P.
Rapport de stage I.N.P.G. (1975)
- (19) REED T.B., FAHEY R.E. et HONIG J.M.
Mat. Res. Bull., 2, 561 (1967)
- (20) REED T.B. et POLLARD E.R.
J. Cryst. Growth, 2, 243 (1968)
- (21) REED T.B.
Mat. Res. Bull., 2, 349 (1967)
- (22) REED T.B.
"Free Energy of Formation of Binary Compounds" The M.I.T. Press, Cambridge,
Massachusetts and London, England
- (23) RUSTOM R. et WHITE W.B.
J. Cryst. Growth, 13/14, 78 (1972)
- (24) BARTHOLOMEW R.F.
Thèse Ph. D., Penn. State Univ. (1968)

- (25) BARTHOLOMEW R.F. et WHITE W.B.
J. Cryst. Growth, 6, 249 (1970)
- (26) NAGASAWA K.
Mat. Res. Bull., 6, 853 (1971)
- (27) NAGASAWA K., BANDO Y. et TAKADA T.
J. Cryst. Growth, 17, 143 (1972)
- (28) SCHÄFER H.
"Chemical transport reactions" Acad. Press. New York (1964)
- (29) WYSS R.
Ann. Chimie, 12, 215 (1948)
- (30) MERCIER J. et LAKKIS S.
J. Cryst. Growth, 20, 195 (1973)
- (31) STEWART J.M.
X-Ray 1963 System, Version Juillet 1971, Tech. Rep. TR-64-6 N-56-398
Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1964)
- (32) BUSING W.R. et LEVY H.
Acta Cryst., 22, 457 (1967)
- (33) BECKER P.J. et COPPENS P.
Acta Cryst., A 30, 129 (1974)
- (34) FRIEDEL J.
"Leçon de Cristallographie" Lib. Scient. Blanchard, Paris (1964)
- (35) HODEAU J.L., MAREZIO M., SCHLENKER C., BUDER R. et LAKKIS S.
J. Appl. Cryst., 9, 391 (1976)
- (36) SCHLENKER C., LAKKIS S., AHMED S., HODEAU J.L. et MAREZIO M.
J. Phys., C10, L 151 (1977)
- (37) MAREZIO M., McWHAN D.B., DERNIER P.D. et REMEIKA J.P.
Phys. Rev. Lett., 28, 1390 (1972)

- (38) AHMED S., SCHLENKER C. et BUDER R.
Conférence ICMAO, Israël (août 1977)
- (39) DOYLE P.A. et TURNER P.S.
Acta Cryst., A 24, 390 (1968)
- (40) CROMER D.T. et LIBERMAN D.
J. of Chem. Phys., 53, 1891 (1970)
- (41) GHEDIRA M., VINCENT H., MAREZIO M.
J. Solid State Chem. (à paraître)
- (42) GHEDIRA M., CHENAVAS J. et MAREZIO M.
J. Phys., C10, (1977) (à paraître)
- (43) ZACHARIASEN
Communication faite lors de son passage au laboratoire
- (44) McWHAN D.B., MAREZIO M., REMEIKA J.P. et DERNIER P.D.
Phys. Rev., B 10, 490 (1974)
- (45) DERNIER P.D.
J. Phys. Chem. Solids, 31, 2569 (1970)
- (46) GHEDIRA M.
Thèse de 3e cycle, Grenoble (1977)
- (47) MAREZIO M., McWHAN D.B., REMEIKA J.P. et DERNIER P.D.
Phys. Rev., B 5, 2541 (1972)
- (48) LONGO J.M. et KIERKEGAARD P.
Acta Chem. Scand., 24, 420 (1970)
- (49) MAREZIO M., TRANQUI D., LAKKIS S. et SCHLENKER C.
Phys. Rev., B 15, (1977) (à paraître)

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 25 mai 1977

Le Président de la thèse

E. F. Burtant

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

Robert Cau

