



**HAL**  
open science

## Synthèse et étude de bronzes de vanadium oxyfluorés de formule $M_xV_2O_5-yF_y$ ( $M = Li, Na$ ) et $K_xVO_3xF_3-3x$

Alain Carpy

### ► To cite this version:

Alain Carpy. Synthèse et étude de bronzes de vanadium oxyfluorés de formule  $M_xV_2O_5-yF_y$  ( $M = Li, Na$ ) et  $K_xVO_3xF_3-3x$ . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1970. Français. NNT : 1970BORUS743 . tel-00162882

**HAL Id: tel-00162882**

**<https://theses.hal.science/tel-00162882>**

Submitted on 16 Jul 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

3<sup>me</sup> CYCLE  
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre 743

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN CHIMIE

MENTION CHIMIE MINÉRALE

PAR

**Alain CARPY**

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Synthèse et étude de bronzes de vanadium oxyfluorés  
de formule  $M_x V_2 O_{5-y} F_y$  ( $M = Li, Na$ ) et  $K_x VO_{3x} F_{3-3x}$

Soutenue le 21 mars 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER .....	<i>Président</i>
M. FAYARD .....	} <i>Examineurs</i>
G. GALY .....	
M. POUCHARD .....	
A. CASALOT .....	

Université  
de  
BORDEAUX  
====

FACULTE DES SCIENCES  
-----

Doyens honoraires : M. BRUS  
M. CALAS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Melle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	
M. SCHOELLER	
M. AVEL	

Professeurs :

M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique

M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie physique
M. DAVID	Physiologie végétale
M. BLAIZOT	Physiologie de la nutrition
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie

M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE	Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
Melle LAFFITTE	Physique
M. CLIN	Géologie
M. DESTRIAU	Chimie
M. BOTHOREL	Chimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. ANDRE	Zoologie et physiologie animale
M. SOURISSEAU	Chimie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. RIBEREAU-GAYON P.	Chimie oenologie

Melle DUTRIEU	Physiologie animale
M. MOYES	Géologie
M. AUROUZE	Hydrogéologie
M. N.	Calcul infinitésimal
M. N.	Informatique

Maître de Conférences honoraire : M. DE PUYMALY

Maîtres de Conférences :

Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. DRESS	Mathématiques
M. GARNIER	Biophysique
M. MENDES FRANCE	Mathématiques
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. MARTINET	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. MINNAERT	Physique théorique
M. ABGRALL	Physique théorique
M. BOISSEAU	Biologie générale
M. NASLAIN	Chimie minérale
M. ONILLON	Chimie minérale
M. HOGBE	Mathématiques

Conseiller Administratif : M. LLORENS

*A mes parents*

*A ma famille*

*Témoignage de ma profonde affection.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur le Professeur HAGENMULLER, Directeur du Laboratoire de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de BORDEAUX pour l'accueil qu'il nous a réservé et l'intérêt qu'il a porté à nos recherches.*

*Monsieur GALY, Maître de Recherches au C.N.R.S. a inspiré et suivi avec enthousiasme nos travaux; il nous a donné le goût de la recherche et plus spécialement de la cristallographie. Nous tenons tout particulièrement à rendre hommage tant à sa compétence sur le plan scientifique qu'à ses qualités humaines.*

*Monsieur le Professeur FAYARD nous honore en venant juger ce travail; qu'il trouve ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.*

*Monsieur POUCHARD, Maître de Conférences et Monsieur CASALOT, Docteur ès Sciences Physiques nous font l'honneur de participer à notre jury de thèse. Nous les en remercions bien vivement ainsi que pour les conseils éclairés qu'ils nous ont prodigués lors de l'étude des propriétés physiques.*

*Que tous mes camarades du laboratoire et plus particulièrement ceux du groupe des " bronzes " trouvent ici le témoignage de mon amitié en remerciement du climat de chaleureuse sympathie qu'ils ont su faire régner.*

## SOMMAIRE

### PREMIERE PARTIE

LES BRONZES OXYFLUORES DE VANADIUM DE FORMULE  
 $M_x V_2 O_{5-y} F_y$  (M = Li, Na).

#### I - Techniques expérimentales

A - Processus réactionnels

1er cas  $x = y$

2ème cas  $x \neq y$  et  $y < x$

B - Modes de préparation

C - Analyse

#### II - Etudes chimique et radiocristallographique

A - Les bronzes  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x$

1 - La série  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x$

a) Rappels des résultats obtenus dans  
la série  $Li_x V_2 O_5$

b) Résultats expérimentaux

2 - Etude de la phase  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x^\alpha$

3 - Etude de la phase  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x^\beta$

4 - Rappels sur la structure des phases  $\beta$

5 - Etude de la phase  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x^{\beta'}$

a) Structure de la phase  $Li_x V_2 O_5^{\beta'}$

b) Phase  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x^{\beta'}$

## B - Les bronzes $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-y} \text{F}_y$

### 1 - La série $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$

a) Rappels des résultats obtenus dans la série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5$

b) Résultats expérimentaux

### 2 - La série $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-y} \text{F}_y$

### 3 - Etude de la phase $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \beta$

a) Symétries. Dimensions de la maille

b) Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

c) Détermination de la structure

d) Affinement

e) Conclusions

### 4 - Etude de la phase $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \alpha'$

a) Système cristallin. Dimensions de la maille

b) Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

c) Remarques liminaires

d) Détermination de la structure

e) Affinement

f) Description de la structure

g) Discussion

## III - Etude magnétique et électrique de quelques bronzes oxyfluorés de sodium

### A - Principes fondamentaux

1 - Détermination de la susceptibilité magnétique

2 - Détermination de la conductivité électrique

B - Etude magnétique et électrique de la phase  
 $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x^\beta$

1 - Etude magnétique

2 - Etude électrique

C - Etude magnétique et électrique de la phase  
 $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x^{\alpha'}$

1 - Etude magnétique

2 - Etude électrique

## DEUXIEME PARTIE

LES BRONZES OXYFLUORES DE VANADIUM DE FORMULE  
 $K_x V O_{3x} F_{3-3x}$

### I - Techniques expérimentales

- A - Processus réactionnels
- B - Modes de préparation

II - Etude préliminaire de la phase  $K_{0,25} V O_{0,75} F_{2,25}$

- A - Symétries
- B - Groupe spatial. Dimensions réelles de la maille
- C - Etude de la fonction de PATTERSON
- D - Etude de la projection de la densité électronique
- E - Description de la structure de base
- F - Discussion

CONCLUSIONS GENERALES.

On appelle " bronzes oxygénés " des phases non - stoechiométriques caractérisées par l'insertion d'ions  $M^{n+}$  dans un réseau oxygéné de composition  $TO_y$ , T étant un élément de transition.

Les ions  $M^{n+}$  peuvent n'occuper que partiellement les sites qui leur sont dévolus dans le réseau oxygéné. La neutralité électrique du réseau implique, au moins formellement, que le métal T se trouve simultanément à deux degrés d'oxydation différents.

Les bronzes oxygénés de vanadium de formule  $M_x V_2 O_5$  dans lesquels M est un élément d'insertion de degré d'oxydation +I, +II ou +III ont fait l'objet d'un important travail d'ensemble au laboratoire tant sur le plan structural que sur celui des propriétés physiques (1 à 7).

Pour un élément M déterminé, les phases  $M_x V_2 O_5$  possèdent une structure qui dépend de la température et du taux d'insertion x. A une température donnée, il existe généralement un domaine d'existence. Les propriétés magnétiques et électriques sont directement tributaires de la structure mais aussi des valeurs de x pour lesquelles cette structure est stable.

Ces phases sont généralement semi-conductrices. Leur grande souplesse de composition permet de jouer sur les divers facteurs intervenant dans le mécanisme de semi-conduction.

Dans le cadre des recherches systématiques développées au laboratoire sur les bronzes de vanadium, J. DARRIET et J. GALY se sont efforcés d'étendre encore ce champ d'investigation en préparant de nouvelles variantes tels les bronzes mixtes de formule  $M_x^{n+} V_{2-y} T_y O_5$  (T= Mo, W).

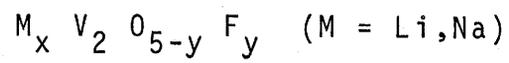
C'est dans cet esprit que nous avons entrepris l'étude des bronzes oxyfluorés de vanadium.

Dans une première partie, nous étudions les bronzes oxyfluorés de formule  $M_x V_2 O_{5-y} F_y$  dans lesquels l'élément d'insertion M est le lithium et le sodium. Les résultats cristallographiques sont comparés avec ceux des séries de bronzes oxygénés. Les propriétés magnétiques et électriques de quelques phases du sodium sont annoncées.

Dans une seconde partie, nous abordons l'étude structurale du bronze oxyfluoré de formule  $K_x V_2 O_{3x} F_{3-3x}$  pour  $x = 0,25$ .

PREMIERE PARTIE

LES BRONZES OXYFLUORES DE VANADIUM DE FORMULE

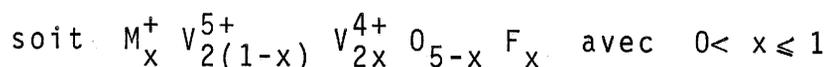
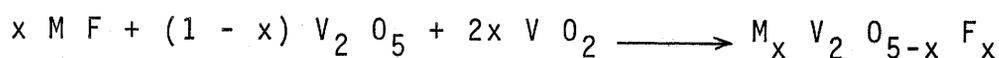


## I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### A - PROCESSUS REACTIONNELS

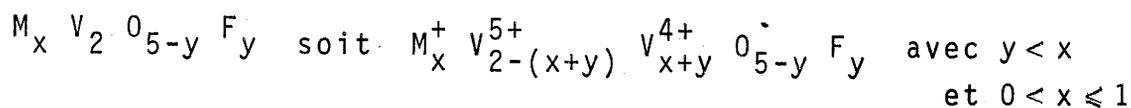
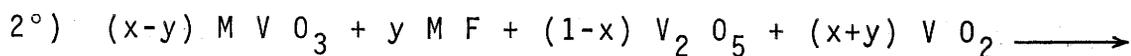
#### 1er cas : $x = y$

Lorsque le taux d'insertion en élément alcalin  $x$  est égal au taux de substitution  $y$  du fluor à l'oxygène, nous avons effectué une synthèse directe à partir du fluorure alcalin et des oxydes  $V_2 O_5$  et  $V O_2$  selon le schéma réactionnel :



#### 2ème cas : $x \neq y$ et $y < x$

Nous opérons par synthèse directe à partir du vanadate alcalin, du fluorure alcalin et des oxydes  $V_2 O_5$  et  $V O_2$ . Le processus réactionnel est le suivant :



### B - MODES DE PREPARATION

Les produits de départ sont broyés au mortier d'agate et mélangés jusqu'à constitution d'une masse homogène. Le mélange est introduit dans un tube d'or qui est ensuite scellé et mis au four. Deux traitements thermiques de 12 heures séparés par un broyage fin sont effectués à  $500^\circ C$  dans le cas où  $M$  est le lithium et  $550^\circ C$  dans le cas où  $M$  est le sodium.

## C - ANALYSE

L'analyse radiocristallographique sur poudre a été effectuée à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS. Le rayonnement X utilisé provenait d'un tube à anticathode de cuivre.

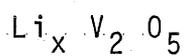
Le dioxyde de vanadium  $V O_2$  se présente sous deux formes allotropiques : l'une quadratique de type rutile à haute température, l'autre monoclinique de type  $Mo O_2$  à basse température. La température à laquelle s'effectue cette transformation réversible est de  $68^{\circ}C$ ; elle est particulièrement sensible à l'analyse thermique différentielle. Il est donc commode, pour s'assurer qu'une réaction est complète, de contrôler l'absence de traces de  $V O_2$  dans l'échantillon par A.T.D..

II - ETUDES CHIMIQUE ET RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

A - LES BRONZES  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x$

1 - La série  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x$

a) Rappels des résultats obtenus dans la série



Dans la série  $Li_x V_2 O_5$  ( $0 < x \leq 1$ ), trois phases avaient été mises en évidence à 650°C (8). L'étude complète du système a été reprise récemment sur monocristaux par J. DARRIET et J. GALY. Ces auteurs ont trouvé une quatrième phase  $\beta'$  dont ils ont précisé la structure. Les résultats obtenus à 650°C sont les suivants :

- 0 < x ≤ 0,04      une phase  $\alpha$  orthorhombique
- 0,22 ≤ x ≤ 0,37      une phase  $\beta$  monoclinique
- 0,44 ≤ x ≤ 0,49      une phase  $\beta'$  monoclinique
- 0,88 ≤ x ≤ 1,00      une phase  $\gamma$  orthorhombique

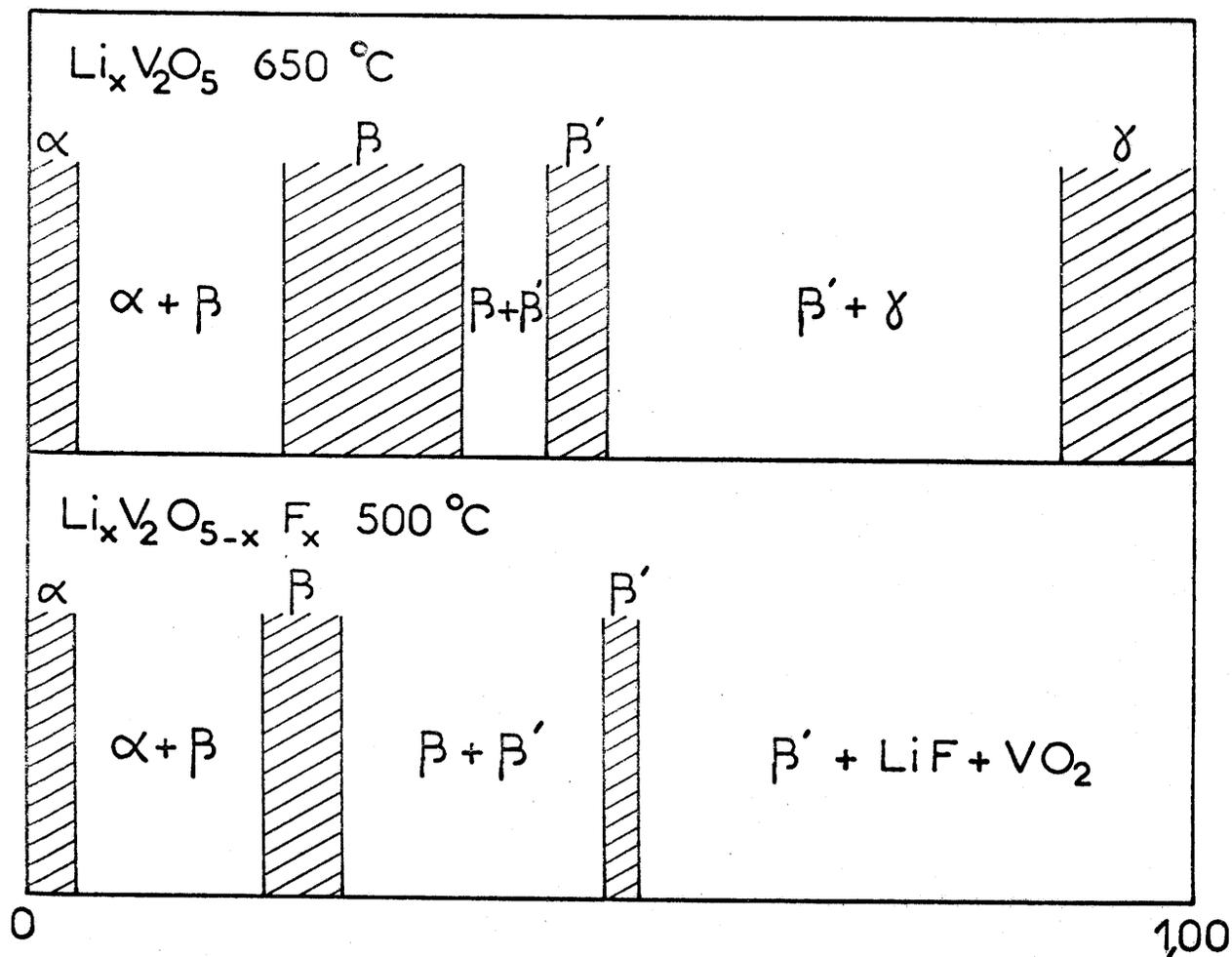
b) Résultats expérimentaux

Dans la série  $Li_x V_2 O_{5-x} F_x$ , l'analyse radio-cristallographique a permis de mettre en évidence trois phases séparées par deux domaines biphasés à 500°C:

- 0 < x ≤ 0,04      une phase  $\alpha$  orthorhombique
- 0,20 ≤ x ≤ 0,27      une phase  $\beta$  monoclinique
- 0,49 ≤ x ≤ 0,52      une phase  $\beta'$  monoclinique

- Pour 0,04 < x < 0,20       $\alpha$  coexiste avec  $\beta$
- 0,27 < x < 0,49       $\beta$  coexiste avec  $\beta'$
- x > 0,52       $\beta'$  coexiste avec Li F et V O<sub>2</sub>.

Ces résultats sont illustrés par la figure I.



Comparaison des divers domaines d'homogénéité des séries  $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_5$  et  $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$  ( $0 < x \leq 1$ )

Fig. 1

## 2 - Etude de la phase $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \alpha$

Par isotypie avec la phase  $\text{Li}_{0,04} \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha$  précédemment étudiée au laboratoire, nous avons pu indexer le spectre de diffraction X de la phase  $\text{Li}_{0,04} \text{V}_2 \text{O}_{4,96} \text{F}_{0,04} \alpha$  dans le système orthorhombique. Les indexations comparées de ces deux phases sont données au tableau I.

Les paramètres cristallins des phases  $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \alpha$  et  $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha$  sont proches de ceux de  $\text{V}_2 \text{O}_5$  et de la phase  $\text{V}_2 \text{O}_{5-\delta} \text{F}_\delta$  ( $0 < \delta \leq 0,13$ ) mise en évidence par M. BAYARD et A. WOLD (9). Les résultats sont rassemblés au tableau II.

## 3 - Etude de la phase $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \beta$

Par isotypie avec la phase  $\text{Li}_{0,30} \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$  nous avons indexé le spectre de diffraction X de la phase  $\text{Li}_{0,25} \text{V}_2 \text{O}_{4,75} \text{F}_{0,25} \beta$  dans le système monoclinique.

Les paramètres cristallins ont été affinés sur I.B.M. 1130. Dans le tableau III, nous comparons les données relatives à  $\text{Li}_{0,25} \text{V}_2 \text{O}_{4,75} \text{F}_{0,25}$  et  $\text{Li}_{0,30} \text{V}_2 \text{O}_5$ . Les distances réticulaires relatives à ces deux phases sont rassemblées au tableau IV.

## 4 - Rappels sur la structure des phases $\beta$

La première étude relative à la structure des phases  $\beta$  a été effectuée par A.D. WADSLEY sur la phase de composition  $\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_5$  (10). La projection idéalisée de la structure sur le plan xOz est donnée à la figure II.

Au sein du réseau, les atomes de vanadium occupent trois sites cristallographiques différents. Les atomes d'oxygène constituent, autour des atomes de vanadium  $V_1$  et  $V_2$ , des octaèdres déformés. L'atome de vanadium  $V_3$  est situé au centre d'une bipyramide à base triangulaire également déformée.

Les octaèdres relatifs à  $V_1$  et  $V_2$  sont associés par l'intermédiaire d'une arête commune. La double chaîne, formée par ces groupements d'octaèdres reliés entre eux par des arêtes et des sommets communs, se développe parallèlement au plan xOy formant ainsi une sorte de feuillet.

TABLEAU I

$\text{Li}_{0,04} \text{V}_2 \text{O}_{4,96} \text{F}_{0,04}$				$\text{Li}_{0,04} \text{V}_2 \text{O}_5$		
hkl	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$	hkl	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$
200	5,78	5,80	8	200	5,73	4
001	4,38	4,39	100	001	4,37	100
101	4,10	4,10	32	101	4,10	10
201	3,492	3,496	3	201	3,490	< 2
110	3,408	3,410	9	110	3,401	4
400	2,890	2,890	11	400	2,878	6
011	2,766	2,769	5	011	2,765	4
111	2,690	2,692	< 2	111	2,688	< 2
310	2,617	2,617	3	310	2,605	2
002	2,191	2,191	18	401	2,396	< 2
102	2,153	2,153	7	002	2,189	15
411	1,998	1,997	< 2	102	2,152	4
302	1,904	1,903	5	411	1,990	2
012	1,867	1,867	4	302	1,907	3
020	1,784	1,784	< 2	012	1,861	2
601	1,763	1,763	< 2	020	)	
				210	) 1,779	2
				601	1,755	< 2
				701	1,537	< 2

TABLEAU II

Phases	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
$\text{Li}_{0,04}\text{V}_2\text{O}_{4,96}\text{F}_{0,04}$	11,558	3,567	4,382	181
$\text{Li}_{0,04}\text{V}_2\text{O}_5$	11,460	3,554	4,368	178
$\text{V}_2\text{O}_5$	11,510	3,563	4,369	179
$\text{V}_2\text{O}_{4,87}\text{F}_{0,13}$	11,500	3,556	4,363	178

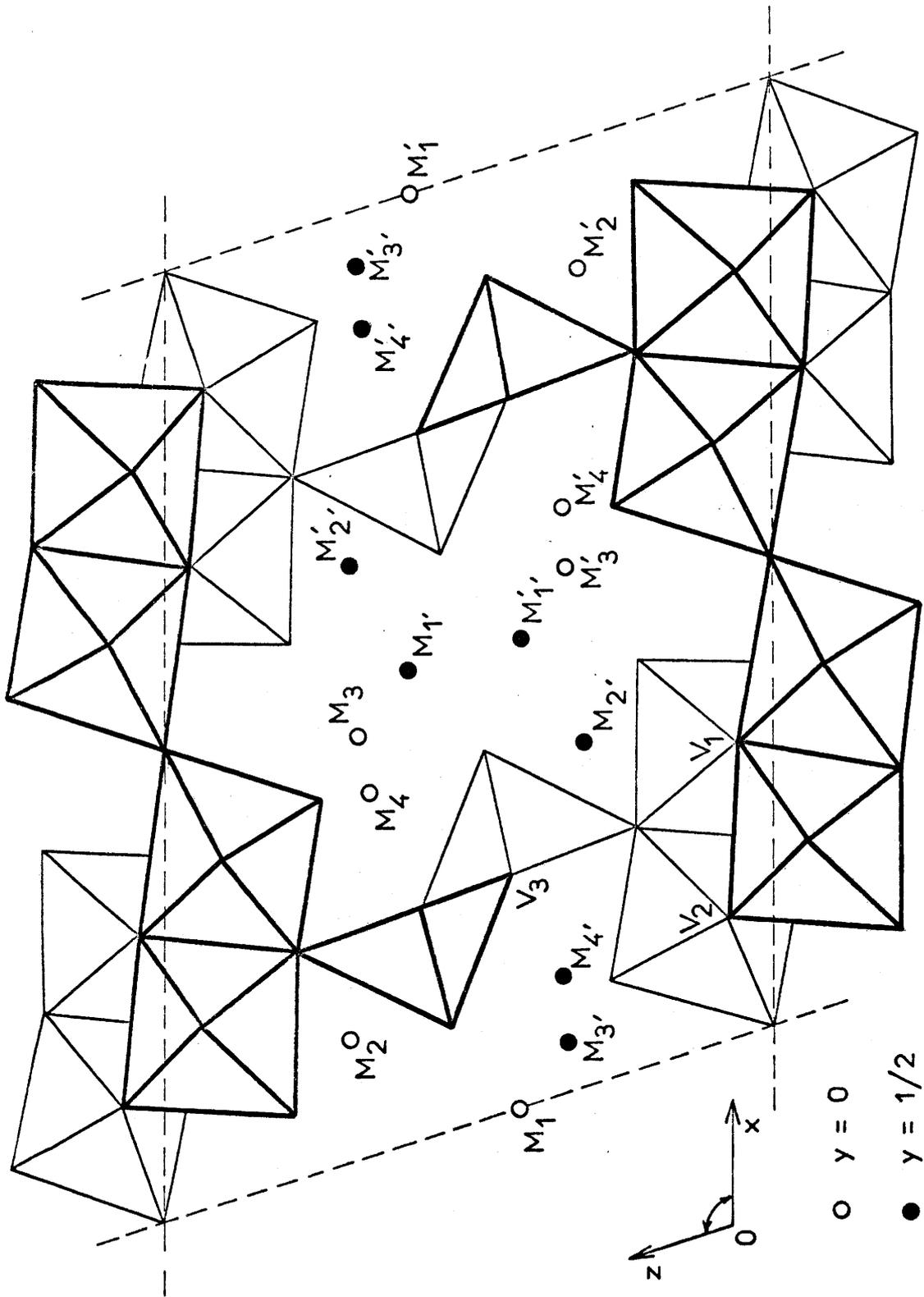
x

TABLEAU III

	$\text{Li}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_{4,75}\text{F}_{0,25}$	$\text{Li}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$
Paramètres	$a = 15,378 \text{ \AA}$ $b = 3,604 \text{ \AA}$ $c = 10,077 \text{ \AA}$ $\beta = 110,35^\circ$	$a = 15,38 \text{ \AA}$ $b = 3,60 \text{ \AA}$ $c = 10,05 \text{ \AA}$ $\beta = 110,70^\circ$
$d_{\text{obs}}$	$3,27 \pm 0,04$	$3,50 \pm 0,04$
$d_{\text{calc}}$	$3,29$	$3,53$
Z	6	6

TABLEAU IV

$\text{Li}_{0,25} \text{V}_2 \text{O}_{4,75} \text{F}_{0,25}$				$\text{Li}_{0,30} \text{V}_2 \text{O}_5$		
hkl	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I/I_0$	hkl	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I/I_0$
001	9,45	9,48	75	001	9,4	13
200	7,21	7,22	100	200	7,2	100
20 $\bar{1}$	7,03	7,03	7	201	4,92	7
201	4,96	4,96	14	002	4,69	6
002	4,72	4,73	35	40 $\bar{1}$	3,87	6
40 $\bar{1}$	3,84	3,84	6	400	3,610	19
400	3,605	3,603	15	110	} 3,501	3
202	3,440	3,438	19	40 $\bar{2}$		
11 $\bar{1}$	3,373	3,373	26	11 $\bar{1}$	3,372	11
111	3,193	3,194	8	111	3,184	2
003	3,149	3,150	15	003	3,129	4
401	3,035	3,034	56	401	3,025	39
40 $\bar{3}$	2,930	2,930	28	31 $\bar{1}$	2,952	22
310	2,883	2,882	4	310	2,887	< 2
31 $\bar{2}$	2,727	2,729	10	31 $\bar{2}$	2,728	4
112	2,703	2,703	3	60 $\bar{2}$	} 2,518	8
311	2,610	2,610	3	204		
203	2,576	2,576	4	11 $\bar{3}$	2,442	< 2
60 $\bar{2}$	2,526	} 2,520	14	600	} 2,398	3
204	2,519					
11 $\bar{3}$	2,445	2,445	5	404	} 2,348	2
404	2,394	2,394	5	603		
004	2,362	2,362	9	004	} 2,255	2
510	2,252	2,251	5	312		
601	2,157	2,157	24	601	2,152	24
204	2,044	2,044	4	40 $\bar{5}$	1,980	11
114	2,039	2,039	4	313	1,930	8
40 $\bar{5}$	1,981	1,981	14	80 $\bar{3}$	) 1,873	7
80 $\bar{2}$	1,921	1,921	3	114		
005	1,890	1,890	3	005	) 1,836	3
71 $\bar{1}$	1,863	1,863	2	512		
512	1,847	1,847	< 2	800	) 1,799	7
60 $\bar{5}$	1,826	1,826	2	020		
020	1,802	1,802	9	021	1,773	2
314	1,665	1,665	2	220	) 1,743	< 2
603	1,653	1,653	2	22 $\bar{1}$		
513	1,634	1,634	2	513	1,623	3
006	1,575	1,575	5	006	1,564	3
421	1,549	1,550	3	421	) 1,547	7
42 $\bar{3}$	1,535	1,535	4	91 $\bar{2}$		
31 $\bar{6}$	1,522	1,523	5			
516	1,495	1,496	6			



Projection idéalisée d'une phase  $\beta$  sur le plan  $xOz$

Fig. 2

Les bipyramides à base triangulaire constituent également des chaînes à arêtes communes parallèles à Oy. Elles lient entre eux les feuilletts d'octaèdres, assurant ainsi la cohésion tridimensionnelle du réseau. Cet ensemble ménage de véritables tunnels parallèles à l'axe Oy, dans lesquels viennent s'insérer les ions  $M^{n+}$ .

Les sites occupés par les ions  $M^{n+}$  sont groupés deux à deux. Ils se trouvent au centre d'un dodécaèdre aux sommets duquel sont placés les atomes d'oxygène. La distance  $M_1 - M_1$ , étant trop faible, ils ne peuvent accueillir statistiquement qu'un seul cation et sont remplis à 50 %. La limite théorique des phases  $\beta$  est donc obtenue lorsque le taux d'insertion x prend la valeur 0,33.

#### 5 - Etude de la phase $Li_x V_2 O_{5-x} F_x \beta'$

##### a) Structure de la phase $Li_x V_2 O_5 \beta'$

En vue d'une analyse radiocristallographique approfondie, J. DARRIET et J. GALY ont préparé des monocristaux de la phase  $Li_x V_2 O_5 \beta'$  pour  $x = 0,48$  (11).

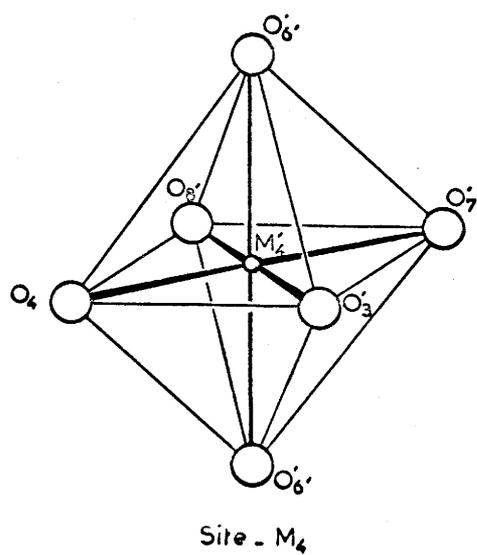
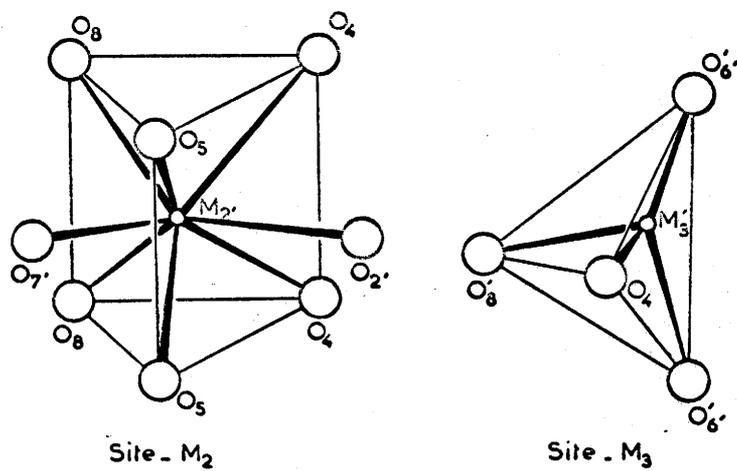
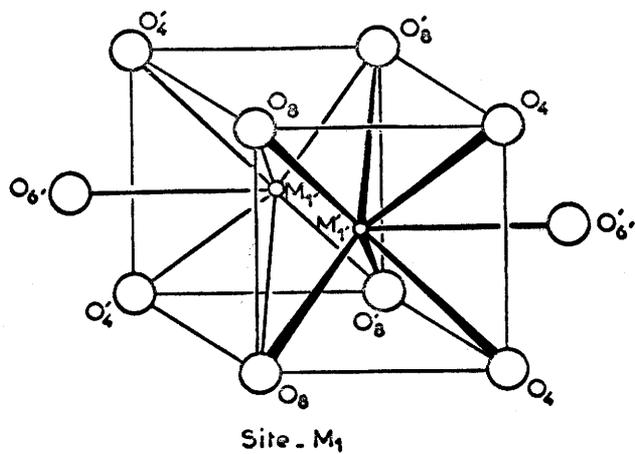
Les auteurs ont alors envisagé tous les sites M possibles pour les ions  $Li^+$  :

- les sites  $M_1$  précédents au centre d'un dodécaèdre
- les sites  $M_2$  au centre d'un prisme droit à base triangulaire
- les sites  $M_3$  au centre d'un tétraèdre
- les sites  $M_4$  au centre d'un octaèdre.

Ces sites sont représentés à la figure III.

Les auteurs ont montré, de façon précise, malgré le faible pouvoir diffusant des ions  $Li^+$ , que ceux-ci sont tous localisés dans les sites tétraédriques  $M_3$ .

Cette localisation entraîne, pour la phase  $\beta'$ , une limite théorique supérieure correspondant à  $x = 0,67$ .



Sites M possibles dans la phase  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5 \beta'$

Fig. 3

b) Phase  $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \beta'$

Par isotypie avec la phase  $\text{Li}_{0,48} \text{V}_2 \text{O}_5 \beta'$  nous avons indexé le spectre de diffraction X de la phase  $\text{Li}_{0,49} \text{V}_2 \text{O}_{4,51} \text{F}_{0,49} \beta'$ . Nous avons rassemblé au tableau V les données relatives à ces deux phases.

Nous remarquons que le paramètre a et l'angle  $\beta$  de la phase  $\beta'$  oxyfluorée sont sensiblement modifiés par rapport à leurs homologues de la phase  $\beta'$  oxygénée.

Les distances réticulaires relatives à ces deux phases sont données au tableau VI.

B - LES BRONZES  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-y} \text{F}_y$

1 - La série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$

a) Rappels des résultats obtenus dans la série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5$ .

Dans la série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5$  ( $0 < x \leq 1$ ), trois phases ont été mises en évidence à 600°C (12) :

$0 < x \leq 0,02$	une phase $\alpha$ orthorhombique
$0,22 \leq x \leq 0,40$	une phase $\beta$ monoclinique
$0,70 \leq x \leq 1,00$	une phase $\alpha'$ orthorhombique

Une quatrième phase  $\beta'$  de symétrie monoclinique a été signalée. Nous avons retrouvé cette phase pour  $0,65 \leq x \leq 0,67$ ; elle n'est stable que jusqu'à 550°C.

b) Résultats expérimentaux

Dans la série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$ , l'analyse radio-cristallographique a permis d'isoler deux phases. Leurs domaines d'existence sont séparés par un domaine biphasé à 550°C.

$0,18 \leq x \leq 0,33$	une phase $\beta$ monoclinique
$0,95 \leq x \leq 1,00$	une phase $\alpha'$ orthorhombique

TABLEAU V

	$\text{Li}_{0,49}\text{V}_2\text{O}_{4,51}\text{F}_{0,49}$	$\text{Li}_{0,48}\text{V}_2\text{O}_5$
Paramètres	$a = 14,06 \text{ \AA}$ $b = 3,61 \text{ \AA}$ $c = 10,14 \text{ \AA}$ $\beta = 101^\circ 27'$	$a = 15,26 \text{ \AA}$ $b = 3,62 \text{ \AA}$ $c = 10,10 \text{ \AA}$ $\beta = 107^\circ 37'$
$d_{\text{obs}}$	-	$3,44 \pm 0,04$
$d_{\text{calc}}$	3,61	3,48
Z	6	6

TABLEAU VI

$\text{Li}_{0,49} \text{V}_2 \text{O}_{4,51} \text{F}_{0,49}$			$\text{Li}_{0,48} \text{V}_2 \text{O}_5$		
hkl	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$	hkl	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0$
001	9,96	67	001	9,60	55
200	6,92	100	200	7,26	100
20 $\bar{1}$	6,30	9	20 $\bar{1}$	6,90	23
002	4,97	21	201	5,10	15
202	3,69	10	002	4,81	26
110	) 3,50	4	40 $\bar{1}$	3,80	13
40 $\bar{1}$			400	3,64	30
111	3,26	15	202	3,55	26
401	3,071	28	11 $\bar{1}$	3,38	20
11 $\bar{2}$	2,928	30	111	3,22	15
31 $\bar{1}$	2,841	4	401	3,102	100
20 $\bar{4}$	2,513	14	31 $\bar{1}$	2,878	23
004	2,483	2	31 $\bar{2}$	2,710	5
601	2,147	13	203	2,650	5
51 $\bar{3}$	1,974	7	60 $\bar{1}$	2,525	5
602	1,944	8	11 $\bar{3}$	2,459	< 2
020	1,806	6	004	2,405	5
006	1,657	5	31 $\bar{3}$	2,365	5
			60 $\bar{3}$	2,298	< 2
			510	2,266	5
			601	2,197	55
			313	1,966	5
			602	1,941	10
			80 $\bar{2}$	1,903	13
			512	1,886	< 2
			71 $\bar{1}$	1,862	< 2
			020	1,809	5
			80 $\bar{4}$	1,724	< 2
			603	1,705	5
			513	1,674	< 2
			006	1,605	5

Pour  $0 < x < 0,18$   $V_2 O_5$  coexiste avec  $\beta$   
 $0,33 < x < 0,95$   $\beta$  coexiste avec  $\alpha'$

Ces résultats sont rassemblés à la figure IV.

L'absence de phase  $\alpha$ , la première constatée dans une série de bronzes de vanadium, nous a quelque peu surpris. Elle s'explique vraisemblablement par la moindre stabilité du réseau lorsque le fluor se substitue à l'oxygène.

### 2 - La série $Na_x V_2 O_{5-y} F_y$

L'étude des bronzes de composition  $Na_x V_2 O_{5-y} F_y$  avec  $y < x$  et  $0 < x \leq 1$ , se ramène à l'étude du système ternaire  $V_2 O_5 - Na V_2 O_5 - Na V_2 O_4 F$ .

Dans ce système, l'analyse radiocristallographique a montré l'existence de trois domaines de solutions solides à  $550^\circ C$  :

- un petit domaine de solution solide de type  $\alpha$  orthorhombique -
- un large domaine de solution solide de type  $\beta$  monoclinique -
- un large domaine de solution solide de type  $\alpha'$  orthorhombique -

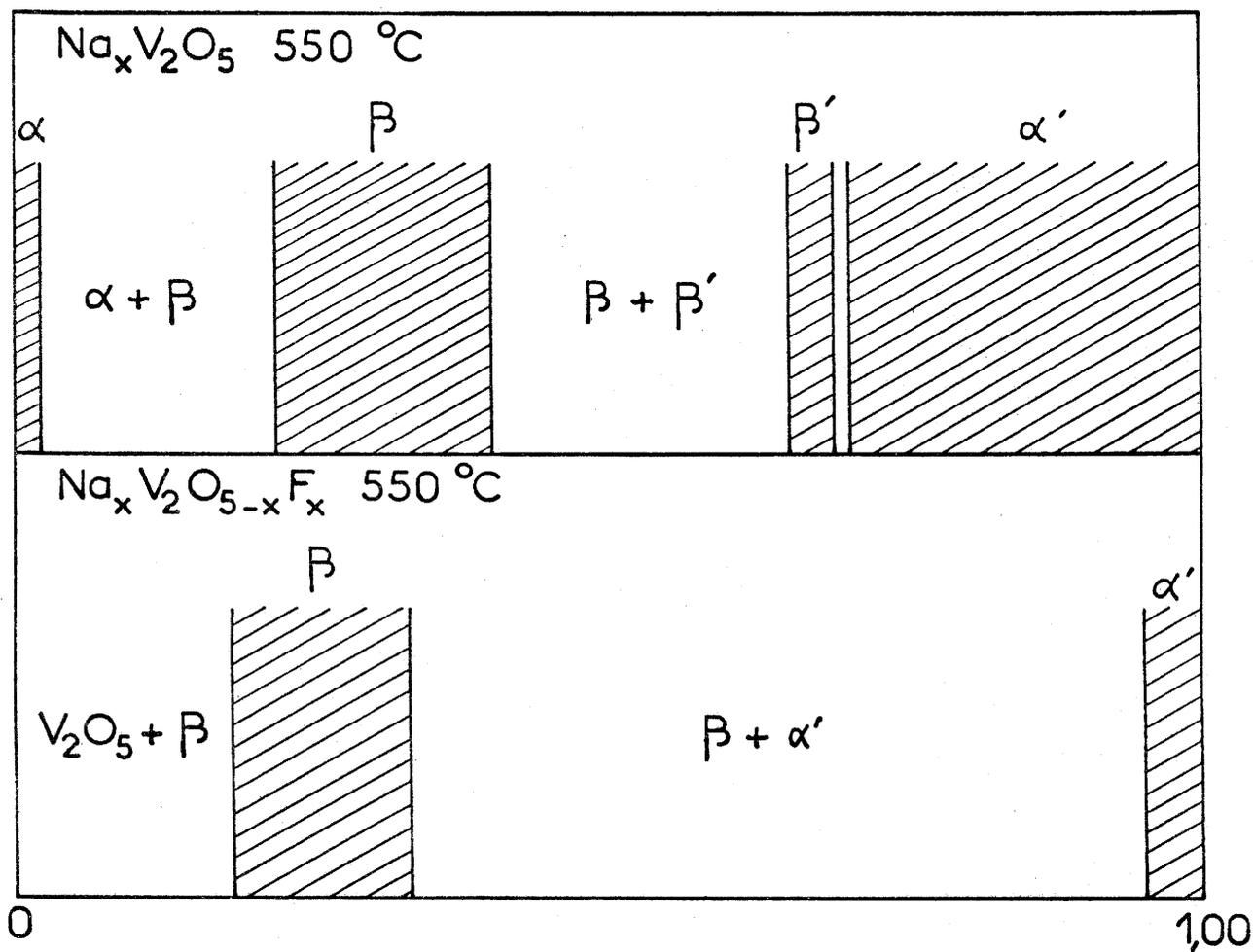
Ces trois domaines sont représentés à la figure V.

### 3 - Etude de la phase $Na_x V_2 O_{5-x} F_x$

Nous avons obtenu un monocristal après fusion à  $580^\circ C$ , suivie d'un refroidissement lent, d'une poudre de composition  $Na_{0,33} V_2 O_{4,67} F_{0,33}$ . Il se présente sous forme d'une aiguille de couleur bleu foncé à reflets métalliques.

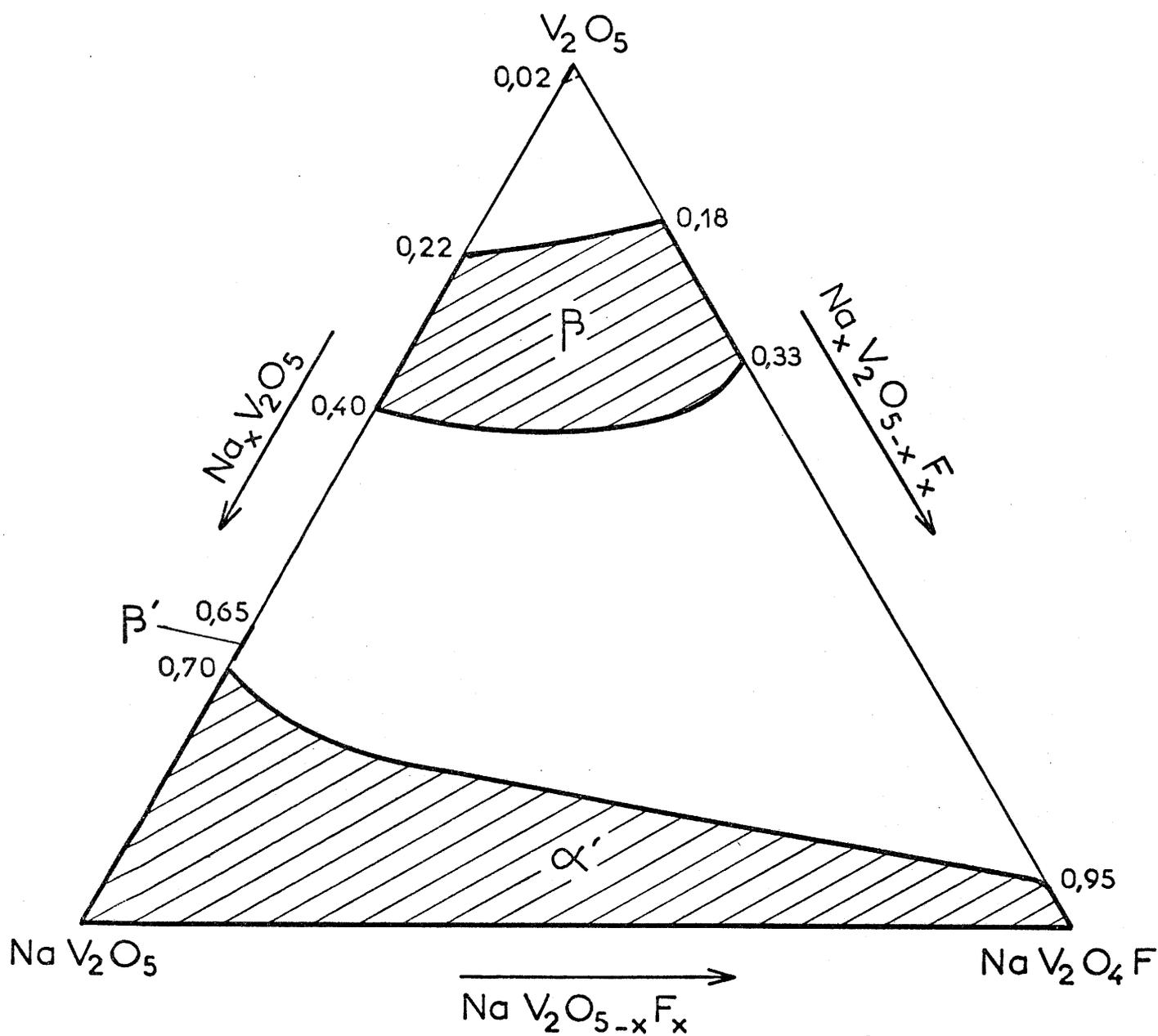
#### a) Symétries. Dimension de la maille

La phase  $\beta$  cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres sont les suivants :



Comparaison des divers domaines d'homogénéité des  
 séries  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5$  et  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$  ( $0 < x \leq 1$ )

Fig. 4



Système  $V_2O_5 - Na_2V_2O_5 - Na_2V_2O_4F$   
 à  $550^\circ C$

Fig. 5

$$\begin{aligned} a &= 15,360 \pm 0,008 \text{ \AA} \\ b &= 3,615 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 10,093 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ \beta &= 109,00 \pm 0,05^\circ \end{aligned}$$

Nous avons rassemblé au tableau VII les distances réticulaires assorties de leurs indexations des phases  $\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_{4,67} \text{F}_{0,33} \beta$  et  $\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$

Les paramètres de la maille élémentaire de la phase  $\beta$  oxyfluorée évoluent très peu avec la composition, à l'exception toutefois du paramètre  $a$  qui diminue légèrement (figure VI).

b) Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille

La condition d'existence qui découle de l'étude des diagrammes de WEISSENBURG est la suivante :

$$hkl \quad h + k = 2n$$

Elle correspond à trois groupes spatiaux  $C2$ ,  $Cm$  et  $C2/m$ .

La densité mesurée ( $d_{\text{obs}} = 3,54 \pm 0,05$ ) donne six motifs  $\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_{4,67} \text{F}_{0,33}$  par maille. La densité calculée ( $d_{\text{calc}} = 3,57$ ) est très voisine.

Ces données se rapprochent de celles de la phase  $\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$  de A.D. WADSLEY.

Nous avons rassemblé au tableau VIII les données relatives à ces deux phases.

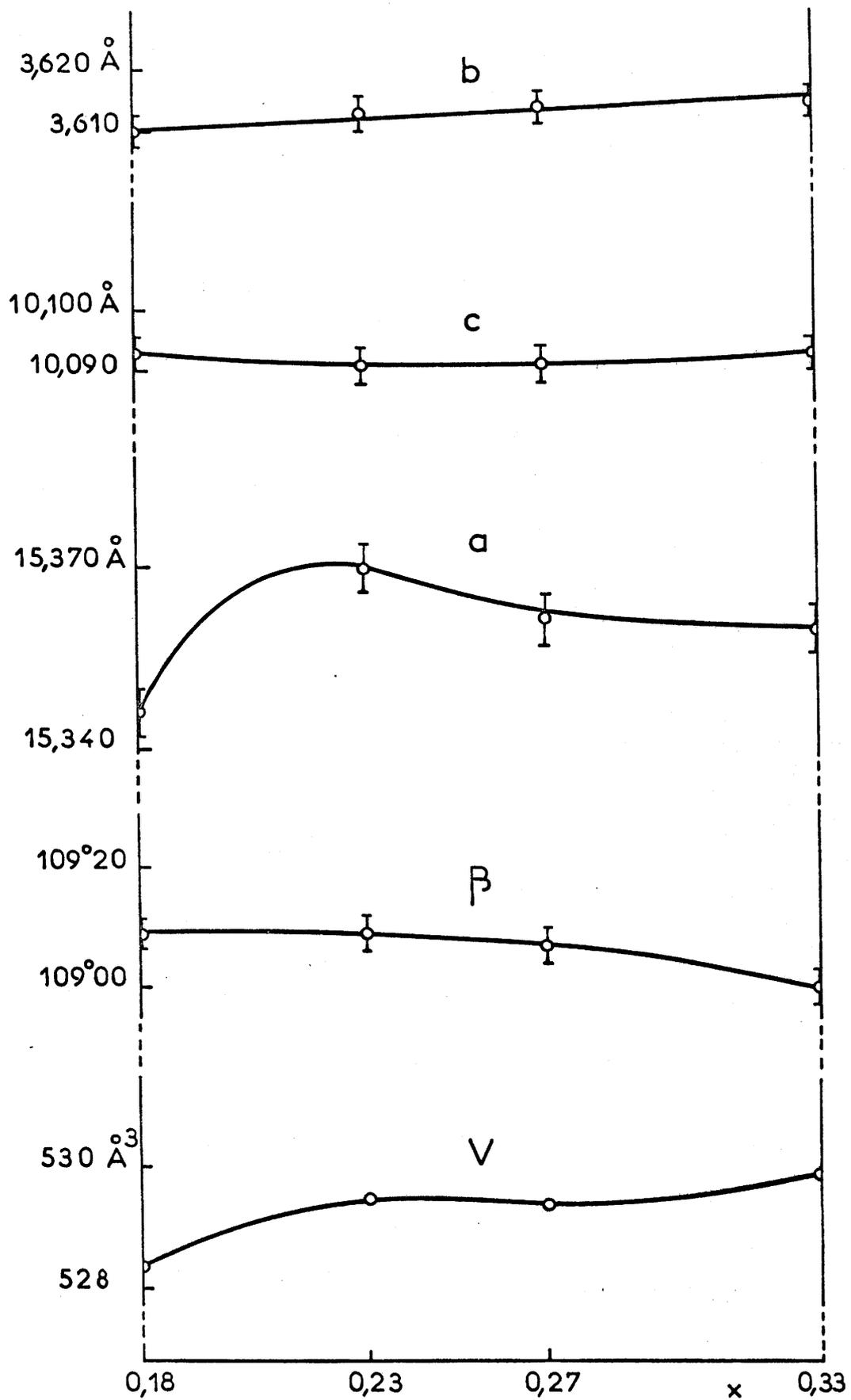
c) Détermination de la structure

Pour déterminer une structure, il convient de comparer les facteurs de structure obtenus à partir des intensités diffractées avec ceux donnés par le calcul.

Le rayonnement utilisé correspondait à celui d'une anticathode de cuivre ( $\text{Cu K } \alpha$ ). La valeur des intensités a été mesurée sur les diagrammes de WEISSENBURG à l'aide d'un microdensitomètre.

TABLEAU VII

$\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_{4,67} \text{F}_{0,33}$				$\text{Na}_{0,33} \text{V}_2 \text{O}_5$		
hkl	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I/I_0$	hkl	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$I/I_0$
001	9,54	9,54	30	001	9,51	45
200	7,26	7,28	100	200	7,26	100
20 $\bar{1}$	6,98	6,99	4	20 $\bar{1}$	7,05	5
201	5,04	5,04	4	201	5,02	5
002	4,77	4,77	12	002	4,76	25
40 $\bar{1}$	3,83	3,84	7	40 $\bar{1}$	3,855	10
110	3,508	3,506	14	400	3,639	10
11 $\bar{1}$	3,380	3,381	29	40 $\bar{2}$	3,475	14
111	3,212	3,209	26	11 $\bar{1}$	3,382	14
401	3,077	3,075	36	20 $\bar{3}$	3,344	4
40 $\bar{3}$	2,907	2,905	23	111	3,209	6
112	2,726	2,725	15	003	3,167	6
311	2,633	2,631	4	401	3,069	60
20 $\bar{4}$	2,523	2,525	5	40 $\bar{3}$	2,924	40
11 $\bar{3}$	2,454	2,454	4	310	2,898	5
004	2,386	2,386	4	31 $\bar{2}$	2,730	10
113	2,269	2,267	4	311	2,631	4
601	2,183	2,182	14	203	2,600	4
40 $\bar{5}$	1,975	1,977	8	402	2,521	8
602	1,921	1,920	4	600	2,450	4
512	1,870	)		60 $\bar{3}$	2,392	6
71 $\bar{1}$	1,867	) 1,869	3	004	2,375	8
020	1,808	1,808	10	510	2,265	4
22 $\bar{1}$	1,7497	)		601	2,178	20
404	1,7495	) 1,7500	< 2	403	2,067	2
513	1,6567	1,6565	15	40 $\bar{5}$	1,9782	12
				80 $\bar{2}$	1,9289	5
				602	1,9143	2
				71 $\bar{1}$	1,8717	2
				800	1,8164	15
				020	1,8060	4
				80 $\bar{4}$	1,7552	5



Evolution des paramètres de la phase

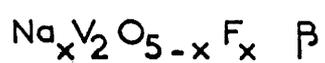


Fig. 6

TABLEAU VIII

	$\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_{4,67}\text{F}_{0,33}$	$\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$
Paramètres	$a = 15,360 \text{ \AA}$ $b = 3,615 \text{ \AA}$ $c = 10,093 \text{ \AA}$ $\beta = 109,00^\circ$	$a = 15,44 \text{ \AA}$ $b = 3,61 \text{ \AA}$ $c = 10,08 \text{ \AA}$ $\beta = 109,6^\circ$
Groupe spatial	C 2/m	C 2/m
$d_{\text{obs}}$	$3,54 \pm 0,004$	$3,55 \pm 0,04$
$d_{\text{calc}}$	3,57	3,57
Z	6	6

Les intensités observées sont corrigées uniquement par le facteur de LORENTZ-polarisation. Le facteur de structure observé  $F_o$  est alors donné par la relation :

$$F_o = \sqrt{I_o \cdot \frac{1}{LP}}$$

Le facteur d'échelle  $K$  relie les facteurs de structure observés  $F_o$  aux facteurs de structure calculés  $F_c$  :

$$K = \frac{\sum |F_c|}{\sum F_o}$$

Le facteur de reliabilité  $R$  caractérise la validité d'une structure. Il est donné par la relation :

$$R = \frac{\sum |KF_o - |F_c||}{\sum |F_c|}$$

Tous les calculs ont été réalisés sur IBM 1130.

#### d) Affinement

Nous avons choisi comme groupe spatial  $C2/m$  et comme coordonnées de départ les coordonnées de A.D. WADSLEY.

Après quelques cycles d'affinement, le facteur de reliabilité diminue jusqu'à une valeur  $R = 0,073$  pour l'ensemble des 380 taches observées sur les strates  $h0l$ ,  $h1l$  et  $h2l$ .

Cette faible valeur du facteur de reliabilité justifie des coordonnées réduites des atomes et les distances interatomiques rassemblées au tableau IX.

#### e) Conclusions

Nous donnons à la figure VII la projection du réseau sur le plan  $xOz$ . La structure est isotype de la structure des phases  $\beta$  oxygénées. Nous n'avons pu mettre en évidence un ordre entre les atomes d'oxygène et de fluor.

TABLEAU IX

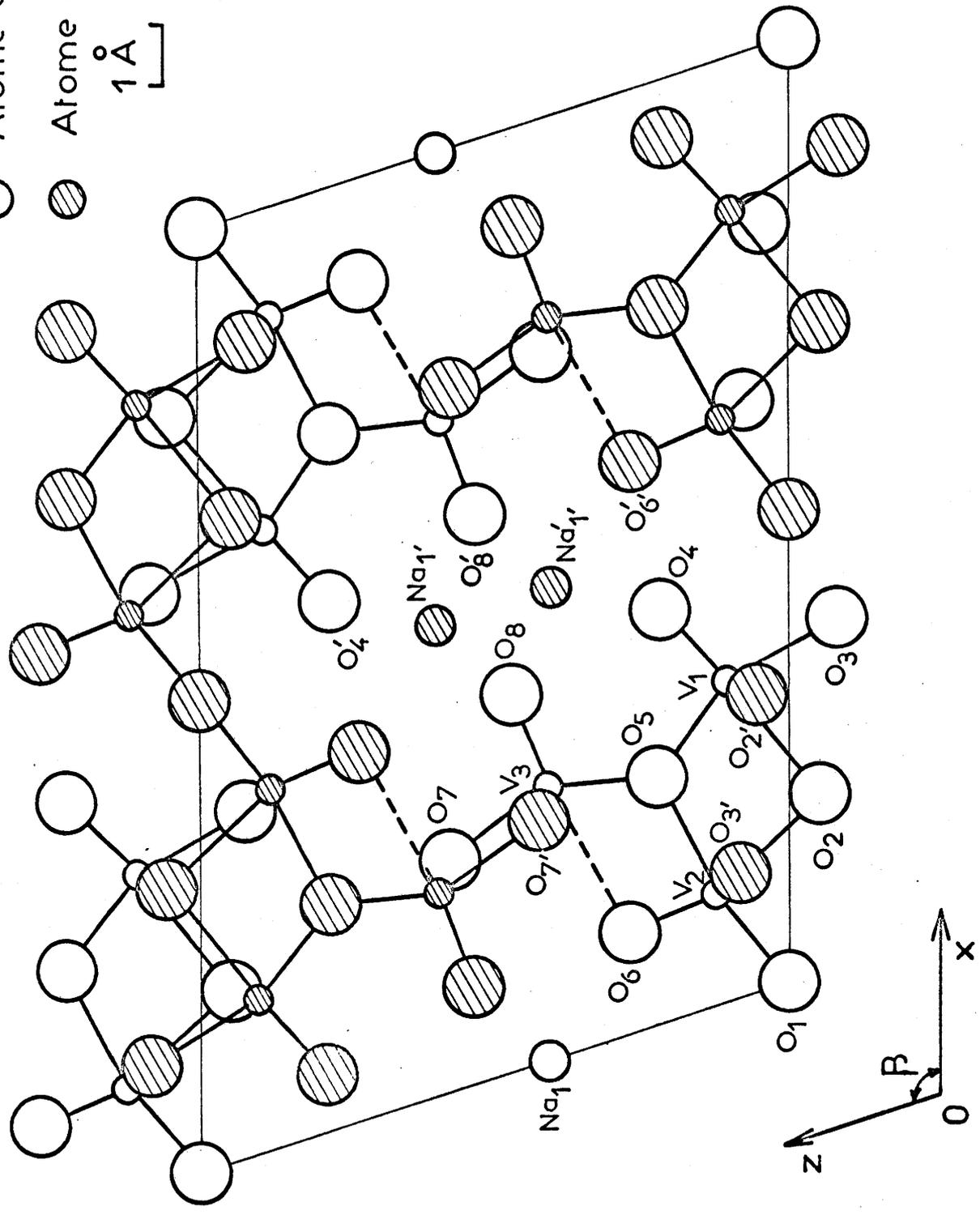
Coordonnées réduites des atomes dans  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_{4,67}\text{F}_{0,33}$

Atomes	x	y	z	Positions
V <sub>1</sub>	0,3375	0	0,1008	4(i)
V <sub>2</sub>	0,1178	0	0,1197	4(i)
V <sub>3</sub>	0,2880	0	0,4108	4(i)
O <sub>1</sub>	0	0	0	2(a)
O <sub>2</sub>	0,1860	0	-0,0551	4(i)
O <sub>3</sub>	0,3675	0	-0,0799	4(i)
O <sub>4</sub>	0,4355	0	0,2166	4(i)
O <sub>5</sub>	0,2623	0	0,2210	4(i)
O <sub>6</sub>	0,1066	0	0,2723	4(i)
O <sub>7</sub>	0,2439	0	0,5775	4(i)
O <sub>8</sub>	0,3962	0	0,4689	4(i)
Na <sub>1</sub>	0,0014	0	0,4042	4(i)

Distances interatomiques en Å ( $\pm 0,05$  (Å))

Na <sub>1</sub> <sup>i</sup> - Na <sub>1</sub> <sup>i</sup>	1,95	V <sub>1</sub> - O <sub>5</sub>	1,94	V <sub>2</sub> - O <sub>3</sub> <sup>i</sup>	1,88
Na <sub>1</sub> <sup>i</sup> - O <sub>4</sub>	2,57	V <sub>1</sub> - O <sub>2</sub> <sup>i</sup>	1,87	V <sub>2</sub> - V <sub>3</sub>	3,23
Na <sub>1</sub> <sup>i</sup> - O <sub>8</sub>	2,65	V <sub>1</sub> - V <sub>2</sub>	3,46	V <sub>3</sub> - O <sub>5</sub>	1,83
Na <sub>1</sub> <sup>i</sup> - O <sub>6</sub> <sup>i</sup>	2,42	V <sub>1</sub> - V <sub>3</sub>	3,46	V <sub>3</sub> - O <sub>6</sub>	2,68
Na <sub>1</sub> <sup>i</sup> - O <sub>8</sub> <sup>i</sup>	2,46	V <sub>2</sub> - O <sub>1</sub>	1,82	V <sub>3</sub> - O <sub>7</sub>	2,02
V <sub>1</sub> - O <sub>2</sub>	2,34	V <sub>2</sub> - O <sub>2</sub>	2,34	V <sub>3</sub> - O <sub>8</sub>	1,57
V <sub>1</sub> - O <sub>3</sub>	2,03	V <sub>2</sub> - O <sub>5</sub>	2,12	V <sub>3</sub> - O <sub>7</sub> <sup>i</sup>	1,89
V <sub>1</sub> - O <sub>4</sub>	1,57	V <sub>2</sub> - O <sub>6</sub>	1,61		

- Atome en  $y = 0$
  - ◐ Atome en  $y = \frac{1}{2}$
- 1 Å



Projection de la structure de  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_{4,67}\text{F}_{0,33}$  sur le plan (010)

Fig. 7

4 - Etude de la phase  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \alpha'$

L'étude de cette phase a été effectuée sur un monocristal pour la composition  $x = 1$  soit  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ . Le cristal a été obtenu après fusion à  $720^\circ\text{C}$  suivie d'un refroidissement lent, de la poudre correspondante. Il se présente sous forme d'une plaquette prismatique noire.

a) Système cristallin. Dimensions de la maille.

La phase  $\alpha'$  cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 11,318 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ b &= 3,609 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 4,802 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les indexations comparées de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F} \alpha'$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_5 \alpha'$  sont données au tableau X.

b) Groupe spatial. Densité. Nombre de motifs par maille.

Les clichés de WEISSENBERG n'ont permis de mettre en évidence qu'une seule règle d'existence, :

$$hk0 \quad h + k = 2n$$

Cette règle est identique à celle observée pour  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha$  ou  $\text{NaV}_2\text{O}_5 \alpha'$ . Elle correspond aux deux groupes spatiaux  $C_{2v}^7$  ou  $D_{2h}^{13}$ .

La densité mesurée ( $d_{\text{obs}} = 3,50 \pm 0,04$ ) est en excellent accord avec la densité calculée ( $d_{\text{calc}} = 3,52$ ); elle impose deux motifs  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  par maille.

c) Remarques liminaires.

Les paramètres de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha$ ,  $\text{NaV}_2\text{O}_5 \alpha'$  et  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  rassemblés au tableau XI sont très voisins.

TABLEAU X

Na V <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F				Na V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
hkl	d <sub>cal</sub> (Å)	d <sub>obs</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl	d <sub>cal</sub> (Å)	d <sub>obs</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
200	5,66	5,67	< 2	200	5,66	5,66	3
001	4,80	4,80	100	001	4,80	4,80	100
101	4,421	4,423	6	101	4,417	4,418	5
201	3,661	3,663	8	201	3,659	3,663	3
110	3,438	3,438	6	110	3,440	3,440	4
301	2,967	2,969	12	301	2,965	2,966	8
011	2,885	2,887	7	011	2,885	2,885	10
400	2,829	2,829	3	400	2,830	2,831	< 2
111	2,796	2,798	4	111	2,796	2,796	2
310	2,608	2,608	4	310	2,609	2,608	3
002	2,401	2,402	14	002	2,399	2,398	23
102	2,349	2,350	6	102	2,346	2,346	6
302	2,026	2,026	< 2	302	2,024	2,025	2
411	2,020	2,020	< 2	411	2,020	2,020	< 2
600	1,886	1,887	6	600	1,886	1,886	3
020	1,804	1,804	4	020	1,805	1,805	2
601	1,756	1,756	2	601	1,756	1,756	< 2

TABLEAU XI

Phases	Groupe spatial	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	D <sub>2h</sub> <sup>13</sup>	11,510	3,563	4,369	179
Na <sub>0,02</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>α</sup>	D <sub>2h</sub> <sup>13</sup>	11,516	3,565	4,370	180
NaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>α'</sup>	C <sub>2v</sub> <sup>7</sup>	11,318	3,611	4,797	196
NaV <sub>2</sub> O <sub>4</sub> F <sup>α'</sup>	D <sub>2h</sub> <sup>13</sup>	11,318	3,609	4,802	196
CaV <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	D <sub>2h</sub> <sup>13</sup> ou C <sub>2v</sub> <sup>7</sup>	11,310	3,600	4,880	199

La structure de la phase  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha$  est très proche de celle de  $\text{V}_2 \text{O}_5$ , quelques atomes de sodium s'insérant entre les feuillets  $(\text{V}_2 \text{O}_5)_n$ . Son domaine d'existence est très faible ( $0 < x \leq 0,02$ ). Le groupe spatial est le même que celui de  $\text{V}_2 \text{O}_5$ , soit  $D_{2h}^{13}$ .

Le groupe spatial de  $\text{Na V}_2 \text{O}_5 \alpha'$  est  $C_{2v}^7$ . La formule développée  $\text{Na}^+ \text{V}^{5+} \text{V}^{4+} \text{O}_5$  montre que les atomes de vanadium se répartissent également entre les degrés d'oxydation + IV et + V. Dans le réseau, il apparaît deux sites bipyramidaux bien distincts et de taille différente. Les auteurs en ont déduit que la bipyramide la plus volumineuse était occupée par le vanadium IV et la plus petite par le vanadium V. (13).

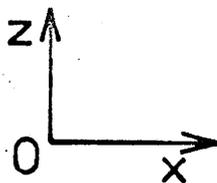
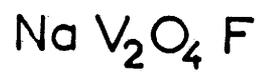
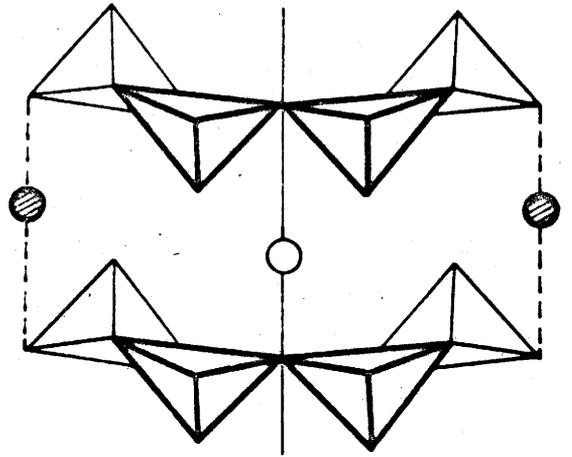
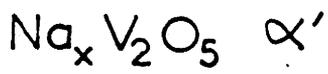
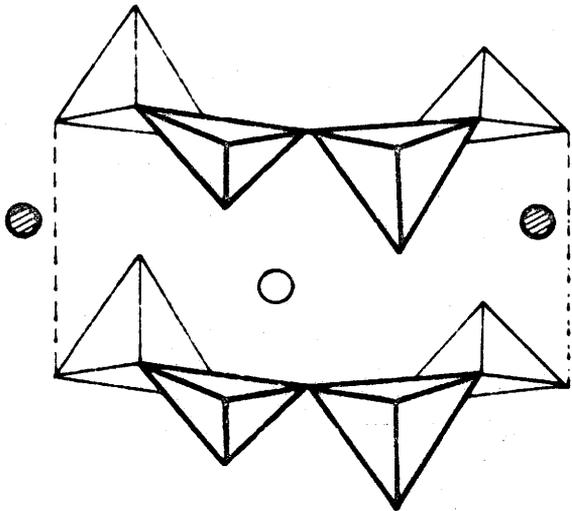
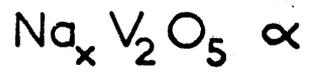
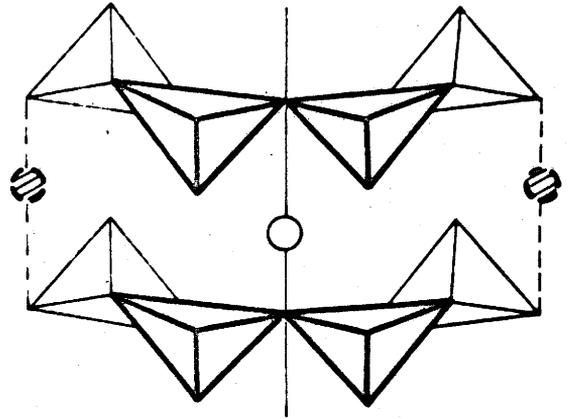
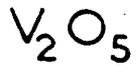
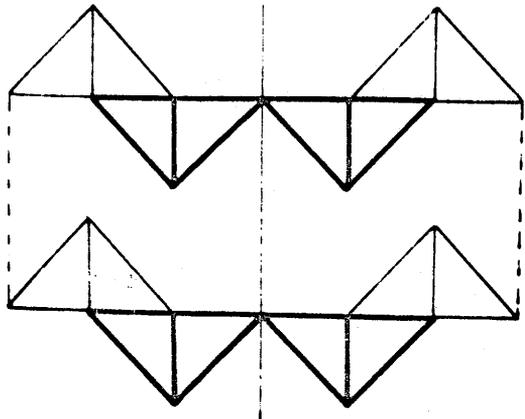
Le passage du groupe spatial  $D_{2h}^{13}$  au groupe spatial  $C_{2v}^7$  est marqué par la disparition du miroir parallèle au plan  $yOz$ . Il en résulte une certaine délocalisation du sodium dans la région située entre les feuillets  $(\text{V}_2 \text{O}_5)_n$  (figure VIII).

Dans l'hypovanadate de calcium  $\text{Ca V}_2 \text{O}_5$  récemment préparé au laboratoire, tout le vanadium est au seul degré d'oxydation + IV (14). On pouvait donc s'attendre à ce que tous les sites bipyramidaux du vanadium soient identiques. Le miroir parallèle au plan  $yOz$  réapparaîtrait alors et l'on pourrait envisager pour  $\text{Ca V}_2 \text{O}_5$  non pas le groupe spatial  $C_{2v}^7$  de  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha'$ , mais le groupe  $D_{2h}^{13}$  de  $\text{V}_2 \text{O}_5$ . L'hypovanadate  $\text{Ca V}_2 \text{O}_5$  est malheureusement peu stable et les auteurs n'ont pu obtenir de monocristal.

La détermination de la structure de la phase  $\text{Na V}_2 \text{O}_4 \text{F} \alpha'$ , dans laquelle le vanadium est également au seul degré d'oxydation + IV, a permis en revanche de confirmer le bien-fondé de cette hypothèse (15).

#### d) Détermination de la structure

Nous avons utilisé les mêmes techniques que lors de la détermination de la structure de la phase  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \beta$ .



○ Atomes en  $y=0$

● Atomes en  $y=\frac{1}{2}$

Fig. 8

Le rayonnement correspondait à celui d'une anticathode de molybdène ( $\text{Mo K } \alpha$ ). Les intensités relevées sur les diagrammes de WEISSENBERG ont été mesurées au micro-densitomètre.

Nous avons choisi le groupe spatial le plus symétrique  $D_{2h}^{13}$  et nous avons pris comme coordonnées atomiques de départ celles de  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha$ .

#### e) Affinement.

Après plusieurs cycles d'affinement, nous avons abaissé le coefficient de reliabilité jusqu'à la valeur  $R = 0,13$ , les atomes d'oxygène et de fluor étant alors répartis statistiquement.

Dans l'hypothèse du groupe spatial  $C_{2v}^7$ , il s'est avéré impossible, en revanche, d'affiner la structure.

La valeur relativement élevée du coefficient de reliabilité est vraisemblablement due à la qualité moyenne du cristal et de ce fait à de mauvaises mesures d'intensités. L'obtention récente de nouveaux monocristaux nous permettra peut-être de préciser la structure.

Les coordonnées réduites des atomes et les distances interatomiques sont rassemblées au tableau XII.

#### f) Description de la structure.

La projection du réseau sur le plan  $xOz$  est donnée à la figure IX.

Les atomes de vanadium occupent le centre de bipyramides à base triangulaire déformées, aux sommets desquelles se placent les anions (oxygènes et fluors) dont la répartition ne nous est pas connue. Les bipyramides groupées deux à deux constituent des chaînes  $(\text{V}_2 \text{O}_4 \text{F})_n^-$  parallèles à l'axe  $Oy$ , formant elles-mêmes des feuillets parallèles au plan  $xOz$ . Les atomes de sodium s'insèrent entre ces feuillets à l'intérieur de tunnels prismatiques oxyfluorés (figure X).

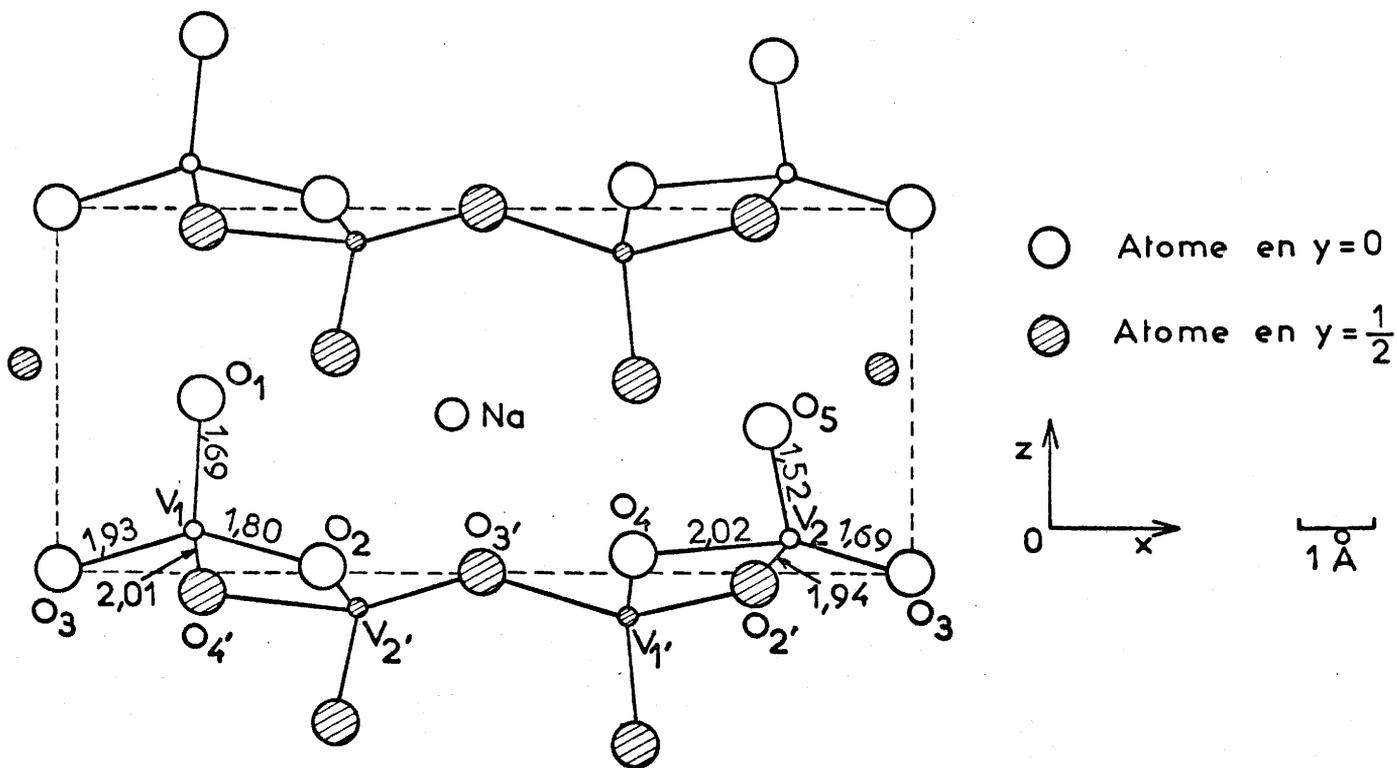
TABLEAU XII

Coordonnées réduites des atomes dans  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$

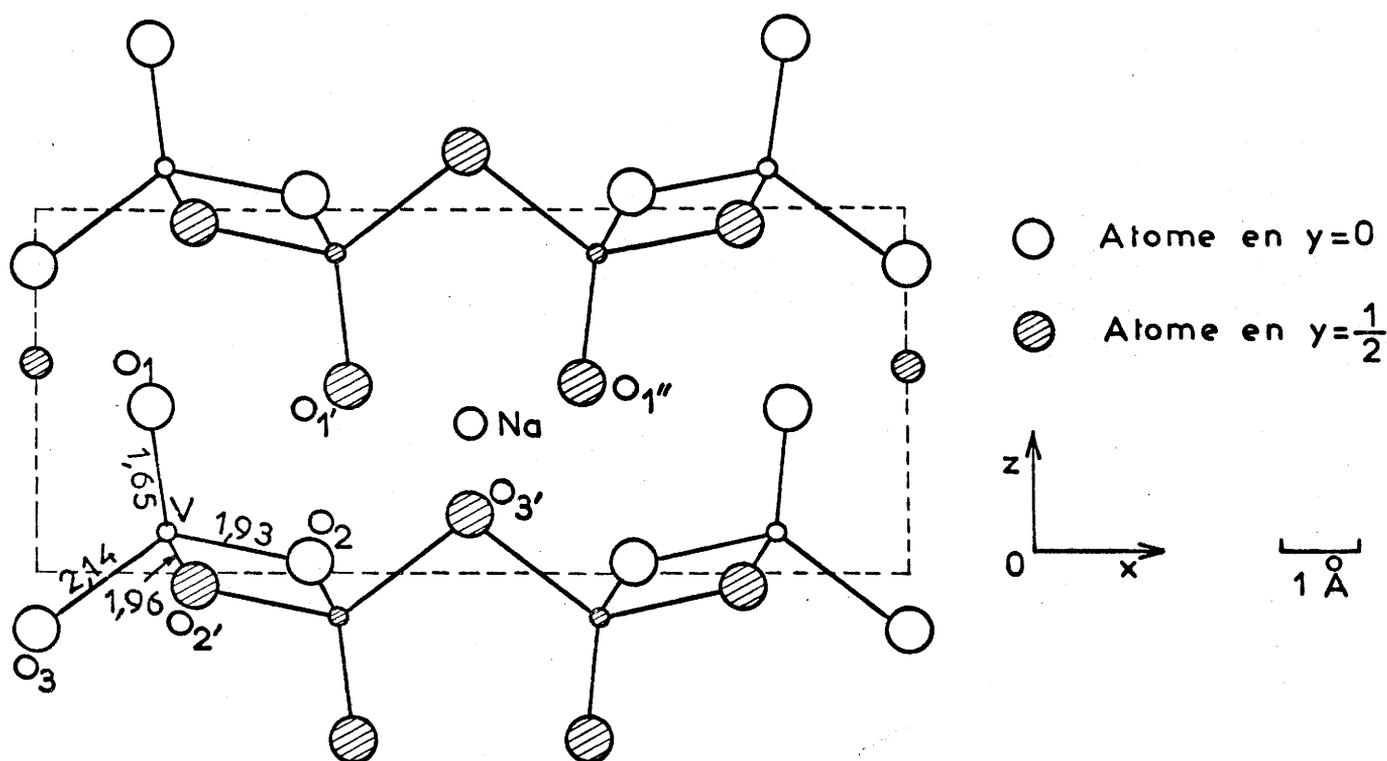
Atomes	x	y	z	Positions
V	0,1519	0	0,1133	4(f)
O <sub>1</sub>	0,1351	0	0,4556	4(f)
O <sub>2</sub>	0,3189	0	0,0292	4(f)
O <sub>3</sub>	0	0	-0,1522	2(a)
Na	0,5000	0	0,4293	2(b)

Distances interatomiques en Å ( $\pm 0,05$  Å)

V - V <sub>1</sub> 3,06	O <sub>1</sub> - O <sub>2</sub> 2,92	O <sub>1</sub> ' - O <sub>1</sub> ' 3,06
V - V <sub>1</sub> ' 3,44	O <sub>1</sub> - O <sub>3</sub> 3,29	O <sub>1</sub> ' - O <sub>3</sub> ' 2,43
V - O <sub>1</sub> 1,65	O <sub>1</sub> - O <sub>2</sub> ' 2,99	Na - O <sub>1</sub> ' 2,43
V - O <sub>2</sub> 1,93	O <sub>2</sub> - O <sub>3</sub> 3,71	Na - O <sub>3</sub> ' 2,24
V - O <sub>3</sub> 2,14	O <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> ' 2,40	Na - O <sub>2</sub> 2,81
V - O <sub>2</sub> ' 1,96	O <sub>2</sub> ' - O <sub>3</sub> 2,79	

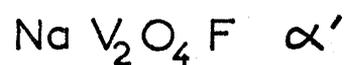
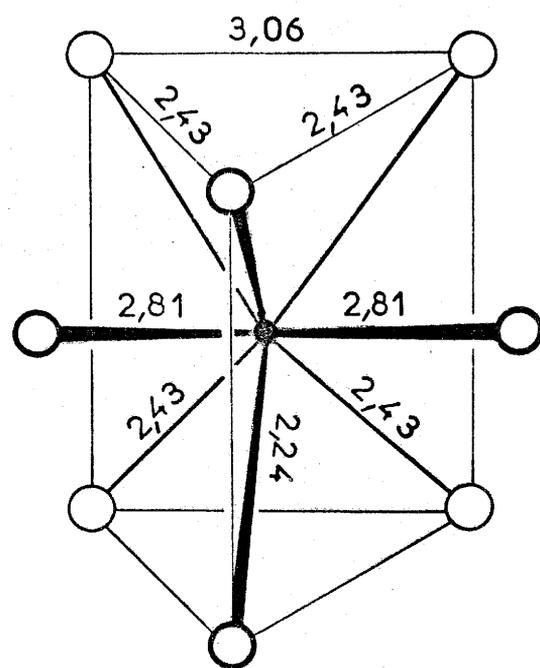
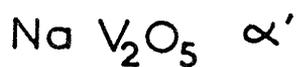
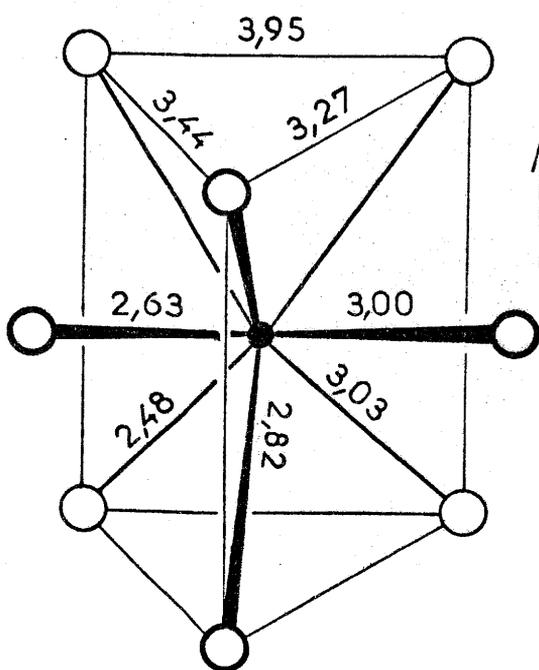
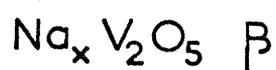
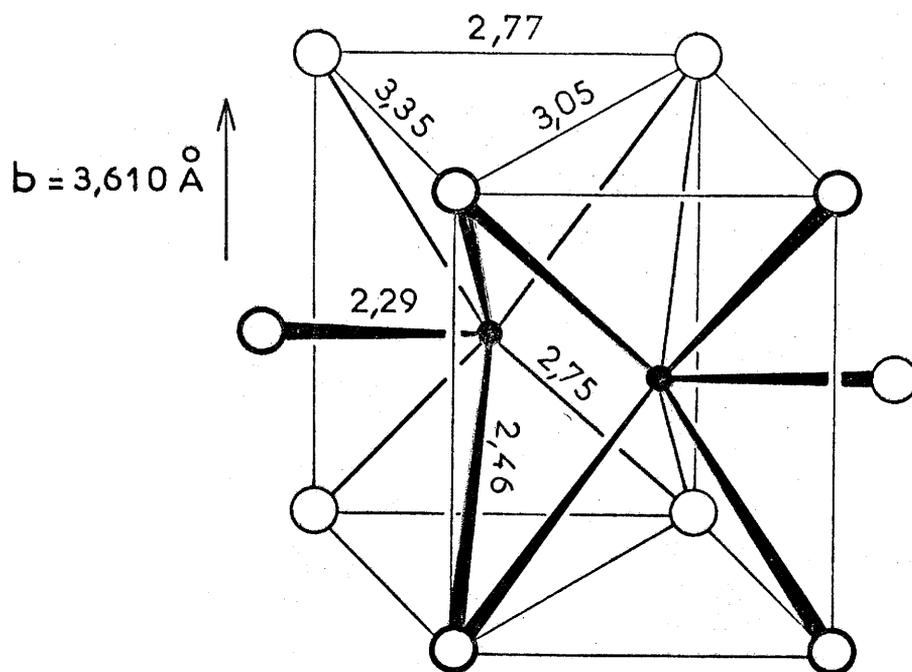


Projection de la structure de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  sur le plan (010)



Projection de la structure de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  sur le plan (010)

Fig. 9



- Sodium
- Oxygène  
ou  
fluor

Environnement oxygéné des ions  $\text{Na}^+$  (distances en  $\text{\AA}$ )

Fig. 10

g) Discussion.

La détermination de la structure de  $\text{Na V}_2 \text{O}_4 \cdot \text{F} \cdot \alpha'$  a permis de confirmer l'hypothèse relative au nombre de positions du vanadium : celui-ci occupe un seul type de sites.

Il est raisonnable de lier ce résultat à l'existence du vanadium au seul degré d'oxydation + IV et de l'étendre à l'hypovanadate  $\text{Ca V}_2 \text{O}_5$  dans lequel le vanadium est également tétravalent.

III - ETUDES MAGNETIQUE ET ELECTRIQUE DE QUELQUES BRONZES  
OXYFLUORES DE SODIUM

A - PRINCIPES FONDAMENTAUX

1 - Détermination de la susceptibilité magnétique.

La valeur de la susceptibilité molaire mesurée  $\chi_m$  (en uem C.G.S./mole) est égale à la somme de la susceptibilité paramagnétique  $\chi'_m$  de l'ion étudié et des susceptibilités diamagnétiques de tous les atomes présents:

$$\chi_m = \chi'_m + \sum_i \chi_{Ai}^{\text{diam}}$$

Un terme correctif  $N_\alpha$  indépendant de la température et lié à la nature du réseau cristallin est également introduit, le paramagnétisme réel d'un atome ou d'une molécule s'écrivant alors :

$$\chi_m^{\text{para}} = \chi_m - \sum_i \chi_{Ai}^{\text{diam}} - N_\alpha$$

La susceptibilité molaire varie linéairement avec l'inverse de la température absolue selon la loi de CURIE - WEISS :

$$\frac{1}{\chi'_m - N_\alpha} = \frac{T - \theta_c}{C_m}$$

où  $C_m$  est la constante de CURIE molaire et  $\theta_c$  la température de CURIE paramagnétique.

Le moment magnétique effectif exprimé en magnétons de BOHR correspond à la relation :

$$p_m = 2,83 \sqrt{(\chi'_m - N_\alpha)(T - \theta_c)} \mu B$$

Les valeurs de  $C_m$  et de  $\theta_c$  se déduisent du tracé des courbes de variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température absolue:

$$\frac{1}{\chi'_m - N_\alpha} = f \left( \frac{1}{T} \right)$$

## 2 - Détermination de la conductivité électrique

Comme l'ont montré M. POUCHARD (12) et A. CASALOT (16), lorsqu'un courant électrique d'intensité constante traverse un échantillon homogène ayant des formes géométriques bien définies, la conductivité électrique de l'échantillon  $\sigma$  est égale au rapport de la densité de courant  $J$  sur le champ électrique  $E$ :

$$\sigma = \frac{J}{E}$$

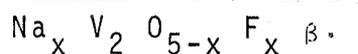
Pour un semi-conducteur caractérisé par un mécanisme de conduction par sauts, comme les bronzes de vanadium, la loi de variation de  $\sigma$  avec la température s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left( - \frac{\Delta E}{k T} \right)$$

où  $\Delta E$  représente l'énergie d'activation dans la théorie classique des bandes et  $k$  la constante de BOLTZMANN.

Cette équation montre que l'énergie de sauts  $\Delta E$  peut-être déterminée graphiquement à l'aide de la pente des droites obtenues lors du tracé de la fonction  $\text{Log } \sigma = f(T^{-1})$ .

## B - ETUDE MAGNETIQUE ET ELECTRIQUE DE LA PHASE



### 1 - Etude magnétique.

Les mesures ont été effectuées sur deux échantillons de composition :



La figure XI donne les courbes  $(1/\chi'_m - N \alpha) = f(T)$  pour les deux compositions envisagées.

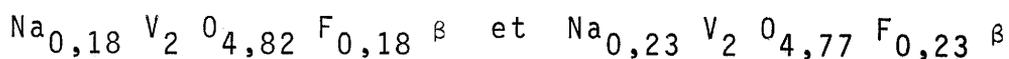
Les phases de type  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \beta$  suivent une loi de CURIE - WEISS dans la gamme des températures envisagées.

Les moments magnétiques observés sont attribués aux seuls atomes de vanadium tétravalent et laissent apparaître une faible contribution orbitale. Ce résultat n'est pas surprenant, compte tenu de l'environnement distordu du vanadium.

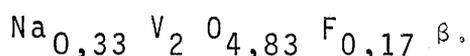
Nous avons rassemblé au tableau XIII les constantes de CURIE molaires et atomiques, les moments magnétiques effectifs et les températures de CURIE paramagnétiques. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par M. POUCHARD pour la série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$  (12).

### 2 - Etude électrique.

Les mesures ont été effectuées à basse température sur deux échantillons de composition :



elles sont comparées avec les mesures relatives à la phase



Les produits sont préalablement pastillés. Les barreaux ainsi obtenus sont frittés en tubes scellés d'or puis trempés à l'air. La porosité est de l'ordre de 80 %.

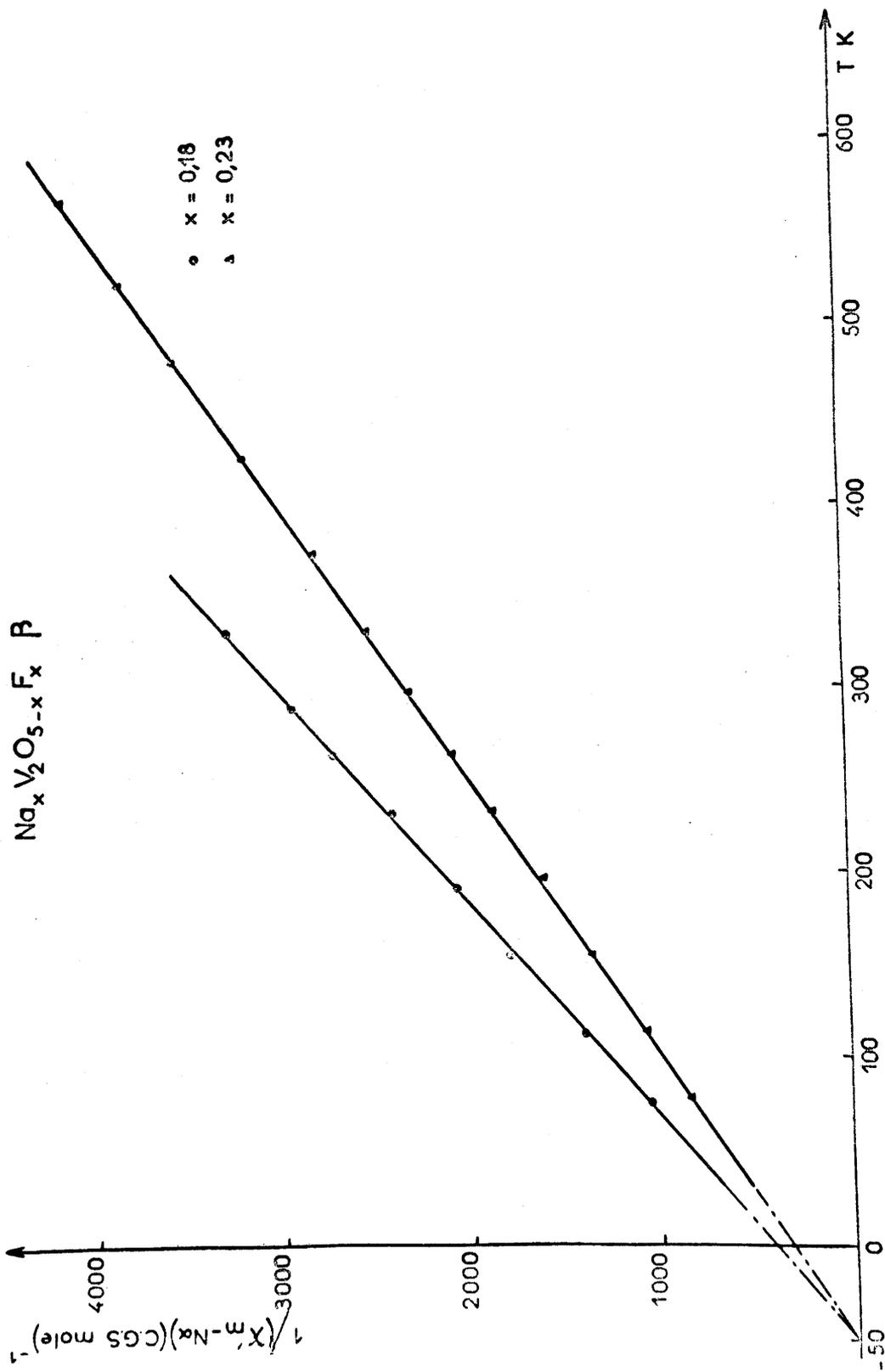


Fig. 11

TABLEAU XIII

Composition	$\Sigma \chi_{\text{diam}}$ ( $10^{-6}$ CGS)	$N_{\alpha}$ ( $10^{-6}$ CGS)	$C_m$	$C_{V^{4+}}$	$p_m$ ( $\mu\text{B}$ )	$\theta_c$ ( $^{\circ}\text{K}$ )
$\text{Na}_{0,18}\text{V}_2\text{O}_{4,82}\text{F}_{0,18}$	-70	150	0,11 <sub>8</sub>	0,33	1,63	- 48
$\text{Na}_{0,23}\text{V}_2\text{O}_{4,77}\text{F}_{0,23}$	-69	147	0,15 <sub>1</sub>	0,33	1,63	- 50
$\text{Na}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5$	-66	120	0,135	0,54	2,08	-162
$\text{Na}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$	-66,5	120	0,144	0,48	1,96	-135
$\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	-67	120	0,154	0,46	1,92	-128

Ces trois phases présentent un caractère semi-conducteur. Les énergies d'activation se déduisent des courbes  $\text{Log } \sigma = f(T^{-1})$  (figure XII). Une cassure montre l'existence de deux mécanismes de conduction de part et d'autre de  $150^\circ \text{ K}$  environ. Les résultats sont rassemblés au tableau XIV. Ils sont voisins de ceux obtenus pour la série  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$  (12).

### C - ETUDE MAGNETIQUE ET ELECTRIQUE DE LA PHASE

#### $\text{Na V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \alpha'$ ( $0 \leq x \leq 1$ ).

La solution solide entre  $\text{Na V}_2 \text{O}_5 \alpha'$  et  $\text{Na V}_2 \text{O}_4 \text{F} \alpha'$  a pour formule  $\text{Na V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$ .

#### 1 - Etude magnétique.

Les diverses mesures ont été effectuées sur cinq échantillons de composition :  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$ ,  $\text{Na V}_2 \text{O}_{4,75} \text{F}_{0,25}$ ,  $\text{Na V}_2 \text{O}_{4,50} \text{F}_{0,50}$ ,  $\text{Na V}_2 \text{O}_{4,25} \text{F}_{0,75}$  et  $\text{Na V}_2 \text{O}_4 \text{F}$ .

La figure XIII donne les courbes  $(1/\chi'_m - N \alpha) = f(T)$  pour les cinq compositions envisagées.

Les bronzes oxyfluorés de type  $\text{Na V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x \alpha'$  sont caractérisés, à basse température, par des interactions antiferromagnétiques. Ils suivent une loi de CURIE - WEISS au-dessus du point de NEEL. Nous avons rassemblé, au tableau XV, les constantes de CURIE molaires et atomiques, les moments magnétiques effectifs et les températures de CURIE paramagnétiques, ainsi que les points de NEEL.

Dans le cas de  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$ , M. POUCHARD a considéré la structure comme une structure ordonnée dans laquelle les atomes de vanadium tétravalent occupent des positions préférentielles; les interactions  $\text{V}^{4+} - \text{V}^{4+}$  s'exercent essentiellement grâce aux liaisons  $\sigma$  par l'intermédiaire des atomes d'oxygène qui constituent les sommets communs des polyèdres oxygénés allongés en chaînes parallèles à l'axe Oy (12). Ces chaînes sont isolées par des chaînes de vanadium pentavalent. Le superéchange permet le couplage anti-parallèle des spins.

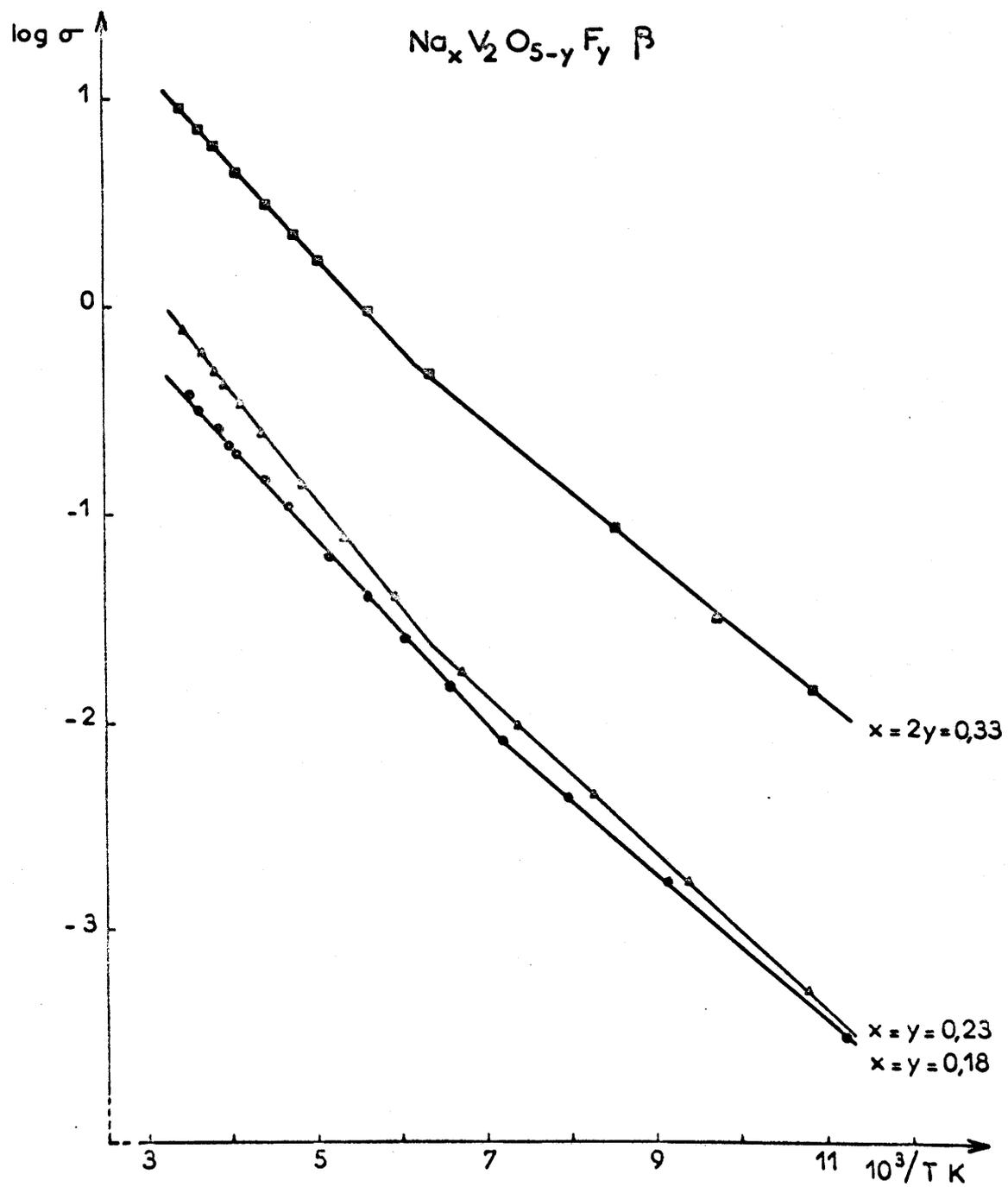


Fig. 12

Tableau XIV

Composition	Domaine de temp. (°K)	$\Delta E$ (eV)	$\sigma_{300^\circ K}(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
$\text{Na}_{0,18}\text{V}_2\text{O}_{4,82}\text{F}_{0,18}$	90 - 140	0,069	0,68
	140 - 300	0,089	
$\text{Na}_{0,23}\text{V}_2\text{O}_{4,77}\text{F}_{0,23}$	90 - 150	0,075	0,90
	150 - 300	0,10	
$\text{Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_{4,83}\text{F}_{0,17}$	90 - 150	0,067	0,80
	160 - 300	0,090	
$\text{Na}_{0,25}\text{V}_2\text{O}_5$	< 320	0,075	0,66
$\text{Na}_{0,30}\text{V}_2\text{O}_5$	-	0,068	3,99

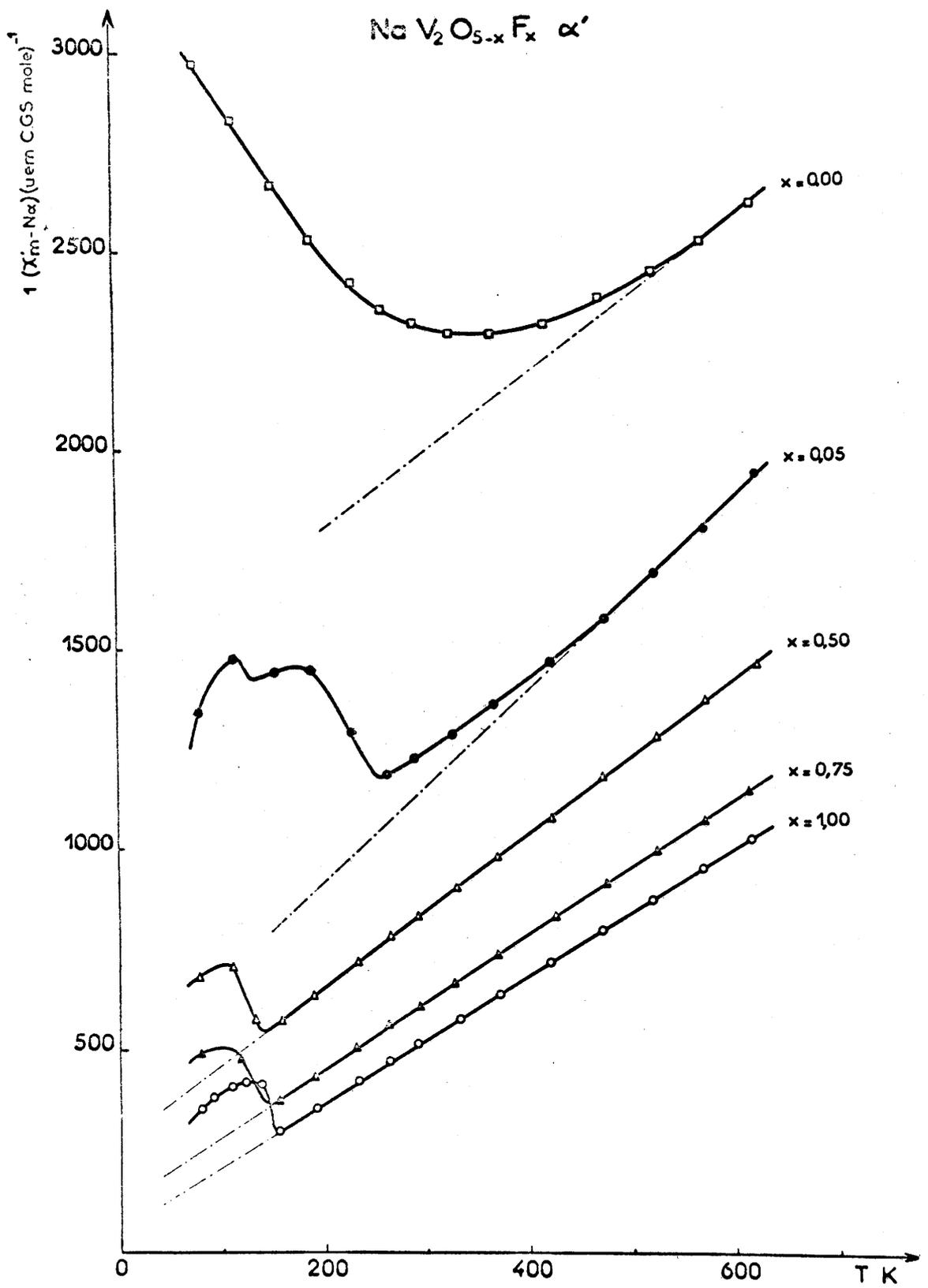


Fig. 13

TABLEAU XV

Composition	$\Sigma \chi_{\text{diam}}$ $10^{-6} \text{CGS}$	$N_{\alpha}$ $10^{-6} \text{CGS}$	$C_m$	$C_{V^{4+}}$	$\Theta_c$ (°K)	$\Theta_n$ (°K)	$p_m$ ( $\mu\text{B}$ )
$\text{NaV}_2\text{O}_5$	-76	120	0,53	0,53	-800	320	2,06
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,75}\text{F}_{0,25}$	-76	200	0,42	0,34	-186	256	1,65
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,50}\text{F}_{0,50}$	-77	229	0,53	0,35	-147	140	1,67
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,25}\text{F}_{0,75}$	-77	262	0,61	0,35	- 75	145	1,67
$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$	-78	344	0,65	0,32	- 40	155	1,60

L'introduction du fluor dans la maille de  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$  entraîne une diminution de la température de NEEL. Simultanément, des atomes de vanadium tétravalent apparaissent dans les chaînes de vanadium pentavalent.

L'abaissement de  $|\theta_c|$  et de  $\theta_n$  avec le nombre d'électrons  $d$  est surprenant à première vue; il pourrait être dû à la présence du fluor moins polarisable que l'oxygène. L'existence d'un second point de NEEL pour les valeurs de  $x$  voisines de 0,25 pourrait être imputée à deux couplages, l'un à l'intérieur des chaînes, l'autre plus faible, entre chaînes voisines (figure XIV).

Remarque :

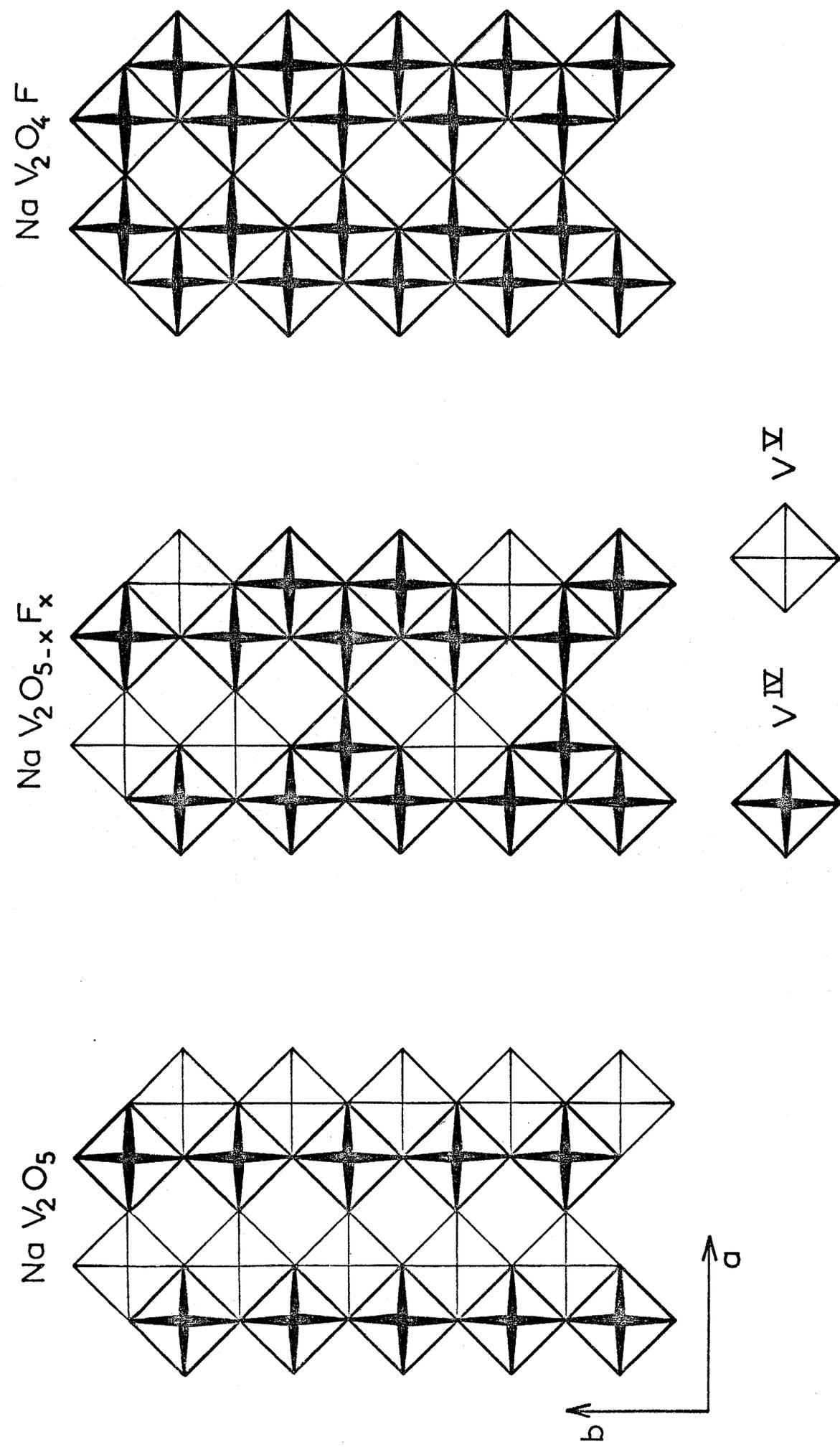
L'examen de la courbe relative à la composition  $\text{Na V}_2 \text{O}_{4,75} \text{F}_{0,25}$  pouvait laisser croire à l'existence de deux phases, le premier accident ( $T_n \approx 150^\circ\text{K}$ ) correspondrait à une phase de type  $\text{Na V}_2 \text{O}_4 \text{F}$ , le second ( $T_n \approx 260^\circ\text{K}$ ) à une phase de type  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$ . Nous nous sommes assurés de l'homogénéité de l'échantillon en faisant un recuit pendant plusieurs jours. Une seconde mesure de susceptibilité magnétique a donné les mêmes résultats.

Ceci remettait en question l'existence d'une solution solide continue entre  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$  et  $\text{Na V}_2 \text{O}_4 \text{F}$ . Nous avons alors entrepris l'étude par A.T.D. d'un mélange riche en  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$  ( $0,9 \text{ Na V}_2 \text{O}_5 + 0,1 \text{ Na V}_2 \text{O}_4 \text{F}$ ) sous argon. La vitesse de chauffe est de  $300^\circ/\text{heure}$  (figure XV).

La figure XV, a montre deux pics de fusion distincts correspondant à chacune des phases de départ et un seul point de solidification. Après refroidissement, le produit est rechauffé (figure XV, b). L'A.T.D. ne montre plus alors qu'un seul pic de fusion et un seul pic de solidification, démontrant ainsi l'existence d'une phase unique.

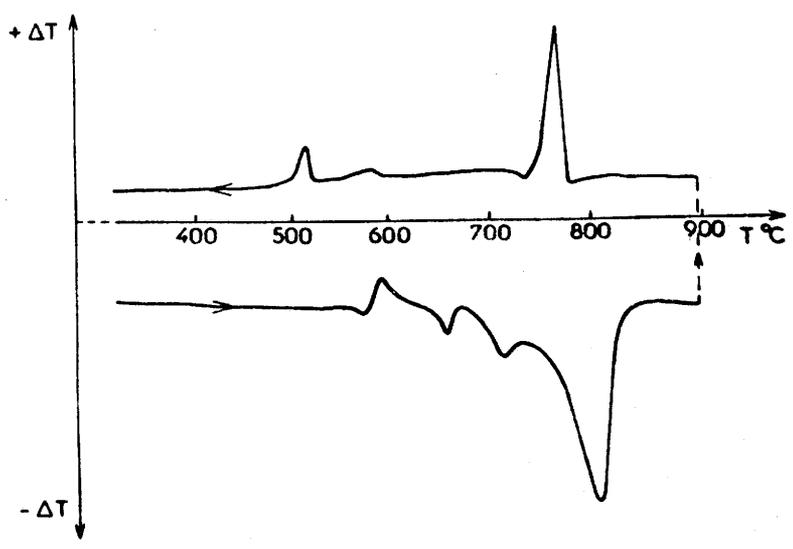
2 - Etude électrique.

Les mesures ont été effectuées à diverses températures sur les cinq échantillons précédemment décrits.

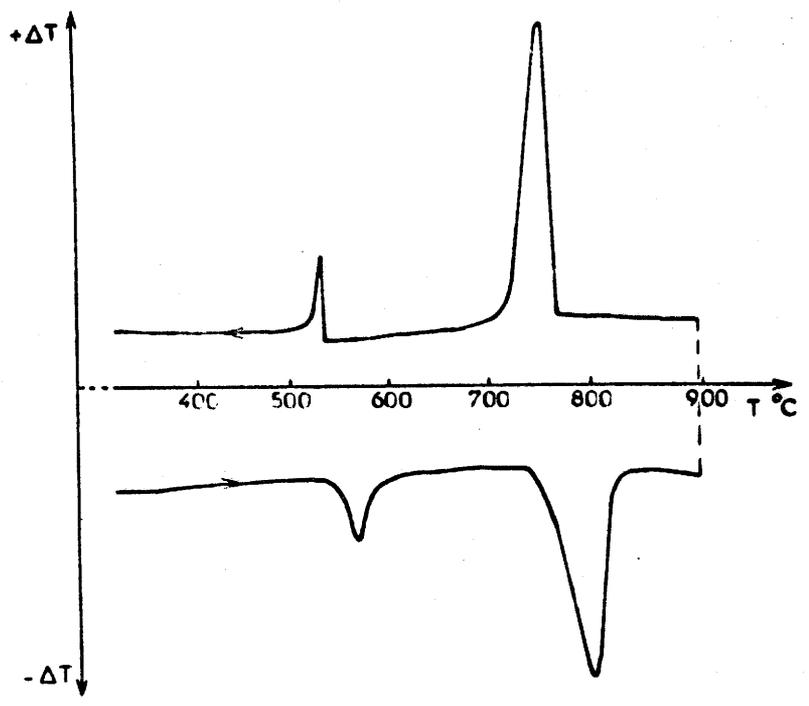


Développement des chaînes  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  le long de l'axe  $b$  dans la structure schématisée des phases  $\text{Na V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Fig. 14



a



b

Etude par A.T.D. d'un mélange de composition  
 0,9 Na V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 0,1 Na V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> F

Fig. 15

Les produits pastillés étaient frittés et trempés à l'air. Leur porosité était de 85%. Les courbes caractéristiques  $\text{Log } \sigma = f(T^{-1})$  sont données à la figure XVI.

Ces phases présentent un caractère isolant plus marqué que les bronzes  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \alpha'$ . Nous constatons, d'après l'examen des courbes, que le fait d'introduire une petite quantité de fluor dans la maille de  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$  fait passer l'énergie d'activation  $\Delta E$  de la valeur 0,12 eV (pour  $\text{Na V}_2 \text{O}_5$ ) à la valeur 0,30 eV (pour  $\text{Na V}_2 \text{O}_{4,90} \text{F}_{0,10}$ ). Ce résultat est conforme à ceux mis en évidence par d'autres chercheurs du laboratoire par substitution du fluor à l'oxygène (17). Lorsque le taux du fluor augmente, cette énergie d'activation reste sensiblement constante, ce qui semble montrer que le mécanisme de conduction est le même pour l'ensemble de la solution solide. Nous avons rassemblé au tableau XVI les valeurs de  $\Delta E$  pour les différentes compositions envisagées.

Bien que l'étude structurale des phases  $\alpha'$  ait montré que le vanadium se trouvait au centre de bipyramides à base triangulaire, nous avons représenté sur la figure XVII un environnement anionique octaédrique pour le vanadium. Cette représentation est commode et permet de confondre le référentiel xyz avec les axes cristallographiques. Les chaînes d'octaèdres s'étendent parallèlement à l'axe b. Il est bien évident que le sixième anion qui se trouve à une distance égale à 3,10 Å du vanadium n'est pratiquement pas lié à celui-ci :

$$\text{V} - \text{O}_{1,1} = 1,65 \text{ \AA} \quad (\text{liaison})$$

$$\text{V} - \text{O}_{1,2} = 3,10 \text{ \AA} \quad (\text{absence de liaison})$$

Nous avons analysé les liaisons en utilisant une méthode empruntée à J.B. GOODENOUGH et que celui-ci a employé pour l'étude du mécanisme de conduction des phases  $\text{M}_x \text{V}_2 \text{O}_5 \beta$  et  $\text{M}_x \text{V}_{2-y} \text{T}_y \text{O}_5 \beta$  (18).

Les orbitales qui peuvent entrer en jeu dans les liaisons  $\sigma$  sont les orbitales px, py et pz des anions et les orbitales eg ( $d_x^2 - y^2$ ) du vanadium. Celles qui sont susceptibles de participer aux liaisons  $\pi$  sont les orbitales p des anions non engagées dans les liaisons  $\sigma$  et les orbitales t<sub>2g</sub> ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) du vanadium.

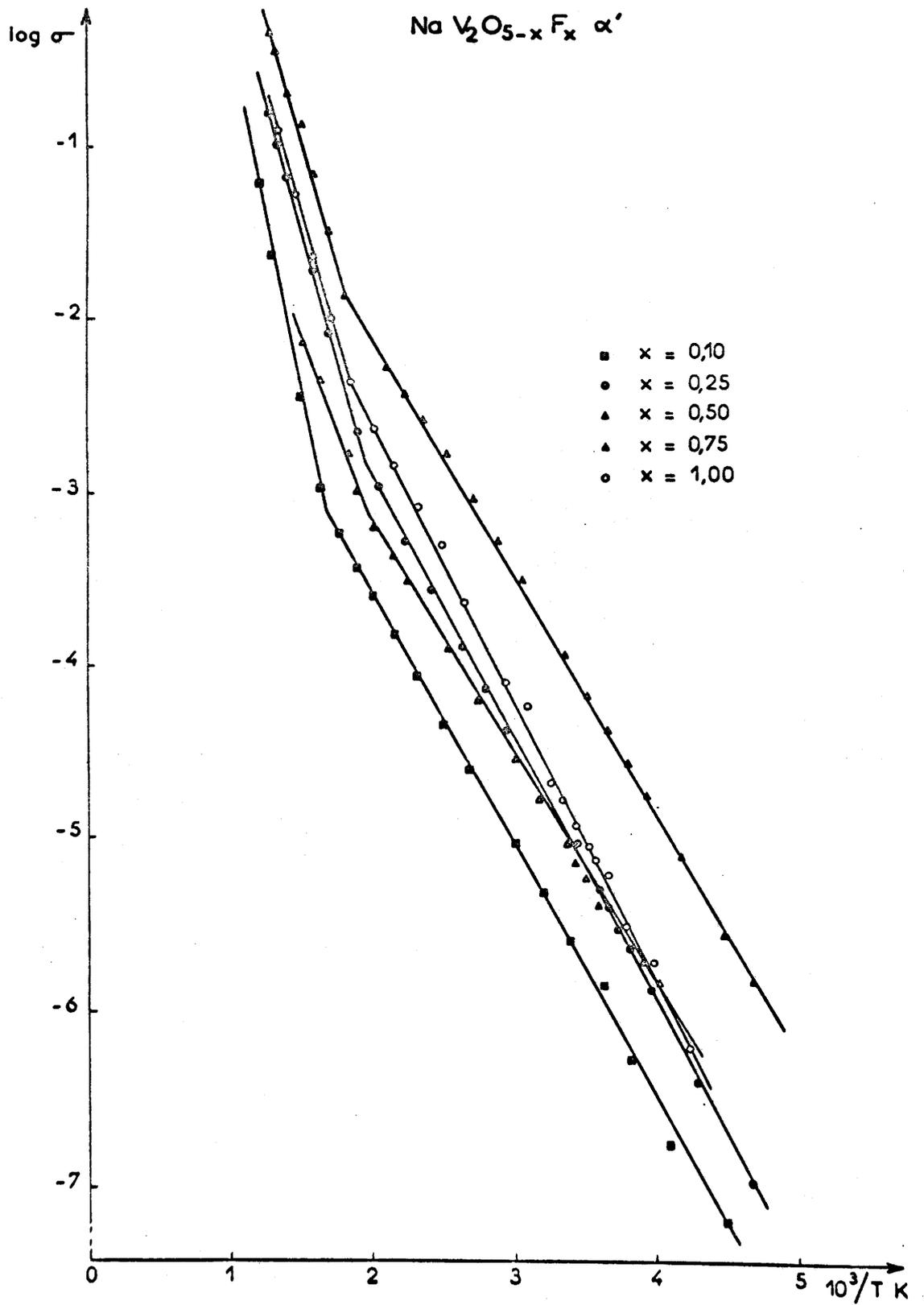
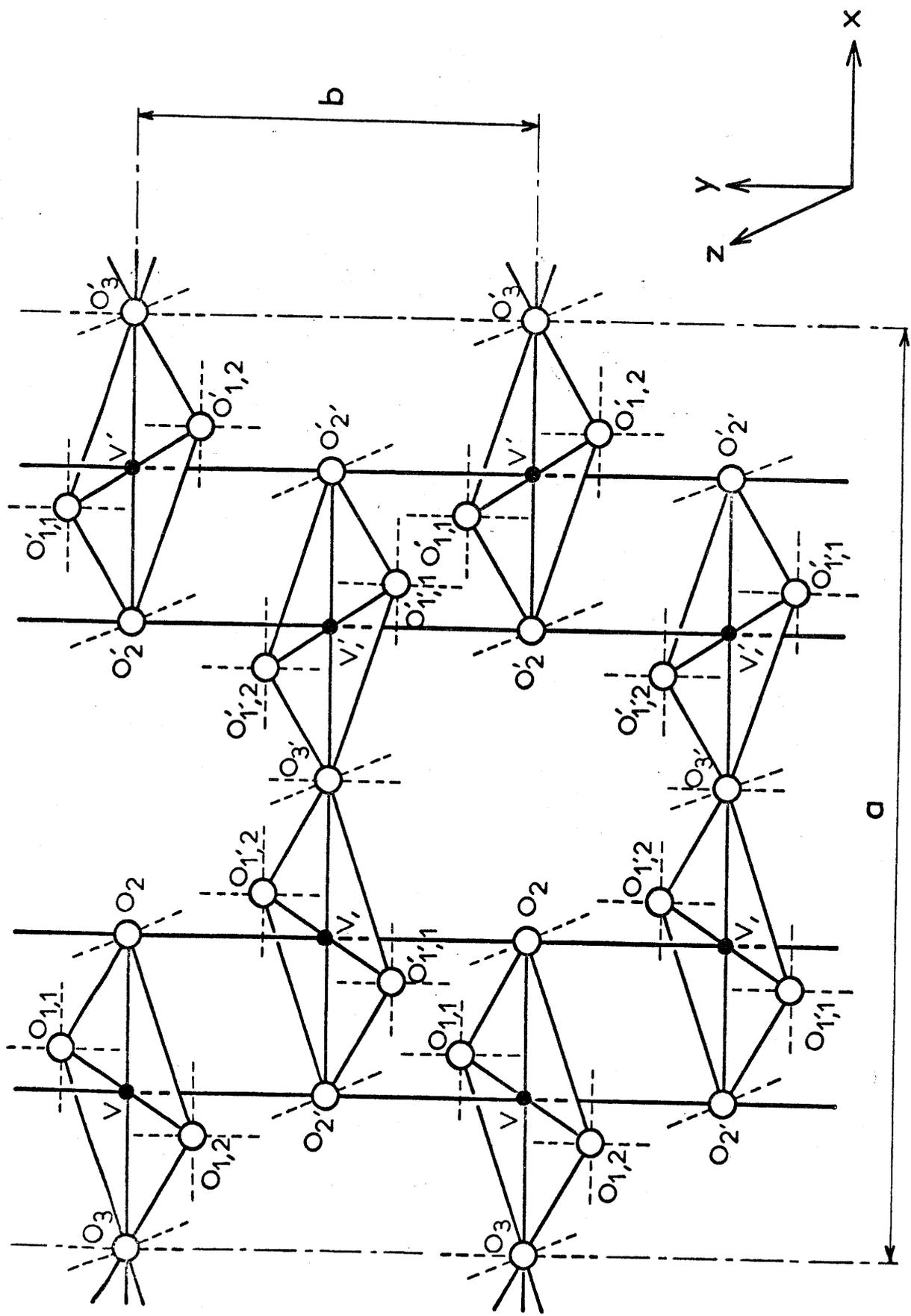


Fig. 16

TABLEAU XVI

Composition	T(°K)	$\Delta E$ (eV)
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,90}\text{F}_{0,10}$	< 500	0,30
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,75}\text{F}_{0,25}$	-	0,29
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,50}\text{F}_{0,50}$	-	0,31
$\text{NaV}_2\text{O}_{4,25}\text{F}_{0,75}$	-	0,28
$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$	-	0,28



Chaine d'octaèdres idéalisés parallèle à l'axe  $Oy$  dans la structure  $\text{Na}_2\text{O}_4\text{F}$

Fig. 17

Les orbitales p non actives dans les liaisons  $\sigma$  sont représentées en pointillés sur la figure. Les perturbations des liaisons  $\pi$  par interactions compétitives avec les ions  $\text{Na}^+$  électropositifs sont négligées en première approximation. Les résultats concernant les liaisons (V - O) sont rassemblés dans le tableau XVII.

La liaison la plus courte est (V -  $\text{O}_1$ ) = 1,65 Å. L'atome  $\text{O}_1$  ayant deux orbitales p libres, (V -  $\text{O}_1$ ) sera une triple liaison. Elle est légèrement plus longue que la longueur limite d'une triple liaison (1,58 Å) proposée par J.B. GOODE-NOUGH (18). La liaison (V -  $\text{O}_2$ ) = 1,93 Å est trop longue pour être une double liaison. La liaison (V -  $\text{O}_3$ ) = 2,14 Å devrait être également une double liaison; cependant, la distance (Na -  $\text{O}_3$ ) = 2,24 Å montre qu'il peut exister une liaison entre l'ion  $\text{Na}^+$  et l'oxygène  $\text{O}_3$  qui perturbe la liaison (V -  $\text{O}_3$ ). Celle-ci peut donc finalement être considérée comme une simple liaison.

Les orbitales t<sub>2g</sub> prises entièrement dans la formation de liaisons  $\pi$  entre V et  $\text{O}_1$  sont  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ . Seule l'orbitale  $d_{xy}$  du vanadium n'est pas perturbée; il en résulte que les électrons mobiles semblent se déplacer par l'intermédiaire des orbitales  $d_{xy}$ .

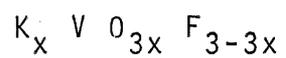
Tant que le taux d'insertion en fluor x est inférieur à 1, la conduction peut se faire par saut d'électron d'une orbitale  $d_{xy}$  à une autre dans les chaînes de vanadium qui s'étendent parallèlement à l'axe Oy. Ce phénomène est connu sous le nom de " hopping ".

TABLEAU XVII

Anions	Orbitales p non actives	Liaisons	Longueur liaisons	Nature des liaisons
$O_1$	px py	$V_1 - O_1'$	1,65 (Å)	3
$O_2$	pz	$V_1 - O_2'$ $V_1 - O_2''$	1,93 (Å) 1,96 (Å)	1 1
$O_3$	py pz	$V_1 - O_3'$	2,14 (Å)	1

DEUXIEME PARTIE

LES BRONZES OXYFLUORES DE VANADIUM DE FORMULE



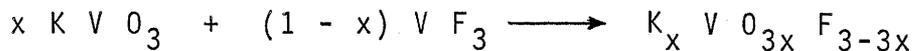
L'idée de ce travail était de préparer de nouveaux bronzes de formule générale  $K_x V (O, F)_3$  et de confronter les résultats avec ceux obtenus pour la première fois par A. MAGNELI lors de l'étude des bronzes de tungstène  $M_x W O_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) (19).

Ce travail est à rapprocher de travaux antérieurs entrepris au laboratoire par R. de PAPE sur les bronzes fluorés  $K_x Fe F_3$  (20) et les phases non-stoechiométriques  $K_x T O_{2+x} F_{1-x}$  ( $T = Nb, Ta$ ) (21) (22), par A. COHEN et M. POUCHARD sur les bronzes oxyfluorés  $K_x Nb O_{3x} F_{3-3x}$  (23) et par B. DARRIET et J. GALY sur les composés  $K_x T_x W_{1-x} O_3$  ( $T = V, Nb$ ).

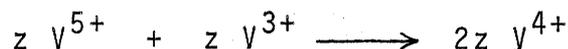
I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PROCESSUS REACTIONNELS

Nous utilisons la synthèse directe à partir du vanadate de potassium et du trifluorure de vanadium. L'équation de réaction s'écrit :

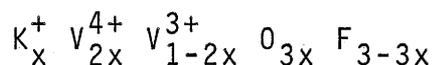


Lorsque deux quantités équimoléculaires de vanadium V et de vanadium III sont mises en présence, il y a oxydo-réduction selon le schéma suivant :

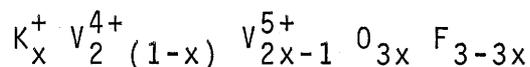


On observera donc en fonction de x :

-  $0 < x < 0,50$  un mélange de vanadium IV et de vanadium III, soit :



-  $0,50 < x < 1$  un mélange de vanadium V et de vanadium IV, soit :



B - MODES DE PREPARATION

Du fait de l'hygroscopicité du vanadate de potassium et du trifluorure de vanadium, nous effectuons les mélanges dans une boîte à gants. Les tubes d'or sont dégazés sous vide avant d'être scellés.

Les synthèses ont été faites au laboratoire des hautes pressions du Professeur K. A. WILHELMI à STOCKHOLM. Un seul traitement thermique est effectué à 800°C pendant 24 heures sous une pression de 3,5 kbars. Il est alors possible d'isoler des monocristaux.

## II - ETUDE PRELIMINAIRE DE LA PHASE $K_{0,25} V_{0,75} F_{2,25}$

L'étude complète du système  $K V O_3 - V F_3$  est en cours.

A l'heure actuelle, nous avons pu mettre en évidence, par analyse radiocristallographique, une phase pure de composition  $K_x V_{0,75} F_{2,25}$  pour  $x = 0,25$ . Cette phase possède un petit domaine d'existence.

Le monocristal isolé se présente sous forme d'un petit prisme de 0,10 mm de long et de 0,004 mm<sup>2</sup> de section.

### A - SYMETRIES.

La phase  $K_{0,25} V_{0,75} F_{2,25}$  cristallise dans le système hexagonal. Après affinement, les paramètres cristallins mentionnés ci-dessous rendent parfaitement compte des distances réticulaires relevées sur le diffractogramme :

$$a = 7,347 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$c = 7,481 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Les indexations comparées de  $K_{0,25} V_{0,75} F_{2,25}$  et  $Rb_{0,29} W O_3$  étudié par A. MAGNELI, (24) sont données au tableau XVIII.

### B - GROUPE SPATIAL. DIMENSIONS REELLES DE LA MAILLE.

Le diagramme de cristal tournant suivant l'axe Oz montre un fort sous-réseau correspondant aux paramètres  $a = 7,347 \text{ \AA}$  et  $c = 3,740 \text{ \AA}$  ; des strates intermédiaires, plus faibles, imposent un paramètre c double :  $c = 7,481 \text{ \AA}$ .

Les clichés de WEISSENBERG sur les plans  $hk0$ ,  $hk1$ ,  $hk2$ ,  $hk3$  et  $hk4$  ne montrent aucune extinction systématique. De plus des clichés de WEISSENBERG posés pendant plusieurs jours montrent, en fait, que le paramètre hexagonal a est quadruplé, la symétrie étant conservée :

$$a = b = 29,388 \text{ \AA}$$

TABLEAU XVIII

$K_{0,25} V_{0,75} F_{2,25}$				$Rb_{0,29} W_{0,3}$			
hki1	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{obs}(\text{Å})$	$I/I_0$	hki1	$d_{cal}(\text{Å})$	$d_{obs}(\text{Å})$	I
10 $\bar{1}$ 0	6,36	6,37	72	10 $\bar{1}$ 0	6,40	6,42	m
0002	3,740	3,737	55	0002	3,78	3,78	F
11 $\bar{2}$ 0	3,673	3,675	52	11 $\bar{2}$ 0	3,689	3,689	f
10 $\bar{1}$ 2	3,225	3,223	100	11 $\bar{2}$ 1	3,316	3,319	tf
20 $\bar{2}$ 0	3,181	3,184	93	10 $\bar{1}$ 2	3,255	3,261	F
11 $\bar{2}$ 2	2,621	2,624	14	20 $\bar{2}$ 0	3,193	3,193	TF
20 $\bar{2}$ 2	2,423	2,428	21	11 $\bar{2}$ 2	2,641	2,641	F
10 $\bar{1}$ 3	2,322	2,322	12	20 $\bar{2}$ 2	2,440	2,442	F
12 $\bar{3}$ 1	2,289	2,289	11	21 $\bar{3}$ 1	2,300	2,302	f
30 $\bar{3}$ 0	2,121	2,121	5	30 $\bar{3}$ 0	2,129	2,130	f
11 $\bar{2}$ 3	2,063	2,063	4	11 $\bar{2}$ 3	2,080	2,082	tf
30 $\bar{3}$ 1	2,040	2,040	4	21 $\bar{3}$ 2	2,035	2,035	m
0004	1,870	1,870	18	0004	1,890	1,892	m
30 $\bar{3}$ 2	1,845	1,845	30	30 $\bar{3}$ 2	1,856	1,856	f
11 $\bar{2}$ 4	1,667	1,666	20	22 $\bar{4}$ 0	1,844	1,844	F
20 $\bar{2}$ 4	1,612	1,612	28	10 $\bar{1}$ 4	1,813	1,812	tf
31 $\bar{4}$ 2	1,596	1,596	9	31 $\bar{4}$ 0	1,772	1,772	f
40 $\bar{4}$ 0	1,591	1,591	9	21 $\bar{3}$ 3	1,742	1,744	tf
				31 $\bar{4}$ 1	1,724	1,724	f
				11 $\bar{2}$ 4	1,683	1,683	tf
				22 $\bar{4}$ 2	1,657	1,656	F
				20 $\bar{2}$ 4	1,626	1,627	F
				31 $\bar{4}$ 2	1,604	1,604	m
				40 $\bar{4}$ 0	1,596	1,596	m

B. DARRIET a observé un phénomène semblable avec le tungstate de potassium  $K_2 W_6 O_{19}$  et la phase non-stoechiométrique de vanadium et de tungstène à insertion de rubidium  $Rb_{0,25} V_{0,25} W_{0,75} O_3$ .

Nous avons rassemblé, dans le tableau XIX, les données relatives à quelques phases de symétrie hexagonale étudiées par différents auteurs.

En prenant comme hypothèse le fait qu'un anion se trouve dans une position  $(x, 2x, 0)$  comme dans les phases  $M_x^+ W O_3$  (24), deux groupes d'espace sont possibles :

- P 6/mmm ou  $D_{6h}^1$  centro-symétrique
- P 622 ou  $D_1^6$  non centro-symétrique

Dans une étude préliminaire, nous n'avons considéré que le sous-réseau impliquant une maille ayant les paramètres suivants :

$$a = 7,347 \text{ \AA}$$

$$c = 3,740 \text{ \AA}$$

et contenant trois motifs  $K_{0,25} V_{0,25} W_{0,75} F_{2,25}$ . Nous avons choisi comme groupe spatial P 6/mmm.

### C - ETUDE DE LA FONCTION DE PATTERSON.

La détermination de la position des atomes a été effectuée à partir de la projection de la fonction de PATTERSON sur le plan  $xy_0$  :

$$P(u, v) = \sum_h \sum_k F_0^2(hko) \cos 2\pi (hu + kv)$$

La représentation de cette fonction correspond à la carte des projections des vecteurs interatomiques de la maille sur le plan  $xy_0$ . L'origine des vecteurs est confondue avec l'origine des coordonnées  $u$  et  $v$ . Dans l'espace de PATTERSON, les longueurs de ces vecteurs sont égales aux longueurs des projections des distances interatomiques sur le plan  $hko$ .

TABLEAU XIX

Référence	Composition	a(Å)	c(Å)
A. MAGNELI	$K_{0,27}WO_3$	7,40	7,56
R. de PAPE	$K_{0,25}FeF_3$	7,385	7,510
R. de PAPE	$K_{0,25}NbO_{2,25}F_{0,75}$	7,543	7,760
A. COHEN	$K_{0,20}NbO_{0,60}F_{2,40}$	7,562	7,806
A. CARPY	$K_{0,25}VO_{0,75}F_{2,25}$	29,388	7,481
A. MAGNELI	$Rb_{0,27}WO_3$	7,39	7,54
B. DARRIET	$Rb_{0,25}VO_{0,25}W_{0,75}O_3$	36,215	7,770
A. MAGNELI	$Cs_{0,30}WO_3$	7,38	7,59

Nous avons identifié les divers maxima de cette fonction et en avons déduit les coordonnées x et y des atomes dans la maille.

#### D - ETUDE DE LA PROJECTION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE.

La projection de la densité électronique sur le plan hko a été calculée avec les facteurs de structure observés  $F_o$  affectés du signe des facteurs de structure calculés  $F_c$ :

$$\rho(XY0) = \sum_h \sum_k |F_o(hko)| \text{signe}(F_c) \cos 2\pi(hX + hY)$$

#### E - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE BASE.

Le réseau peut être décrit par une succession de couches parallèles au plan hko, constituées par des octaèdres de composition  $V(O, F)_6$  liés par des sommets; il est analogue à celui de la phase  $Rb_x W O_3$  de symétrie hexagonale. Ces couches sont reliées entre elles par l'intermédiaire de sommets communs. L'arrangement des octaèdres entre eux laisse apparaître deux types de sites, l'un à base hexagonale, l'autre à base triangulaire. Les atomes de potassium occupent les sites les plus volumineux.

Les coordonnées réduites des atomes sont groupées dans le tableau XX. La projection idéalisée du sous-réseau est donnée à la figure XVIII.

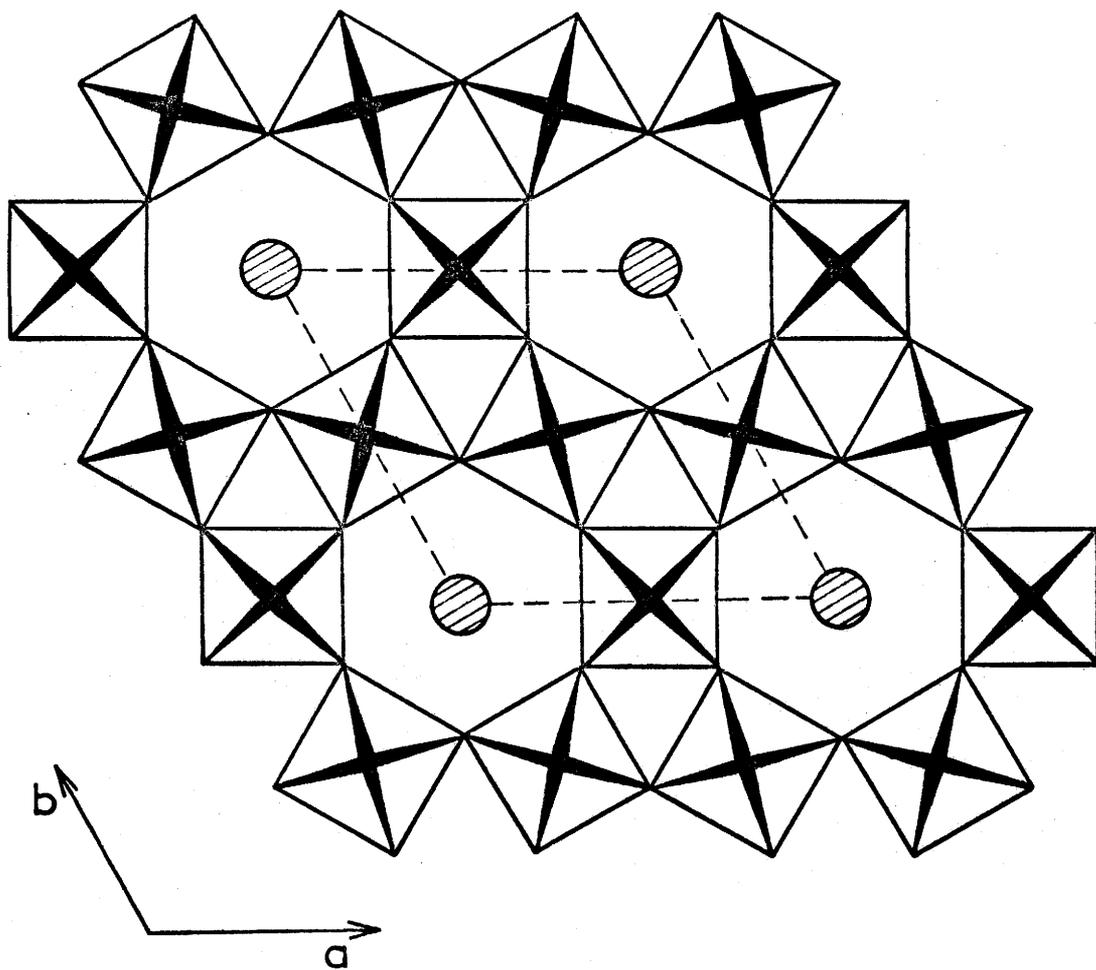
#### F - DISCUSSION.

Dans la phase  $Rb_{0,29} W O_3$ , A. MAGNELI a avancé que le rubidium se trouvait dans le site à base hexagonale à la cote  $z = 0,5000$ . Dans notre cas, l'affinement a montré que le potassium ne pouvait avoir la cote  $z = 1/2$ . En effet le facteur de reliabilité R passe de la valeur 0,17 (sans le potassium) à la valeur 0,35 (avec le potassium dans la position 1 (b)). La seule cote acceptable pour le potassium en position 2 (e) semble être  $z = 0,2500$  ( $R = 0,15$ ) (figure XIX).

TABLEAU XX

Coordonnées réduites des atomes dans  $K_{0,25}V_0,75F_{2,25}$

Atomes	x	y	z	Position
V	0,5000	0	0	3(f)
F <sub>1</sub>	0,5000	0	0,5000	3(g)
F <sub>2</sub>	0,2103	0,4206	0	6(1)
K	0	0	0,2500	2(e)



Sous réseau du bronze hexagonal

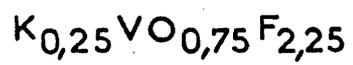
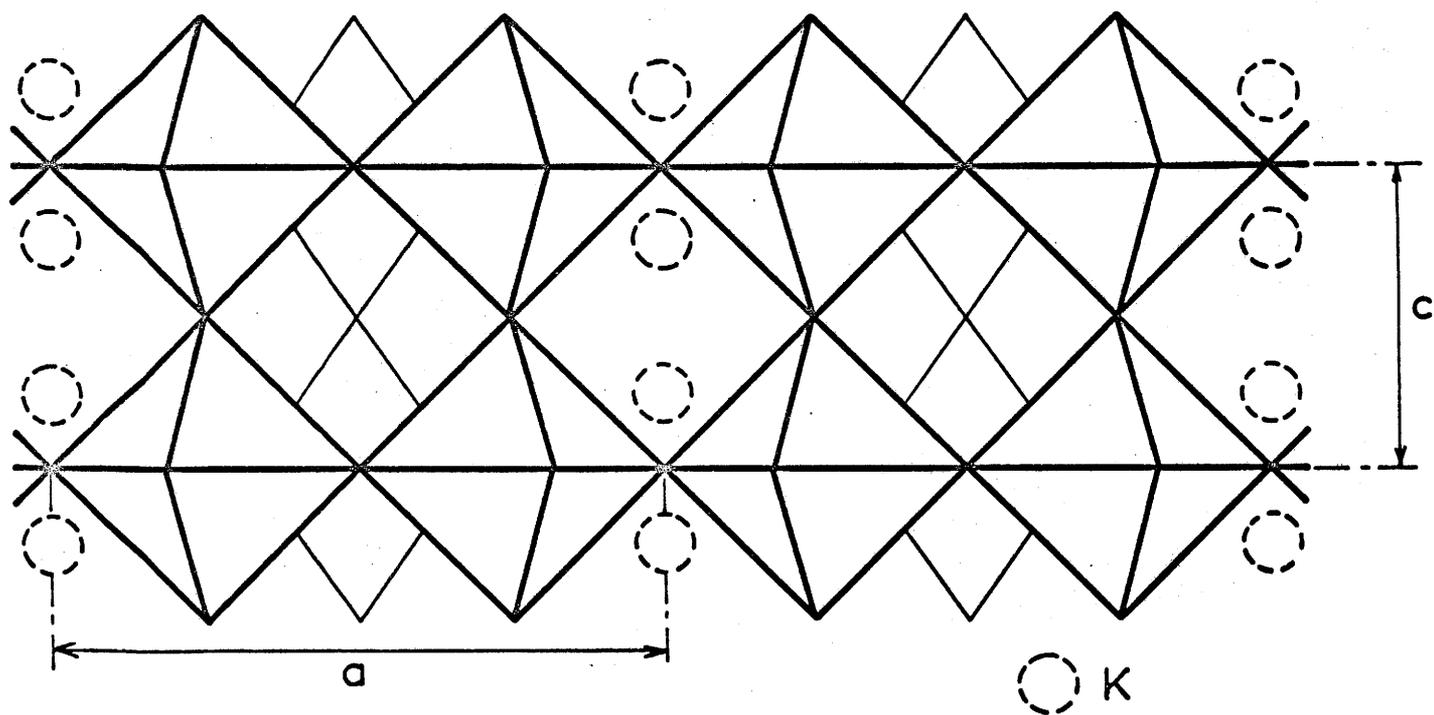
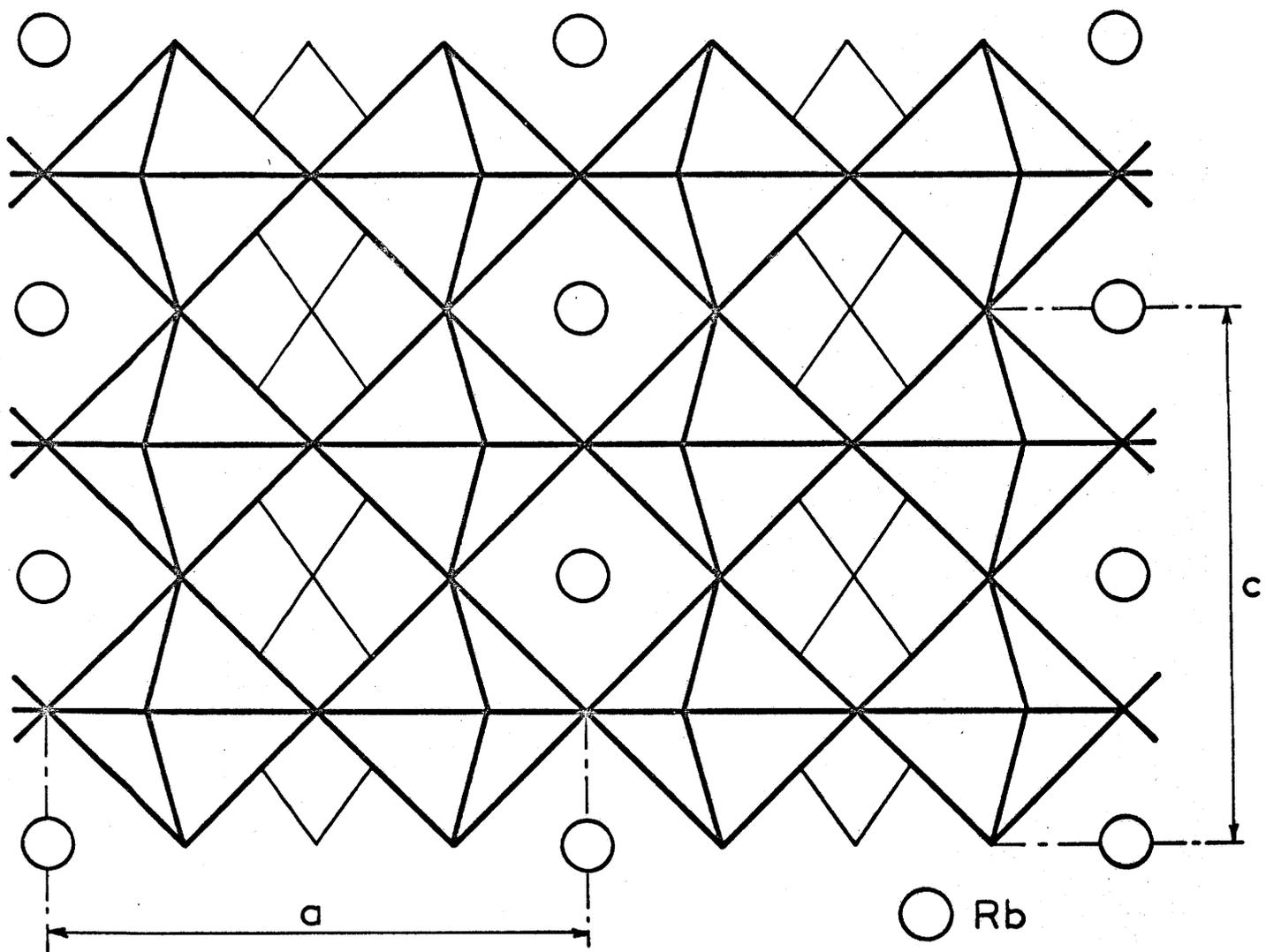


Fig. 18



Projections des structures de  $\text{Rb}_{0,29}\text{WO}_3$  et  $\text{K}_{0,25}\text{VO}_{0,75}\text{F}_{2,25}$   
sur le plan (010)

Fig. 19

Il est difficile de le localiser avec précision, car le tunnel qu'il occupe est très volumineux.

De plus, dans la phase  $\text{Rb}_{0,29} \text{W O}_3$ , les atomes d'oxygène n'ont jamais été localisés de façon précise du fait de la différence existant entre les facteurs de diffusion de l'oxygène et du tungstène ( $\text{O}^{2-} = 10e^-$ ,  $\text{W}^{6+} = 68e^-$ ). L'étude de la structure de la phase  $\text{K}_{0,25} \text{V (O, F)}_3$  se présente de façon plus favorable ( $\text{O}^{2-} = \text{F}^- = 10e^-$ ,  $\text{V}^{4+} = 19e^-$ ). Nous espérons localiser les anions avec précision et mettre en évidence la distorsion probable qui entraîne le doublement de l'axe c.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Au cours de ce travail qui a porté sur des bronzes oxyfluorés de vanadium inédits, nous avons pu mettre en évidence :

- dans le système  $\text{Li}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$ , trois phases de type  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$  dont les données cristallographiques ont été précisées.

- dans le système  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_{5-x} \text{F}_x$ , deux phases de type  $\beta$  et  $\alpha'$  qui ont fait l'objet d'une étude structurale complète. Les solutions solides avec les bronzes oxygénés  $\text{Na}_x \text{V}_2 \text{O}_5$  ont été étudiées. Les propriétés magnétiques et électriques de quelques bronzes oxyfluorés à insertion de sodium ont été annoncées.

- dans le système  $\text{K}_x \text{V O}_{3x} \text{F}_{3-3x}$ , une phase de symétrie hexagonale dont l'étude structurale a été abordée. L'étude complète de ce système, ainsi que du système  $\text{Na}_x \text{V O}_{3x} \text{F}_{3-3x}$  est actuellement en cours.

## BIBLIOGRAPHIE

- ( 1 ) A. HARDY, J. GALY, A. CASALOT et M. POUCHARD  
Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1056 - 1965
- ( 2 ) P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD et A. CASALOT  
Mat. Research Bull. 1 ( I ), 45 - 1966  
1 ( II ), 95 - 1966
- ( 3 ) J. GALY, A. CASALOT, J. DARRIET et P. HAGENMULLER  
Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 227 - 1967
- ( 4 ) J. GALY et M. POUCHARD  
Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 261 - 1967
- ( 5 ) J. GALY, M. POUCHARD, A. CASALOT et P. HAGENMULLER  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. XC, 544 - 1967
- ( 6 ) A. CASALOT et P. HAGENMULLER  
J. Phys. Chem. Solids 30 1341 - 1969
- ( 7 ) M. POUCHARD, A. CASALOT, G. VILLENEUVE et P. HAGENMULLER  
Mat. Research Bull. 2, 877 - 1967
- ( 8 ) J. GALY  
Thèse Doct. Sc. Phys. Université de BORDEAUX 1966
- ( 9 ) M. BAYARD  
Thesis for degree Master of Science  
Brown University 1969
- ( 10 ) A.D. WADSLEY  
Acta Cryst. 8, 695 - 1955
- ( 11 ) J. GALY, J. DARRIET, A. CASALOT et J.B. GOODENOUGH  
J. Sol. St. Chem. à paraître
- ( 12 ) M. POUCHARD  
Thèse Doct. Sc. Phys. Université de BORDEAUX 1967
- ( 13 ) J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
C.R. Acad. Sc. 262- 1055 - 1966
- ( 14 ) J.C. BOULOUX et J. GALY  
Communication privée
- ( 15 ) J. GALY et A. CARPY  
C.R. Acad. Sc. 268 2195 - 1969

- (16) A. CASALOT  
Thèse Doct. Sc. Phys. Université de BORDEAUX 1968
- (17) J. PORTIER, J. CLAVERIE, H. DEXPERT, R. PAUTHENET et  
P. HAGENMULLER  
Brevet d'invention N°6.944.790
- (18) J.B. GOODENOUGH  
J. Sol. St. Chem. à paraître
- (19) A. MAGNELI et B. BLOMBERG  
Acta Chem. Scand. 5, 372 - 1951
- (20) R. de PAPE  
C. R. Acad. Sc. 260, 4527 - 1965
- (21) R. de PAPE, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER  
C. R. Acad. Sc. 266, 803 - 1968
- (22) R. de PAPE, J.L. FOURQUET et G. GAUTHIER  
C.R. Acad. Sc. 269, 1298 - 1969
- (23) A. COHEN  
Thèse de 3ème cycle Université de BORDEAUX 1969
- (24) A. MAGNELI  
Acta Chem. Scand. 7, 315 - 1953

Vu et Approuvé,

Talence, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

-J. VALADE-