

Jan 2000 6510

# THESE

*présentée à*

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE**



*Pour obtenir le grade de*  
**DOCTEUR**

**Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité**

*par*

**Anne - Claire DHAUSSY**

## **PROPRIETES STRUCTURALES ET MAGNETIQUES**

## **D'OXYDES A VALENCE MIXTE DU VANADIUM**

*Soutenue le 7 juillet 1998 devant la commission d'examen :*

<b>Président</b>	<b>F. ABRAHAM</b>
<b>Rapporteurs</b>	<b>E. M. HOLT</b>
	<b>P. LABBE</b>
<b>Examineurs</b>	<b>J.C. BOIVIN</b>
	<b>Y. CALAGE</b>
	<b>M. DRILLON</b>
	<b>O. MENTRE</b>

## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (L.C.P.S.) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (E.N.S.C.L.) dirigé par Monsieur Francis ABRAHAM, Professeur à l'U.S.T.L., à qui j'exprime mes plus vifs remerciements pour avoir encadré ce travail et accepté de présider ce jury de thèse. Sa rigueur scientifique et ses nombreux conseils ont largement contribué à l'accomplissement de ce travail. J'aimerais également le remercier pour avoir entretenu une excellente ambiance au sein de l'équipe me permettant ainsi de travailler dans les meilleures conditions.*

*Je remercie vivement Madame Elizabeth HOLT, Professeur à l'Université d'Oklahoma, d'avoir accepté de lire et de juger ce mémoire lors de son court séjour au laboratoire. Je suis tout à fait consciente de l'effort linguistique demandé et je lui en suis d'autant plus redevable.*

*Que Monsieur Philippe LABBE, Professeur à l'Université de Caen, trouve ici tous mes remerciements pour avoir bien voulu accepter d'être rapporteur de ce travail.*

*Je tiens vivement à remercier Monsieur Yvon CALAGE, Professeur à l'Université du Maine, pour son aimable participation à ce jury de thèse ainsi que pour son aide précieuse quant à l'interprétation des spectres Mössbauer.*

*Je voudrais également remercier Monsieur Marc DRILLON, Directeur de Recherche à l'I.P.C.M.S. de Strasbourg, d'être examinateur de ce travail en dépit de son emploi du temps chargé.*

*J'aimerais aussi exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean-Claude BOIVIN, Professeur à l'E.N.S.C.L., pour avoir pris le temps de lire ce mémoire et accepté de participer à ce jury malgré ses nombreuses responsabilités.*

*Enfin, j'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Olivier MENTRE, Chargé de Recherche CNRS au L.C.P.S., tout d'abord pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse mais aussi, et surtout, pour m'avoir encadrée pendant ces quatre années. Sa passion pour la recherche, ses nombreux conseils judicieux et ses remarques pertinentes (parfois impertinentes) ont largement contribué à la réalisation de ce travail. J'aimerais tout particulièrement le remercier pour ses nombreux encouragements (!!) qui ont été pour moi source de motivation dans les moments de doute. Je lui souhaite, par ailleurs, d'être*

*toujours aussi brillant dans la voie qu'il a choisie parce que dans le rôle d'imitateur c'est pas vraiment ça.*

*Un grand merci également à Guy NOWOGROCKI (M'sieur Nowo) pour son entière disponibilité et son aide irremplaçable quant à la résolution des mystères liés à l'informatique.*

*Merci aussi à Laurence et à Nora pour avoir toujours réussi à passer en urgence les échantillons qui ne peuvent pas attendre, sans oublier André pour tous ses coucous dans les couloirs.*

*Je tiens également à remercier Odile, Natacha et Catherine pour toute l'aide qu'elles m'ont apportée que ce soit lors des dépannages informatiques, des traditionnels collages, et pour tout le reste...sans oublier Sophie qui, du fin fond du Texas, m'a encouragée à coups de e-mails réconfortants.*

*Merci également à ma famille qui m'a toujours soutenue et encouragée que ce soit par des petits plats ou par plein d'autres choses...*

*Enfin je voudrais dire un grand merci à toutes les personnes, et elles sont nombreuses (je ne peux pas toutes les citer sans doubler le volume de ce mémoire), qui ont contribué à faire régner une excellente ambiance dans ou hors du laboratoire, à travers des discussions enrichissantes, des petits plats (encore !), des blagues (drôles ou pas), ... et m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions et dans la bonne humeur.*

*Enfin encore, le chef m'a dit (et il y tient) de ne pas oublier de remercier le plomb et sa paire libre « qui m'ont permis de trouver des composés très intéressants », voilà c'est fait.*

## **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b>	<b>6</b>
<b><i>PREMIER CHAPITRE</i></b>	<b>9</b>
<b><i>L'OXYDE A VALENCE MIXTE <math>PbV_6O_{11}</math> :</i></b>	
<b><i>INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION PAR LE FER</i></b>	
<b>I – 1. Introduction</b>	<b>10</b>
<b>I – 2. Le composé <math>PbV_6O_{11}</math> de type ferrite à bloc R.</b>	<b>12</b>
I – 2.1. Choix du groupe d'espace	12
I – 2.2. Description de la structure	12
<b>I – 3. Mise en évidence de la solution solide <math>PbFe_xV_{6-x}O_{11}</math></b>	<b>15</b>
I – 3.1. Problématique	15
I – 3.2. Synthèse	16
I – 3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre / Evolution des paramètres de maille	16
<b>I – 4. Etude structurale</b>	<b>21</b>
I – 4.1. Détermination de la structure de $PbFe_{1,75}V_{4,25}O_{11}$ par diffraction des rayons X	21
I – 4.1.1. Collecte des données	21
I – 4.1.2 Affinement de la structure	22
I – 4.1.3 Résultats	26
I – 4.2 Diffraction des neutrons sur les composés $PbFe_xV_{6-x}O_{11}$ ( $x \approx 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$ )	26

<i>I – 4.2.1 Intérêt de la diffraction neutronique</i>	26
<i>I – 4.2.2 Résultats expérimentaux</i>	27
<b>I – 4.3 Discussion</b>	<b>33</b>
<i>I – 4.3.1. Assemblage tridimensionnel de polyèdres</i>	33
<i>I – 4.3.2 Effets structuraux de la substitution du vanadium par le fer</i>	38
<i>I – 4.3.3 Occupation préférentielle de certains sites</i>	38
<b>I – 4.4. Etude Mössbauer des phases <math>\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}</math></b>	<b>41</b>
<i>I – 4.4.1. Partie expérimentale</i>	41
<i>I – 4.4.2. Résultats et commentaires</i>	42
<b>I – 5 Propriétés magnétiques</b>	<b>46</b>
<b>I – 5.1 Problématique</b>	<b>46</b>
<b>I – 5.2 Etudes expérimentales</b>	<b>47</b>
<b>I – 5.3 Frustration des spins dans le plan (001)</b>	<b>53</b>
<b>I – 5.4 Affinement de la structure magnétique</b>	<b>56</b>
<b>I – 6 Propriétés électriques</b>	<b>61</b>
<b>I – 6.1 conductivité électronique</b>	<b>61</b>
<i>I – 6.1.1 Etudes expérimentales</i>	61
<i>I – 6.1.2 Résultats</i>	62
<b>I – 6.2 Effet Seebeck</b>	<b>64</b>
<i>I – 6.2.1 Partie expérimentale</i>	64
<i>I – 6.2.2 Résultats</i>	64
<b>I – 7 Conclusion</b>	<b>67</b>
<b>I – 8. Le composé <math>\text{Pb}(\text{Fe},\text{Ni},\text{V})_{12}\text{O}_{19}</math> de type ferrite à blocs <math>(\text{RS})_2</math></b>	<b>68</b>
<b>I – 8.1. Obtention des monocristaux</b>	<b>68</b>
<b>I – 8.2. Détermination structurale</b>	<b>68</b>
<b>I – 8.3. Discussion et conclusion</b>	<b>69</b>
<i>Bibliographie du premier chapitre</i>	74

**DEUXIEME CHAPITRE** 77

**OXYDES A VALENCE MIXTE  $M_2V_3O_9$  ( $M = Ba, Sr, Pb$ )**

<b>II – 1. Introduction</b>	<b>78</b>
<b>II – 2 Le composé <math>Ba_2V_3O_9</math></b>	<b>79</b>
<b>II – 2.1 Partie expérimentale</b>	<b>79</b>
<i>II – 2.1.1. Synthèses</i>	<i>79</i>
<i>II – 2.1.2 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre</i>	<i>79</i>
<b>II – 2.2 Détermination de la structure</b>	<b>81</b>
<i>II – 2.2.1 Diffraction X sur monocristal</i>	<i>81</i>
<i>II – 2.2.2 Diffraction des neutrons sur poudre à 290K</i>	<i>86</i>
<b>II – 2.3 Description de la structure</b>	<b>90</b>
<b>II – 2.4 Structure basse température</b>	<b>93</b>
<b>II – 2.5 Discussion</b>	<b>94</b>
<i>II – 2.5.1 Description de la structure en couches</i>	<i>94</i>
<i>II – 2.5.2 Discussion</i>	<i>96</i>
<u><i>II – 2.5.2.1 Valence des atomes de vanadium</i></u>	<i>96</i>
<u><i>II – 2.5.2.2 Comparaison avec <math>VO_2</math></i></u>	<i>97</i>
<u><i>II – 2.5.2.3 Justification du choix du groupe spatial <math>P2_1/m</math></i></u>	<i>98</i>
<u><i>II – 2.5.2.4 Analogie structurale</i></u>	<i>98</i>
<b>II – 2.6 Caractérisation physique</b>	<b>100</b>
<i>II – 2.6.1 <math>Ba_2V_3O_9</math> : isolant électrique</i>	<i>100</i>
<i>II – 2.6.2 Etude infrarouge</i>	<i>100</i>
<i>II – 2.6.3 Etudes magnétiques</i>	<i>101</i>
<u><i>II – 2.6.3.1 Mesures expérimentales</i></u>	<i>101</i>
<u><i>II – 2.6.3.2. Affinement de la structure magnétique</i></u>	<i>103</i>
<b>II – 3 Les composés <math>Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9</math> (<math>0 \leq x \leq 2</math>)</b>	<b>105</b>
<b>II – 3.1. Synthèses des phases <math>Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9</math> sous forme pulvérulente</b>	<b>105</b>
<i>II – 3.1.1. Partie expérimentale</i>	<i>105</i>
<i>II – 3.1.2 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre</i>	<i>106</i>
<b>II – 3.2. Structure des phases monocliniques <math>Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9</math> (<math>x &lt; 2</math>)</b>	<b>109</b>
<i>II – 3.2.1. Obtention des monocristaux</i>	<i>109</i>

<i>II – 3.2.2. Affinement des structures par diffraction X sur monocristal</i>	109
<i>II – 3.2.3. Diffraction des neutrons sur poudre pour le composé</i>	
<i>Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub></i>	117
<i>II – 3.2.4. Description de la structure</i>	120
<i>II – 3.2.5. Structure basse température</i>	123
<i>II – 3.2.6 Discussion</i>	125
<u><i>II – 3.2.6.1. Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub></i></u>	125
<u><i>II – 3.2.6.2. Substitution partielle de Sr<sup>2+</sup> par Pb<sup>2+</sup></i></u>	126
<b>II – 3.3. Etude structurale de Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub></b>	<b>128</b>
<i>II – 3.3.1 Etude sur monocristal</i>	128
<u><i>II – 3.3.1.1. Obtention des cristaux</i></u>	128
<u><i>II – 3.3.1.2. Macle des monocristaux</i></u>	128
<i>II – 3.3.2. Etude sur poudre</i>	131
<u><i>II – 3.3.2.1 Problématique</i></u>	131
<u><i>II – 3.3.2.2. Choix d'un groupe spatial non conventionnel</i></u>	131
<u><i>II – 3.3.2.3. Affinement à partir des données de diffraction</i></u>	
<u><i>neutronique</i></u>	133
<u><i>II – 3.3.2.4. Diffraction des rayons X</i></u>	134
<u><i>II – 3.3.2.5. Comparaison neutrons / rayons X</i></u>	136
<i>II – 3.3.3. Description de la structure</i>	138
<i>II – 3.3.4. Discussion</i>	139
<i>II – 3.3.5. Structure à partir des données de diffraction des</i>	
<i>neutrons à basse température</i>	141
<b>II – 3.4. Caractérisation physique</b>	<b>144</b>
<i>II – 3.4.1. Etude infrarouge</i>	144
<i>II – 3.4.2. Etude magnétique</i>	147
<u><i>II – 3.4.2.1. Mesures de susceptibilité magnétique</i></u>	147
<u><i>II – 3.4.2.2. affinement de la structure magnétique</i></u>	151
<b>II – 4. Conclusion</b>	<b>155</b>
<i>Bibliographie du deuxième chapitre</i>	157

<b><u>TROISIEME CHAPITRE</u></b>	<b>159</b>
<b>HOLLANDITES A CATIONS MIXTES (A,Bi)V<sub>8</sub>O<sub>16</sub></b>	
<b>(A = Na, Ba, K, Sr, Tl, Pb)</b>	
<b>III – 1. Introduction</b>	<b>160</b>
<b>III – 1.1. Généralités sur les phases hollandites</b>	<b>160</b>
<b>III – 1.2. Ségrégation inter tunnel</b>	<b>162</b>
<b>III – 1.3. Intérêt du travail</b>	<b>164</b>
<b>III – 2. Etude sur poudre</b>	<b>165</b>
<b>III – 2.1. Synthèses</b>	<b>165</b>
<b>III – 2.2. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre</b>	<b>166</b>
<b><i>III – 2.2.1. Influence du rayon ionique du cation A</i></b>	<b><i>166</i></b>
<b><i>III – 2.2.2. Orientations préférentielles des cristallites</i></b>	<b><i>168</i></b>
<b>III – 3. Etude sur monocristal</b>	<b>170</b>
<b>III – 3.1. Obtention des monocristaux</b>	<b>170</b>
<b>III – 3.2. Dosage EDS</b>	<b>170</b>
<b>III – 3.3. Affinement de la structure des phases ABiV<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (A = Sr, Tl, Pb)</b>	<b>171</b>
<b>III – 4. Discussion</b>	<b>176</b>
<b>III – 4.1. Occupation des tunnels</b>	<b>176</b>
<b>III – 4.2. Environnement des cations Bi<sup>3+</sup> et A<sup>n+</sup></b>	<b>178</b>
<b>III – 5. Conclusion</b>	<b>180</b>
<b><i>Bibliographie du troisième chapitre</i></b>	<b><i>181</i></b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>183</b>

# ***INTRODUCTION***

Les oxydes des métaux de transition constituent une classe très intéressante de composés inorganiques et attirent largement l'attention des chimistes de l'état solide. Parmi ces oxydes, ceux dont le métal de transition présente une configuration électronique en  $d^0$ ,  $d^1$  ou  $d^2$  présentent des caractéristiques particulières et étonnantes. Par exemple, la plupart des structures cristallines des composés comportant un métal de transition de configuration électronique en  $d^0$  ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ) est constituée d'octaèdres ( $\text{MO}_6$ ) dans lesquels le métal M est déplacé du centre de l'octaèdre conduisant à des distances métal-oxygène différentes. Une telle déformation est dans la majorité des cas à l'origine de propriétés physiques remarquables. Un autre attrait, également important, est que le cation de configuration  $d^0$ , qui est alors dans son état de plus haute oxydation, peut être réduit plus ou moins partiellement donnant lieu à des oxydes dans lesquels le métal est présent à plusieurs degrés d'oxydation.

Parmi ces métaux, le vanadium est un élément particulièrement intéressant dans le domaine de la chimie des oxydes. En effet, son degré formel d'oxydation peut varier de +2 à +5 même si  $\text{V}^{2+}$  est seulement connu dans l'oxyde VO. Les degrés +3, +4 et +5 sont stables dans de nombreux oxydes mixtes. L'existence de tel ou tel degré d'oxydation est souvent à la base de propriétés étonnantes. En plus des oxydes monovalents très connus tels que VO,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$ , le vanadium peut également former plusieurs oxydes à valence mixte tels que  $\text{V}_3\text{O}_5$  ( $\text{V}^{+3.33}$ ),  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{V}^{+4.33}$ ),  $\text{V}_4\text{O}_9$  ( $\text{V}^{+4.5}$ ) et  $\text{V}_3\text{O}_7$  ( $\text{V}^{+4.66}$ ) adoptant souvent des structures cristallines avec plans de cisaillement dérivés du rutile ou de la structure  $\text{ReO}_3$ . Etant donné leur structure électronique caractérisée par une bande 3d étroite, les oxydes au degré d'oxydation formel inférieur à 5+ présentent des propriétés électroniques intéressantes comme de la semi-conduction ou de la conductivité métallique qui dépend de la distance V-V et des angles V-O-V.  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$  présentent en outre une transition semi-conducteur – métal. D'autre part, l'oxyde mixte  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et la forme métastable de  $\text{VO}_2$  ( $\text{VO}_2(\text{B})$ ) obtenue par chimie douce ont des applications potentielles en tant que matériaux de cathodes pour les batteries au lithium.

L'ajout d'un cation dans le réseau cristallin perturbe ces systèmes complexes et conduit ainsi à des propriétés particulières. Parmi les phases obtenues, les oxydes de type bronze ont largement été étudiés pour la diversité de leurs types structuraux et les propriétés électriques et magnétiques qui en découlent. De la même manière, dans le système  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ , le composé  $\text{BiVO}_4$  a été particulièrement étudié pour ses propriétés ferroélastiques et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (qui est le premier terme de la série des composés appelés BIMEVOX) pour ses propriétés de conduction anionique. Ces matériaux se placent directement dans l'axe de

recherche du laboratoire dont une large part est consacrée à la recherche et à l'étude de nouveaux oxydes conducteurs ioniques (électrolyte solide) ou conducteurs mixtes (matériaux d'électrode), membranes séparatrices à gradient de pression. La cristallographie des composés oxygénés du bismuth constitue le dénominateur commun de la plupart des recherches menées dans ce cadre. Cette cristallographie, relativement complexe, est liée, en partie, à l'effet stérique du doublet non liant  $6s^2$  du bismuth qui joue un rôle essentiel dans les nombreuses propriétés physiques des matériaux à base de cet élément.

De la même manière, les recherches se sont développées sur la caractérisation de nouveaux oxydes dans les systèmes Pb-V-O, étant donné le caractère isoélectronique des ions  $Pb^{2+}$  et  $Bi^{3+}$ . Cela a conduit à la récente identification du composé  $PbV_6O_{11}$ . La synthèse de ce composé sous forme de poudre monophasée s'étant avérée délicate, la principale motivation était alors de synthétiser des phases pures isotopes afin de pouvoir exploiter les propriétés physiques. La substitution partielle du vanadium par le fer a permis d'isoler des phases pures isotopes de ce composé. Une caractérisation des propriétés électriques et magnétiques a ainsi pu être effectuée. L'ensemble des résultats fait l'objet du premier chapitre. Cela a constitué une initiation à l'étude des relations **structure / propriétés magnétiques** des matériaux, domaine peu étudié au laboratoire jusqu'ici. Nous avons profité de cette expérience pour l'étendre à d'autres composés nouveaux.

Dans le cadre de recherches portant sur les oxydes à valence mixte, nous avons également déterminé la structure cristalline des vanadates mixtes  $V^{4+}/V^{5+}$  de formule  $M_2V_3O_9$  ( $M = Ba, Sr, Pb$ ) et étudié leurs propriétés magnétiques. L'utilisation de méthodes originales telles que la réduction électrochimique d'oxydes fondus a permis d'isoler des cristaux d'un nouvel oxyde  $Pb_2V_3O_9$ . Malgré une isoformulation, ces composés présentent des caractéristiques cristallines et magnétiques différentes suivant la nature du cation M. Ces études ont été étendues aux phases à cations mixtes  $(M, M')_2V_3O_9$  avec  $M, M' = Ba, Sr, Pb$ . Une solution solide totale existe entre le composé au strontium et celui au plomb. L'étude de l'ensemble de ces composés est présentée dans le deuxième chapitre.

Enfin, une étude venant compléter la récente mise en évidence au laboratoire de l'oxyde  $Bi_{1.62}V_8O_{16}$ , qui adopte une structure de type hollandite, est présentée dans la troisième et dernière partie de ce manuscrit. Elle a consisté en la préparation et la caractérisation d'oxydes à cations doubles Bi-A ( $A = Na, Ba, Pb, Sr, Tl$ ) dans la charpente minérale  $V_8O_{16}$ . De nombreuses phases ont ainsi été isolées et les résultats principaux sont développés dans la section correspondante.

**PREMIER CHAPITRE**

***L'OXYDE A VALENCE MIXTE***



***INFLUENCE DE LA***

***SUBSTITUTION DU***

***VANADIUM PAR LE FER***

Le travail décrit dans ce chapitre vient se placer en aval de la récente mise en évidence de l'oxyde  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  [1] au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (LCPS). La structure cristalline de ce composé a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Cependant  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  n'a pu être préparé pur sous forme pulvérulente, en effet, quelle que soit la méthode utilisée, il est systématiquement accompagné d'une impureté de type hollandite déformée de formule  $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$  également mise en évidence au laboratoire [1]. Le travail décrit dans ce chapitre a donc consisté, dans une première étape, à préparer des phases isotypes par substitution partielle du vanadium par un autre métal de transition. Ces phases ont ensuite été caractérisées d'un point de vue structural, magnétique et électrique. Néanmoins, avant de décrire les résultats obtenus, il nous semble utile de faire un bref rappel bibliographique quant à l'ensemble des composés adoptant une structure du même type que celle de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ , appelée parfois structure à bloc R hexagonal.

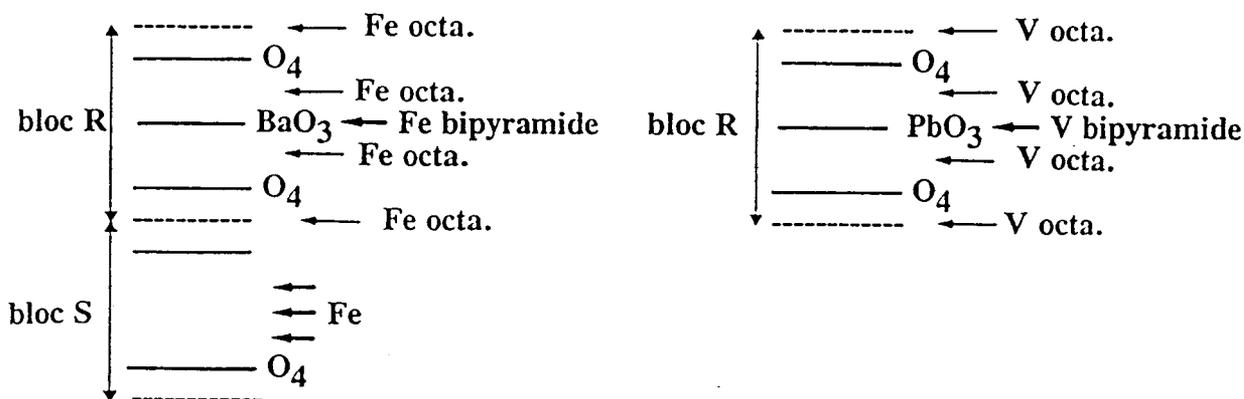
## I – 1. Introduction

La structure de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  est constituée d'un empilement de motifs appelés blocs R et blocs R\* (R\* définit un bloc R ayant subi une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe c de la maille hexagonale) suivant une succession  $\text{RR}^*$  ou  $\text{R}_2$ .

Ce motif de type magnétoplombite a été rencontré pour la première fois dans la structure de la ferrite hexagonale  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [2], matériau important dans la constitution des aimants permanents. Cette structure est formée de l'empilement le long de l'axe c de blocs R ( $\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}$ )<sup>2-</sup> et de blocs S de type spinelle ( $\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8$ )<sup>2+</sup> suivant une séquence R, S, R\*, S\* notée  $(\text{RS})_2$  (Fig.1). L'existence du composé isotype  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  [3], sur lequel nous reviendrons, justifie l'appellation " magnétoplombite " des oxydes de type  $(\text{RS})_2$ .

L'existence de blocs R isolés a été mise en évidence en 1974 par la synthèse du composé  $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$  [4], l'introduction de  $\text{Ti}^{4+}$  assurant la neutralité électrique du bloc R.

Des composés similaires ont été préparés par substitution totale du titane par de l'étain ( $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  [5]) puis par diverses substitutions portant à la fois sur le cation divalent et sur les deux métaux de transition. Ces substitutions ont conduit à de nombreux composés de formulation  $\text{A}(\text{M},\text{M}')_2^{\text{IV}}(\text{N},\text{N}')_4^{\text{III}}\text{O}_{11}$  avec  $\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$  ;  $(\text{M},\text{M}') = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Ru}$  et  $(\text{N},\text{N}') = \text{Fe}, \text{In}, \text{Rh}, \text{Cr}$ .



**Fig.1 : structures  $(RS)_2$  ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) et  $R_2$  ( $PbV_6O_{11}$ )**

Ce bloc R existe également dans les structures des ferrites  $BaFe_{18}O_{27}$  [6] et  $BaFe_{15}O_{23}$  [7] qui peuvent être décrites par les séquences  $(RS_2)_2$  et  $R_2S_3$ . Les composés cités jusqu'à présent sont construits à partir de l'empilement compact de couches  $O_3$  et de couches  $BaO_3$ ,  $SrO_3$  ou  $PbO_3$ .

Les métaux de transition occupent les différents sites libérés dans le réseau ; il faut également préciser que les composés de type  $R_2$  cités jusqu'à présent présentent un degré d'oxydation formel entier pour chaque métal de transition.

Une ferrite de structure  $(RS)_2$  construite à partir de couches  $LaO_3$  et contenant du fer à une valence mixte ( $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ ) est également connue :  $LaFe_{12}O_{19}$  [8,9].

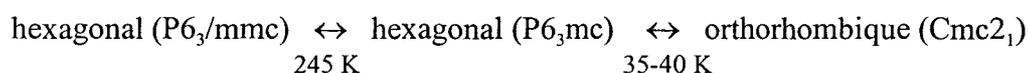
En ce qui concerne le vanadium, métal de transition auquel nous nous sommes intéressé, il a été pour la première fois mis en évidence au sein de structures  $R_2$  par M.E. De Roy *et al* lors de la réduction électrochimique de  $NaVO_3$  fondu à  $700^\circ C$  conduisant au composé à valence mixte  $NaV_6O_{11}$  [10] (degré d'oxydation formel 3,5 du vanadium). Kanke *et al* ont ensuite préparé  $NaFe_3V_9O_{19}$  [11] et les composés  $MT_xV_{6-x}O_{11}$  ( $M = Ba, Sr$ ), ( $T = Ti, Cr, Fe, Sn$ ) [12].

Le composé  $PbV_6O_{11}$  est le premier exemple d'introduction de plomb dans la structure  $R_2$ . Le degré d'oxydation formel du vanadium y est 3,33. En outre, la structure électronique de l'ion  $Pb^{2+}$ , en  $6s^2$ , confère, comme nous le verrons par la suite, des propriétés structurales et magnétiques particulières à ce dernier.

## I – 2. Le composé $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ de type ferrite à bloc R.

### I – 2.1. Choix du groupe d'espace

L'ensemble des résultats présentés dans la littérature attribuent aux composés  $\text{R}_2$  et  $(\text{RS})_2$ , le groupe spatial centrosymétrique  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . Il faut néanmoins préciser que la structure du composé  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  a initialement été déterminée dans le groupe spatial  $\text{P}\bar{6}2\text{c}$  [10] à température ambiante ; des travaux ultérieurs ont infirmé ces résultats et attribuent à  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  le groupe spatial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  [13]. Ce composé subit deux transitions structurales réversibles aux basses températures que l'on peut décrire :



Dans le cas de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ , la résolution structurale n'a pu être menée à terme dans les groupes d'espace  $\text{P}\bar{6}2\text{c}$  et  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ . En effet, dans ces derniers, l'existence d'un miroir  $m$  en  $z = 1/4$  implique soit :

- (1)- la localisation du cation  $\text{Pb}^{2+}$  dans le miroir  $m$ ,
- (2)- la répartition statistique de  $\text{Pb}^{2+}$  de part et d'autre du miroir  $m$ .

La présence de la paire libre  $6s^2$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , stéréoactive, engendre fréquemment une dissymétrie dans son environnement anionique s'opposant ainsi à la première hypothèse.

Les résultats de l'affinement des paramètres structuraux ont également infirmé le deuxième modèle. Seule une localisation du plomb déplacé uniquement au-dessous du miroir  $m$  et impliquant donc le groupe spatial  $\text{P6}_3\text{mc}$  a conduit à des résultats satisfaisants. La structure est brièvement décrite dans la section suivante.

### I – 2.2. Description de la structure

La structure cristalline qui sera détaillée lors de l'étude des phases substituées peut, en bref, être décrite à partir d'un empilement de type compact de couches de deux types : des couches constituées uniquement d'atomes d'oxygène (couches  $\text{O}_4$ ) et des couches mixtes contenant des atomes d'oxygène et de plomb (couches  $\text{PbO}_3$ ) (Fig. 2).

L'empilement des couches a lieu selon l'axe  $c$  de la maille hexagonale suivant une séquence à 6 couches du type hexagonal compact A-B (Fig.3) : une couche  $\text{PbO}_3$  est entourée de deux couches  $\text{O}_4$  constituées d'atomes d'oxygène différents ( $\text{O}(1)$ ,  $\text{O}(5)$  d'une part, et  $\text{O}(3)$ ,  $\text{O}(4)$  d'autre part); deux couches  $\text{O}_4$  différentes se succèdent. Entre ces couches  $\text{O}_4$ , les trois

quart des sites octaédriques sont occupés par les atomes de vanadium V(1). Les octaèdres  $V(1)O_6$  forment donc des couches dans lesquelles chaque octaèdre est relié à quatre autres par des arêtes (Fig. 4). Entre les couches  $PbO_3$  et  $O_4$ , seul le quart des sites octaédriques est occupé par les atomes de vanadium V(2) et V(3) ; les trois autres sites octaédriques d'un espace intercouche sont formés par cinq atomes d'oxygène et un atome de plomb et ne peuvent donc être occupés par du vanadium. Il faut remarquer que le site octaédrique occupé dans l'espace intercouche  $PbO_3-O_4$  est à l'aplomb du site octaédrique inoccupé dans l'espace intercouche  $O_4-O_4$ . Enfin, les atomes V(4) occupent approximativement le centre d'un triangle  $O_3$  des couches  $PbO_3$  et forment une bipyramide à base triangulaire.

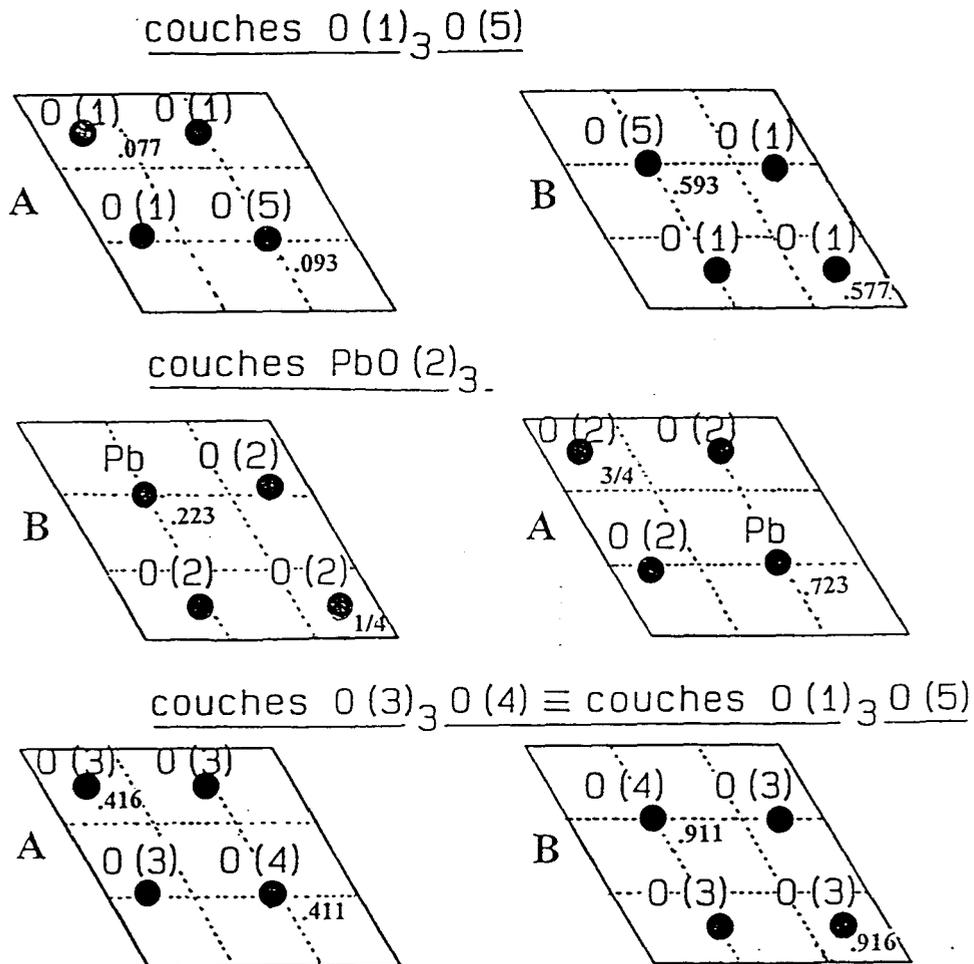
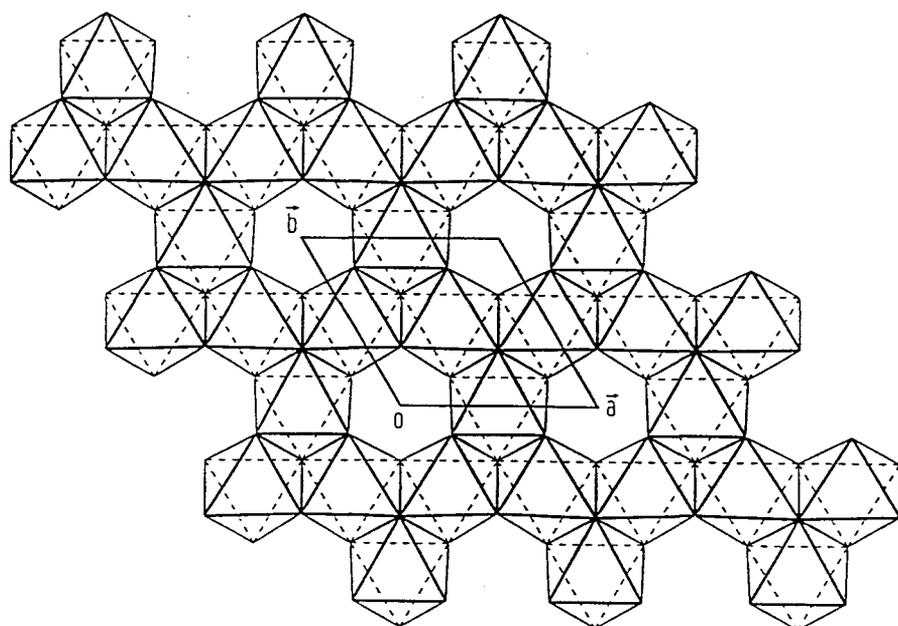
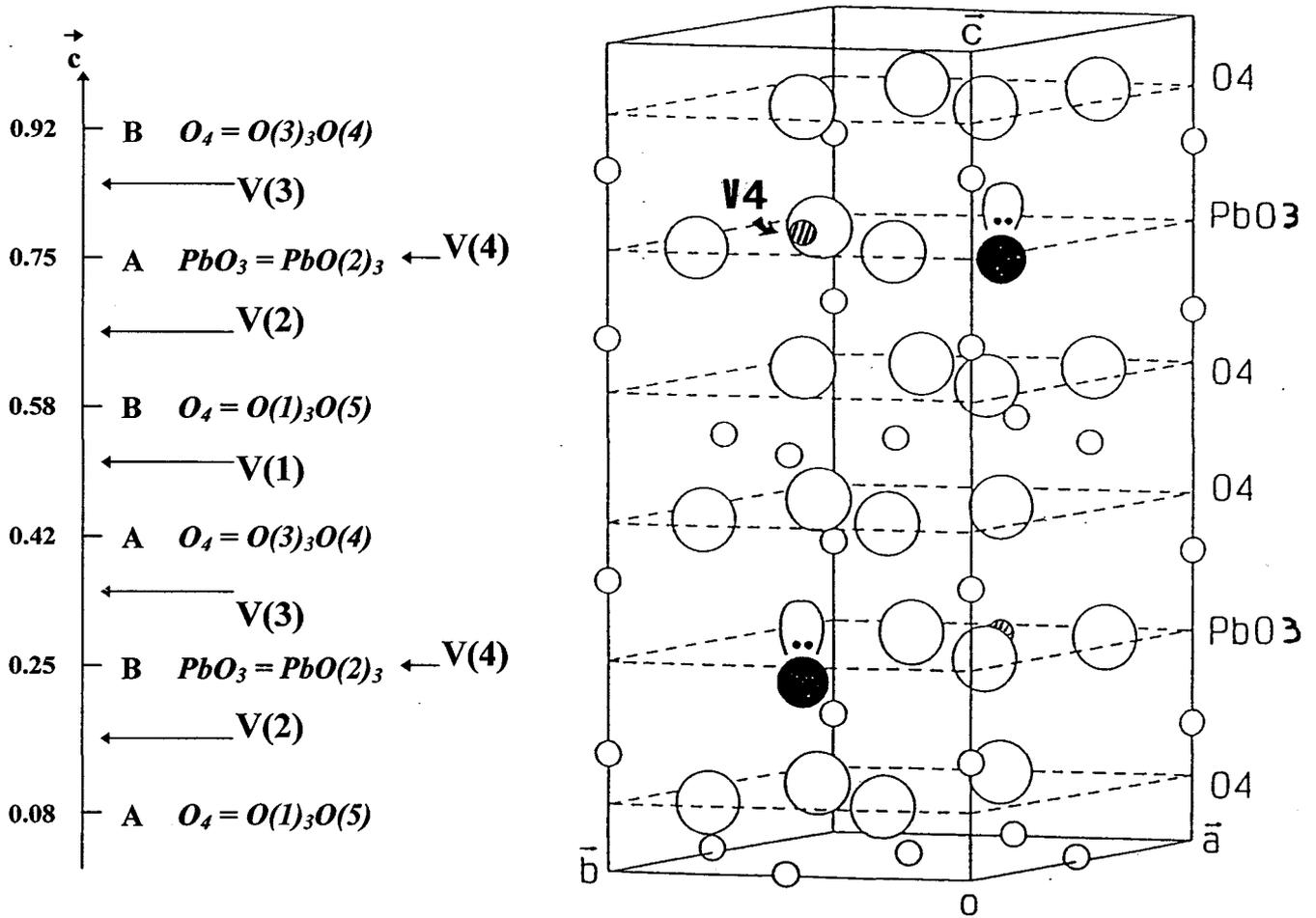


Fig. 2 : Les couches  $O_4$  et  $PbO_3$  dans  $PbV_6O_{11}$



### I – 3. Mise en évidence de la solution solide $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$

#### I – 3.1. Problématique

La synthèse du composé  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  sous forme de poudre s'est avérée délicate. En effet, sa stœchiométrie, très proche de celle de la hollandite  $\text{Pb}_{4/3}\text{V}_{8+1/3}\text{O}_{16+2/3}$  ( $\text{V}/\text{Pb} \approx 6,26$ ) n'a pas permis de l'obtenir exempte de cette dernière. Toutes nos tentatives d'obtention de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  pur se sont révélées négatives aussi avons nous envisagé la préparation de phases isotypes par substitution cationiques. Dans un premier temps nous avons essayé de substituer le plomb en laissant le squelette vanadium inchangé; plusieurs cations ont été envisagés, tout d'abord  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  de même valence que le plomb, puis  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Tl}^+$  de valence différente mais présentant, comme le plomb, un doublet non liant  $6s^2$ . Dans nos conditions expérimentales (conditions de synthèses : 850 °C - 1000°C, 5 jours, réalisées sous vide en tube d'or introduit à l'intérieur d'un tube de silice scellé), nous n'avons pu préparer de nouvelles phases  $\text{AV}_6\text{O}_{11}$  ( $\text{A} = \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Tl}$ ) isotypes de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ . Le tableau 1 récapitule les essais de synthèse en présentant les produits de départ et les produits de réaction :

Produits de départ	Produits de réaction
$\text{Bi}_2\text{O}_3 / 1/2 \text{V}_2\text{O}_5 / 11/2 \text{V}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16} + \text{X}$
$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 / 5 \text{V}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{X}$
$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 / 5 \text{V}_2\text{O}_3$	$\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_7 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{X}$
$\text{TlVO}_3 / 1/4 \text{V}_2\text{O}_5 / 9/4 \text{V}_2\text{O}_3$	$\text{TlVO}_3 + \text{V}_2\text{O}_3 + \text{X}$

X = phase non identifiée

**Tableau 1 : essais de synthèse**

Dans le cas du bismuth, la phase hollandite  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ , très stable, se forme préférentiellement. Avec Ca, Ba, Tl, l'apparition d'une phase non identifiée semble indiquer un début de réaction. Nous n'avons pas cherché, dans le cadre de ce travail, ni à obtenir ces phases pures, ni à les caractériser.

Dans un second temps nous nous sommes intéressés à la substitution partielle du vanadium par le titane, le chrome ou le fer. Des substitutions similaires ont déjà été effectuées avec succès pour les composés  $\text{MT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  [12] ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) ( $\text{T} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sn}$ ). Dans la plupart des essais réalisés des phases hollandites ont été obtenues. Seule la substitution

partielle du vanadium par le fer conduit à des phases pures de formule  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  de type hexagonale à bloc R. Les limites du domaine de solution solide permettant l'obtention d'une phase unique ont été déterminées.

### I – 3.2. Synthèse

La synthèse des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  [14] a été réalisée à l'état solide à partir du divanadate de plomb, de l'oxyde de fer III et de l'oxyde de vanadium III. En effet, l'emploi d'un divanadate de strontium pour la synthèse de la phase  $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  [12] nous a incité à choisir  $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7$  comme « précurseur » dans les synthèses décrites ci-dessous. Dans une première étape, nous avons préparé le divanadate à partir de l'oxyde de plomb et de l'oxyde de vanadium à 850°C selon la réaction :

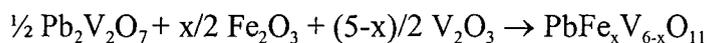


Les conditions expérimentales sont identiques pour toutes les préparations, à savoir :

- broyage des produits de départ au mortier d'agate,
- chauffage du mélange à 850°C pendant 3 jours dans un tube d'or introduit dans un tube de silice scellé sous vide.

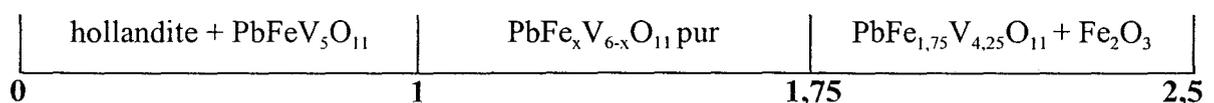
$\text{V}_2\text{O}_3$  n'étant pas parfaitement stable à l'air (oxydation, hydratation), il est préparé par réduction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sous hydrogène à 850°C pendant 12 heures puis conservé sous vide.

La réaction finale s'écrit :



Plusieurs synthèses ont été réalisées pour des valeurs de x comprises entre 0,5 et 2,5.

- pour  $1 \leq x \leq 1,75$ , l'étude révèle l'existence d'une phase unique de type  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ .
- Pour un taux de substitution inférieur à 1, un mélange de deux phases est obtenu : phase type  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  accompagnée d'une phase type hollandite déformée  $\text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$ .
- Pour une substitution par le fer supérieure à 30% ( $x > 1,75$ ), la phase type  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  est accompagnée de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ces résultats peuvent être représentés par le diagramme suivant :



### I – 3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre / Evolution des paramètres de maille

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre réalisés sur diffractomètre Siemens D5000 montrent, pour les quatre compositions correspondant à  $x = 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$ , un léger et progressif déplacement des raies vers les angles  $\theta$  (de Bragg) de faible valeur, signe d'une évolution des paramètres de maille et de l'existence d'une solution solide (Fig. 5).

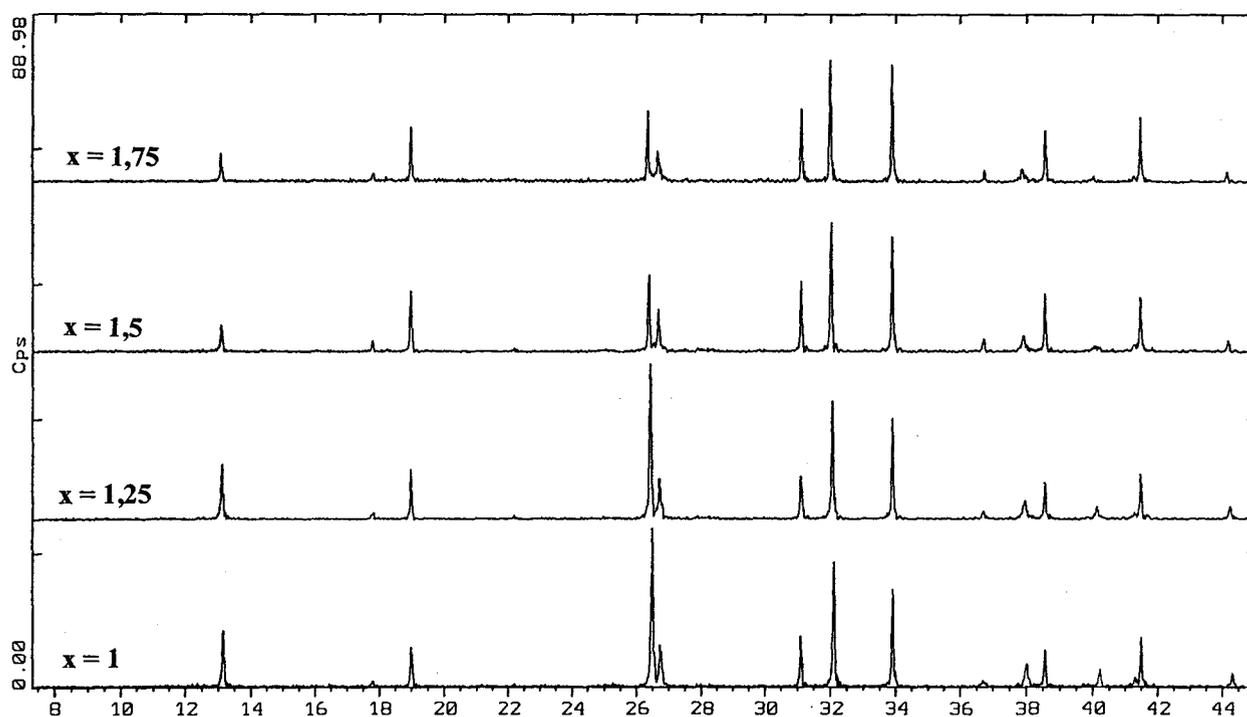


Fig. 5 : diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de la solution solide



Par ailleurs, la figure 6 présente le diagramme de diffraction X du mélange  $\text{PbV}_6\text{O}_{11} / \text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$  systématiquement obtenu pour  $x = 0$  juxtaposé à celui de  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$ . Il est clair que la substitution du vanadium par le fer permet de synthétiser une phase pure isotype de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  exempte de l'impureté hollandite.

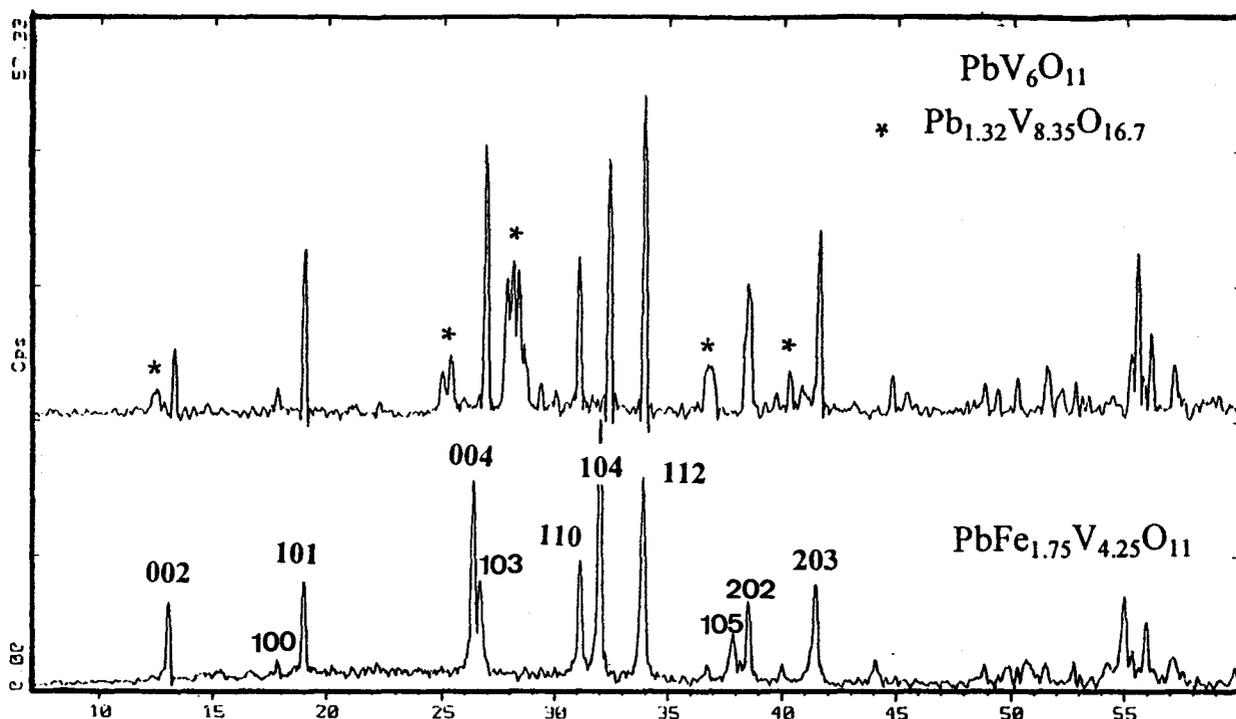


Fig. 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre du composé  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  juxtaposé à celui de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11} / \text{Pb}_{1,32}\text{V}_{8,35}\text{O}_{16,7}$

Le tableau 2 rapporte, pour les quatre compositions de la solution solide définie précédemment, les paramètres de la maille hexagonale affinés par moindres carrés ainsi que ceux de la phase non substituée  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ .

	a (Å)	c (Å)	Facteur de Mérite F
$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ [1]	5,754(1)	13,267(3)	-
$\text{PbFeV}_5\text{O}_{11}$	5,742(1)	13,428(1)	$F_{23} = 157.3(.004,34)$
$\text{PbFe}_{1,25}\text{V}_{4,75}\text{O}_{11}$	5,739(1)	13,452(2)	$F_{22} = 84.1(.008,34)$
$\text{PbFe}_{1,5}\text{V}_{4,5}\text{O}_{11}$	5,741(1)	13,483(2)	$F_{20} = 86.5(.007,34)$
$\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$	5,740(1)	13,504(2)	$F_{23} = 109.1(.006,34)$

Tableau 2 : paramètres de maille pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et les phases substituées

L'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution x en fer est représentée sur la figure 7. Le paramètre a peut être considéré comme constant, par contre le paramètre c croit linéairement avec le taux de substitution x. Cette évolution est opposée à la diminution des rayons ioniques lors de la substitution du vanadium par le fer. Ce phénomène

est également observé pour les phases  $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  [12] avec  $T = \text{Fe}, \text{Ti}$ . Au contraire, la substitution partielle du vanadium par le chrome ne vérifie pas ce comportement (Fig. 8).

Il est intéressant de noter l'écart important du paramètre  $c$  entre la phase  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  ( $c = 13,267(3) \text{ \AA}$ ) et la valeur obtenue par extrapolation de la droite  $c = f(x)$  ( $c = 13,324 \text{ \AA}$ ). Une justification de cette évolution sera donnée à l'issue de l'étude structurale des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ .

Les intensités des réflexions pour le composé  $x = 1,75$  ont été mesurées par intégration des pics, les résultats sont présentés dans le tableau 3. Les intensités sont comparées à celles calculées à l'aide du programme LAZYPULVERIX [15] en utilisant les résultats de l'affinement présenté dans le paragraphe suivant. Les écarts importants entre les intensités observées et calculées traduisent les phénomènes d'orientation préférentielle dues à la forme des cristallites (plaquettes hexagonales).

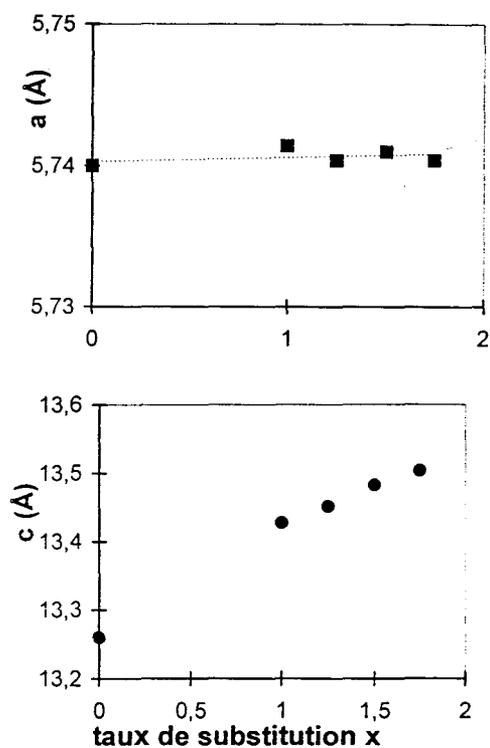


Fig. 7 : Evolution des paramètres de maille des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$

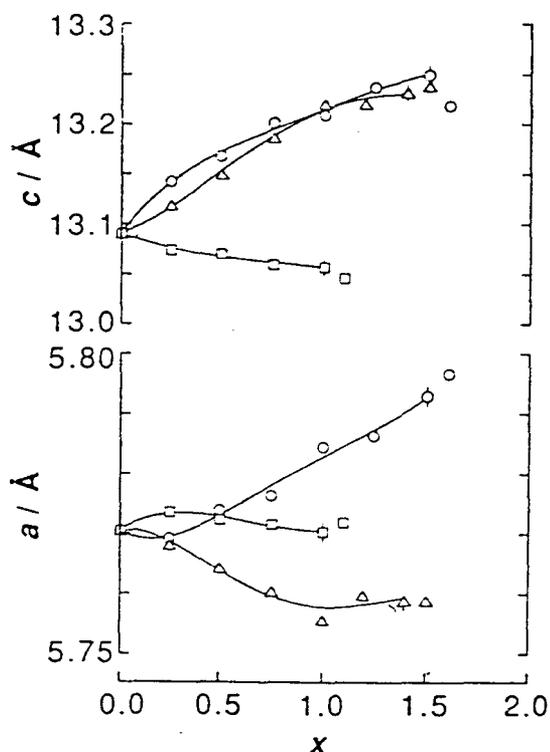


Fig. 8 : Evolution des paramètres de maille pour les composés  $\text{SrT}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  ( $T = \text{Fe} (\Delta), \text{Cr} (\square), \text{Ti} (o)$ ), d'après [12]

h k l	2θ observé (°)	2θ calculé (°)	I observé / I <sub>o</sub>	I calculé / I <sub>o</sub>
0 0 2	13.100	13.097	27.2	16.3
1 0 0	17.842	17.817	8.3	8.7
1 0 1	19.001	18.997	35.5	49.6
1 0 2	n.o	22.177	-	3.2
0 0 4	26.354	26.377	77.8	25.2
1 0 3	26.681	26.687	26.9	40.6
1 1 0	31.14	31.127	33.36	58.2
1 0 4	32.023	32.007	100	68.2
1 1 2	33.904	33.897	84.1	100
2 0 0	n.o	36.097	-	1.1
2 0 1	36.703	36.727	7.3	10.1
1 0 5	37.923	37.867	22.7	19.6
2 0 2	38.574	38.557	31.2	40.5
0 0 6	40.001	40.017	9.6	2.2
1 1 4	n.o	41.237	-	6.6
2 0 3	41.463	41.457	43.4	44.3
1 0 6	44.122	44.127	7.3	5.8
2 0 4	n.o	45.257	-	1.7
2 1 0	n.o	48.387	-	1.3
2 1 1	48.901	48.887	< 5	9.6
2 0 5	n.o	49.797	-	9.6
2 1 2	n.o	50.357	-	1.6
1 0 7	50.704	50.707	9.9	14.1
1 1 6	51.583	51.547	-	7.4
2 1 3	52.744	52.727	-	7.9
0 0 8	n.o	54.287	-	3.3
2 0 6	55.004	54.977	32.6	35.9
3 0 0	55.341	55.377	< 5	9.8
2 1 4	55.942	55.947	28	28.9
3 0 2	57.185	57.177	11.1	20.2
1 0 8	57.601	57.607	< 5	1.1
2 1 5	59.864	59.907	10.8	13.2
2 0 7	n.o	60.707	-	7
3 0 4	n.o	62.357	-	1.8
1 1 8	n.o	63.917	-	3.6
2 1 6	n.o	64.537	-	3.6
1 0 9	n.o	64.837	-	5.4
2 2 0	64.944	64.907	17.77	29.3

remarque : n.o : non observé

**Tableau 3**  
**diagramme de poudre théorique et observé pour PbFe<sub>1,75</sub>V<sub>4,25</sub>O<sub>11</sub>**  
**(λ = 1.54056 Å)**

## I – 4. Etude structurale

La structure cristalline des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  a été déterminée pour plusieurs valeurs de  $x$ . Deux techniques ont été utilisées suivant la nature des échantillons :

- La diffraction des rayons X pour une composition proche de  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  que nous sommes parvenus à préparer sous forme de monocristaux. Celle-ci nous a indiqué, sans ambiguïté, le groupe spatial adopté et nous a permis d'affiner avec précision la structure « moyenne », les atomes de fer et de vanadium, de facteurs de diffusion atomique très proches, étant très difficiles à discerner par diffraction X.
- La diffraction des neutrons pour quatre compositions proches de  $x = 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$  qui nous a permis de différencier le fer du vanadium au sein des différents sites cristallographiques disponibles.

### I – 4.1. Détermination de la structure de $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$ par diffraction des rayons X

#### I – 4.1.1. Collecte des données

Les monocristaux correspondant à la stœchiométrie  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  ont été obtenus en portant la poudre de  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  broyée à  $850^\circ\text{C}$  pendant 5 jours dans un tube d'or placé à l'intérieur d'un tube en silice scellé sous vide. Le cristal sélectionné se présente sous la forme d'une plaquette de section hexagonale d'épaisseur  $18\mu\text{m}$ .

Une étude préliminaire par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg, l'axe de rotation étant perpendiculaire aux sections hexagonales du monocristal, indique une symétrie hexagonale et des paramètres de maille voisins de  $a = 5,74 \text{ \AA}$  et  $c = 13,50 \text{ \AA}$ .

Les réflexions équivalentes dans le groupe de Laue  $6/mmm$  ont des intensités voisines. Sur la strate  $hk1$ , l'absence des réflexions  $hh1$  indique la présence d'un miroir diagonal  $c$  ; les groupes spatiaux possibles sont donc  $P6_3mc$  (n°186),  $P\bar{6}2c$  (n°190) et  $P6_3/mmc$  (n°194) ; les deux premiers groupes spatiaux appartiennent aux groupes ponctuels  $6mm$  et  $62m$  respectivement et ne possèdent pas de centre de symétrie ; à l'inverse, le dernier (groupe ponctuel  $6/mmm$ ) est centrosymétrique et se déduit des précédents par le seul ajout d'un centre de symétrie. A ce stade, les résultats sont identiques à ceux obtenus sur monocristal pour la phase non substituée  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ .

### *Dosage E.D.S.*

L'analyse de monocristaux a été faite par E.D.S. à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips 525M muni d'un analyseur EDAX PV 9900 avec fenêtre au Be. Les résultats obtenus en pourcentage de poids atomique (14,04% en Pb – 60,60% en V – 25,36% en Fe) conduisent à une formule  $\text{Pb}_{0,98}\text{Fe}_{1,77}\text{V}_{4,23}\text{O}_{11}$ , formule quasi-identique à celle attendue :  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$ .

### *Collecte des intensités*

Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide du diffractomètre automatique Philips PW1100 du Centre Commun de Mesures de l'USTL. La radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène et rendue monochromatique par réflexion sur un cristal de graphite ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ ). L'exploration d'une demi-sphère réciproque limitée par  $2 \leq \theta \leq 35$ , soit  $-9 \leq h \leq 9$ ,  $-9 \leq k \leq 9$  et  $0 \leq l \leq 21$ , a permis la collecte de 3451 réflexions qui sont corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz et de la polarisation.

Seules 2478 réflexions dont l'intensité  $I$  est supérieure à 3 fois l'écart-type  $\sigma(I)$  sont considérées comme significatives et utilisées pour la suite de la détermination structurale. Elles sont regroupées en 324 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue 6/mmm. Les conditions de mesures sont rassemblées dans le tableau 4.

#### ***I – 4.1.2 Affinement de la structure***

Les intensités de l'ensemble des réflexions (avant moyenne) ont été corrigées des phénomènes d'absorption selon la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [16]. Celle-ci nécessite une connaissance de la géométrie et des dimensions du cristal. Les indices des faces limitant le cristal sont reportés dans le tableau 4. Le coefficient d'absorption linéaire est calculé à l'aide de la formule :

$$\mu = \rho \sum p_i (\mu/\rho)_i .$$

$(\mu/\rho)_i$  : coefficient d'absorption massique de l'atome  $i$

$p_i$  : pourcentage massique de l'atome  $i$

$\rho$  : masse volumique du composé

**Tableau 4 : données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$**

**Données cristallographiques**

<i>Système :</i>	hexagonal
<i>Groupe spatial :</i>	$P6_3mc$
<i>Paramètres de maille (Å) :</i>	$a = 5,740(1)$ $c = 13,504(2)$
<i>Volume (Å<sup>3</sup>) :</i>	385.2
<i>Z :</i>	2

**Collecte des intensités**

<i>Diffractomètre :</i>	PHILIPS PW 1100
<i><math>\lambda(\text{MoK}\alpha</math> (monochromateur au graphite)) :</i>	0,7107 Å
<i>Mode de balayage (°) :</i>	$\omega-2\theta$
<i>Largeur de balayage (°) :</i>	1,8
<i>Domaine angulaire (°) :</i>	2-35
<i>Réflexions de référence :</i>	$11\bar{2}, 2\bar{1}0; 1\bar{2}0$
<i>Espace réciproque exploré :</i>	$-9 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, 0 \leq l \leq 21$
<i>Nombre de réflexions mesurées :</i>	3451
<i>Nombre de réflexions <math>I &gt; 3\sigma(I)</math> :</i>	2478
<i>Nombre de réflexions indépendantes :</i>	324
<i><math>\mu(\text{cm}^{-1})</math> (pour <math>\lambda_{\text{K}\alpha} = 0,7107 \text{ Å}</math>) :</i>	300,1
<i>Faces délimitant le cristal et distances/origine arbitraire (mm) :</i>	$0\ 0\ 1 \mid$ $0\ 0\ \bar{1} \mid 0,009$ $1\ 0\ 0 \mid$ $\bar{1}\ 0\ 0 \mid 0,045$ $0\ 1\ 0 \mid$ $0\ \bar{1}\ 0 \mid 0,035$ $1\ \bar{1}\ 0 \mid$ $\bar{1}\ 1\ 0 \mid 0,05$
<i>Facteur de transmission minimal et maximal :</i>	0,16 - 0,58
<i>Facteur de regroupement (Rint) :</i>	0,049

**Affinement**

<i>Nombre de paramètres affinés :</i>	40
<i><math>R = \Sigma[ Fo  -  Fc ] / \Sigma[Fo]</math> :</i>	0,049
<i><math>Rw = [\Sigma w( Fo  -  Fc )^2 / \Sigma wFo^2]^{1/2}</math> :</i>	0,040
<i>avec <math>w = 1/\sigma(Fo)</math></i>	

La fonction de Patterson ne révèle qu'un maximum en  $(1/3, 2/3, 1/2)$  qui conduit à la localisation de l'atome lourd (plomb) en site 2c (G.S.  $P6_3/mmc$  et  $P\bar{6}2c$ ) soit en  $(1/3, 2/3, 1/4; 2/3, 1/3, 3/4)$  ou en site 2b (G.S.  $P6_3mc$ ) soit en  $(1/3, 2/3, z; 2/3, 1/3, 1/2+z)$ ; ces solutions sont équivalentes puisque, dans le dernier cas, il faut donner une valeur arbitraire à  $z$  pour fixer l'origine, valeur qui peut être choisie à  $1/4$ .

L'affinement du facteur d'échelle et du facteur d'agitation thermique isotrope du plomb converge jusque  $R = 0,374$  et  $R_w = 0,456$  et conduit à une valeur du facteur isotrope  $B$  égal à  $0,76 \text{ \AA}^2$ .

La détermination structurale a été poursuivie dans les groupes spatiaux  $P6_3mc$ ,  $P\bar{6}2c$  et  $P6_3/mmc$ , qui est le groupe spatial le plus fréquemment observé dans les composés isostructuraux. Cependant, seul le groupe  $P6_3mc$  permet de localiser l'ensemble des atomes dans des sites totalement occupés et conduit à des distances interatomiques convenables. Pour des raisons de clarté nous ne décrivons que la suite de la détermination structurale dans ce groupe spatial.

Le plomb étant placé en  $1/3, 2/3, 1/4$  ( $z$  n'est pas affiné); la synthèse de Fourier différence permet de localiser un ensemble de 10 atomes par maille que l'on considère en premier lieu comme des atomes de vanadium. En effet, la stratégie choisie consiste à remplacer en fin d'affinement une partie des atomes de vanadium par le fer correspondant dans les sites déficitaires en densité électronique. Ils sont localisés dans deux sites (2a)  $(0,0,z)$ , un site (6c)  $(x, \bar{x}, z)$  et un site (2b)  $(1/3, 2/3, z)$ . Les coordonnées correspondantes sont affinées.

La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser l'ensemble des atomes d'oxygène dans deux sites (2b)  $(1/3, 2/3, z)$  et trois sites (6c)  $(x, \bar{x}, z)$ , leur introduction dans le processus d'affinement conduit aux facteurs  $R = 0,062$  et  $R_w = 0,071$ .

L'affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes de vanadium et de plomb conduit aux facteurs d'accord  $R = 0,053$  et  $R_w = 0,063$ .

La synthèse de Fourier différence suivante révèle des maxima de densité électronique sur les sites (2a) et (2b) occupés jusque là par du vanadium. Ces sites sont donc logiquement occupés partiellement ou totalement par les atomes de fer. De plus, le coefficient d'agitation thermique isotrope du site (2b) est à ce stade négatif; il est donc un excellent candidat pour une occupation totale par le fer.

Après plusieurs cycles d'affinement correspondant à des distributions Fe/V différentes, la distribution retenue, conduisant aux facteurs d'accord les plus faibles, est :

- site (6c) ( $x, \bar{x}, z$ ) : 100% de vanadium
- site (2a) (0,0,z) : 25% de fer, 75% de vanadium - (M(2)) -
- site (2a) (0,0,z) : 50% de fer, 50% de vanadium - (M(3)) -
- site (2b) ( $1/3, 2/3, z$ ) : 100% de fer

L'introduction dans les derniers cycles d'affinement d'un schéma de pondération ainsi que l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduit aux valeurs finales  $R = 0,049$  et  $R_w = 0,040$ . Les coordonnées atomiques en fin d'affinement et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans les tableaux 5 et 6. Comme nous l'avons rappelé dans la description de la structure de  $PbV_6O_{11}$ , l'atome de plomb est déplacé du plan formé par les atomes d'oxygène O(2), nous avons donc préféré fixer la coordonnée z des atomes O(2) en  $1/4$  pour définir le plan et affiner la coordonnée z du plomb, ce qui est évidemment totalement équivalent.

Atome	Site	Taux d'occ.	x	y	z	Beq ( $\text{\AA}^2$ )*
<b>Pb</b>	2b	1	1/3	2/3	0.2214(8)	1.22(1)
<b>V(1)</b>	6c	1	0.5094(2)	-0.5094	-0.0003(8)	0.38(3)
<b>M(2) [V/Fe]</b>	2a	0,75/0,25	0	0	0.1459(9)	0.15(9)
<b>M(3) [V/Fe]</b>	2a	0,5/0,5	0	0	0.3522(9)	0.40(9)
<b>Fe(4)</b>	2b	1	2/3	1/3	0.2703(9)	1.51(9)
<b>O(1)</b>	6c	1	0.173 (1)	-0.173	0.081 (1)	0.7(2)
<b>O(2)</b>	6c	1	0.153 (1)	0.306	1/4	0.7(2)
<b>O(3)</b>	6c	1	0.173 (1)	-0.173	0.421 (1)	0.9(3)
<b>O(4)</b>	2b	1	2/3	1/3	0.420 (2)	0.4(3)
<b>O(5)</b>	2b	1	2/3	1/3	0.086 (2)	1.0(4)

\*Beq est défini par  $4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

**Tableau 5 : coordonnées atomiques et facteurs de température isotrope ( $\text{\AA}^2$ ) pour  $PbFe_{1.75}V_{4.25}O_{11}$**

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>Pb</b>	0.0162(3)	= $U_{11}$	0.0140(4)	= $U_{11}/2$	0	0
<b>V(1)</b>	0.0085(10)	= $U_{11}$	0.0407(32)	= $U_{11}/2$	0	0
<b>M(2) [V/Fe]</b>	0.0002(13)	= $U_{11}$	0.0055(23)	= $U_{11}/2$	0	0
<b>M(3) [V/Fe]</b>	0.0048(5)	= $U_{11}$	0.0029(8)	0.0012(7)	0.0015(6)	= $-U_{13}$
<b>Fe(4)</b>	0.0072(16)	= $U_{11}$	0.0010(21)	= $U_{11}/2$	0	0

$U_{ij}$  est défini par  $\exp[-2^{-2} (U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}k^2l^2c^{*2})]$

**Tableau 6 : coefficients d'agitation thermique anisotrope pour  $\text{PbFe}_{1.75}\text{V}_{4.25}\text{O}_{11}$ .**

### I – 4.1.3 Résultats

A ce stade, il est nécessaire de préciser que ces résultats doivent être considérés comme une tendance plutôt que comme des valeurs exactes, étant donné les amplitudes proches des facteurs de diffusion atomique du fer et du vanadium. On peut néanmoins annoncer une occupation préférentielle des sites (2b) par le fer. Les sites (6c) préfèrent au contraire la présence de vanadium. Enfin, les sites (2a) présentent un caractère mixte V/Fe.

## I – 4.2 Diffraction des neutrons sur les composés $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ ( $x \approx 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$ )

### I – 4.2.1 Intérêt de la diffraction neutronique

Rappelons l'expression du facteur de structure dans le cas de la diffraction des rayons X :

$$F_{hkl} = \sum f_j \exp(-B_j \sin^2\theta/\lambda^2) \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)$$

Le facteur de structure est directement fonction de  $f_j$ , facteur de diffusion atomique. Ce facteur de diffusion est directement lié à la densité électronique de l'atome et augmente avec le numéro atomique de celui-ci. Il est donc difficile, en diffraction X, de localiser des atomes légers tels que l'oxygène ou l'hydrogène lorsque ceux-ci sont en présence d'atomes beaucoup plus lourds tels que le bismuth ou le plomb. De plus, nous aurons du mal à distinguer deux atomes de numéro atomique voisin comme nous l'avons précédemment signalé (vanadium et fer dans notre cas). La diffraction des neutrons devient alors un outil complémentaire de la diffraction X. En effet, le noyau est responsable de la diffusion des neutrons et le facteur de structure s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum b_j \exp(-B_j \sin^2\theta/\lambda^2) \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j),$$

$b_j$  étant défini comme la longueur de diffusion ou longueur de Fermi. Les longueurs de Fermi des différents atomes varient de façon aléatoire avec le numéro atomique, elles varient également d'un isotope à l'autre. On pourra donc reconnaître 2 éléments de numéro atomique voisin. Dans notre cas, la diffraction des neutrons sur les phases substituées au fer permet de différencier le fer du vanadium ( $b_j(\text{Fe}) = 0,954.10^{-12}$  cm,  $b_j(\text{V}) = -0,03824.10^{-12}$  cm) dans les sites cristallographiques et d'affiner, avec une bonne précision les taux d'occupation de chacun des sites mixtes. Un autre intérêt de la diffraction des neutrons trouve son origine dans l'interaction entre le spin du neutron et le moment magnétique de l'atome considéré ; cette propriété permet, dans certains cas, d'affiner la structure magnétique et sera détaillée dans la section correspondante.

#### *I – 4.2.2 Résultats expérimentaux*

Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été réalisés pour quatre compositions de la solution solide  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  ( $x = 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$ ) avec le diffractomètre sur poudre D1A de l'institut Laue Langevin (I.L.L.). Ils ont été enregistrés à 290 K en utilisant la longueur d'onde  $\lambda = 1,911$  Å et sur un large domaine angulaire compris entre  $0^\circ$  et  $160^\circ$  avec un pas de  $0,05^\circ$  en  $2\theta$ .

Les structures ont été affinées en utilisant la méthode de Rietveld à partir des données cristallographiques (groupe spatial, paramètres de maille, positions atomiques) obtenues après l'affinement de la structure de  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  par diffraction X sur monocristal décrite en I – 4.1.

Pour les phases correspondant à  $x = 1 - 1,25$  et  $1,5$ , les diagrammes de diffraction neutronique montrent la présence, outre la phase majoritaire qui nous intéresse, d'une impureté de type hollandite. L'affinement du profil de diffraction de cette seconde phase à partir de ses paramètres de maille a permis au processus de tenir compte du caractère biphasé de nos échantillons. Pour le composé  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$ , l'affinement structural de la phase nucléaire a été mené en tenant compte de la présence d'oxyde de fer III. En effet, si les phases étudiées sont obtenues pures en petite quantité, il n'en est pas de même lors de la préparation d'échantillons en quantité plus importante (6 à 8 grammes) nécessaires pour les expériences de diffraction neutronique. Pour les quatre compositions, les zones de début et de fin

d'enregistrement ont été exclues ( $0 - 10^\circ$  ;  $150 - 160^\circ(2\theta)$ ). Pour le composé  $x = 1,75$  deux zones supplémentaires ( $45,98 - 46,70$  ;  $53,48 - 54,68^\circ(2\theta)$ ), correspondant à des pics de faible intensité attribués à une impureté supplémentaire, ont également été omises.

L'accord entre la stœchiométrie de départ et celle calculée à partir des taux d'occupation affinés est satisfaisant. En effet, les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  avec  $x = 1,25$  et  $x = 1,5$  ont été affinées aux valeurs respectives 1,21 et 1,6. Les compositions correspondant aux stœchiométries de départ  $x = 1$  et  $x = 1,75$  demeurent inchangées après affinement des taux d'occupation. Les affinements ont conduit aux facteurs d'accord et aux facteurs de Bragg présentés dans le tableau 7. Les diagrammes obtenus après affinement sont reportés sur la figure 9.

	<b>Rp</b>	<b>Rwp</b>	<b>Rf</b>	<b>RBragg</b>	<b><math>\chi^2</math></b>
<b>PbFe<sub>1</sub>V<sub>5</sub>O<sub>11</sub></b>	4,33	5,80	3,82	3,68	2,77
<b>PbFe<sub>1,21</sub>V<sub>4,79</sub>O<sub>11</sub></b>	4,42	5,87	4,69	4,25	3,11
<b>PbFe<sub>1,6</sub>V<sub>4,4</sub>O<sub>11</sub></b>	4,46	5,89	6,03	5,33	3,25
<b>PbFe<sub>1,75</sub>V<sub>4,25</sub>O<sub>11</sub></b>	4,35	5,74	5,47	5,42	4,70

**Tableau 7 : résultats de l'affinement par diffraction des neutrons pour les phases**



Ces différents facteurs d'accord sont définis par les relations suivantes :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i}$$

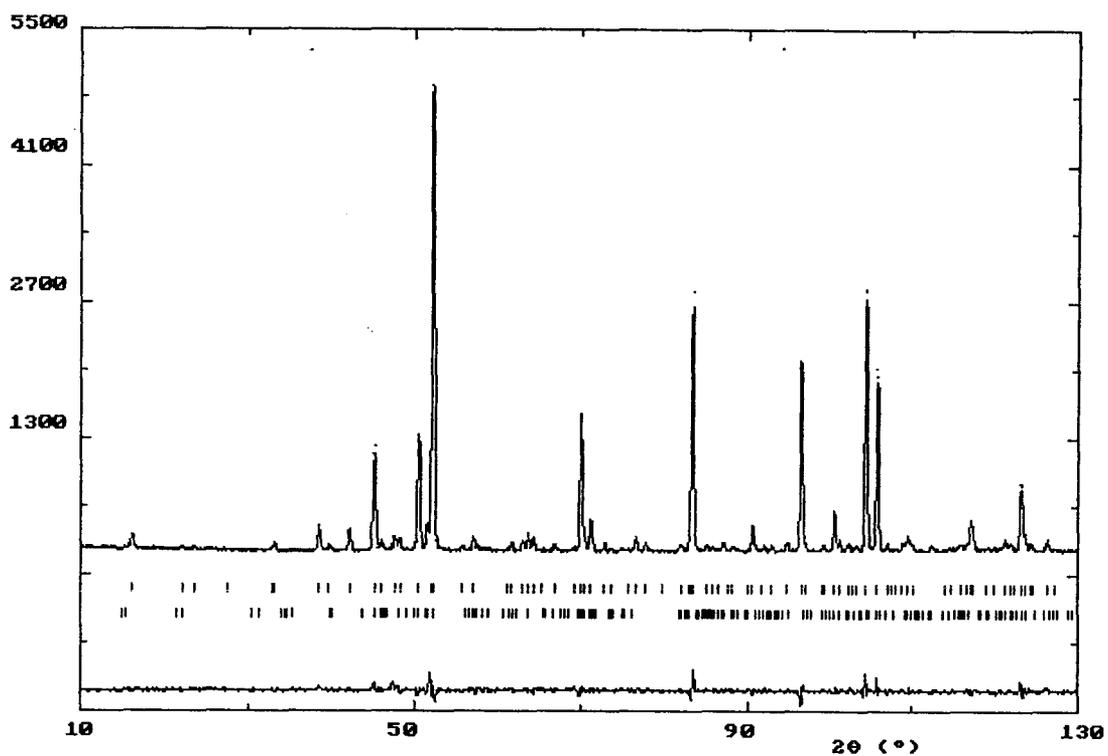
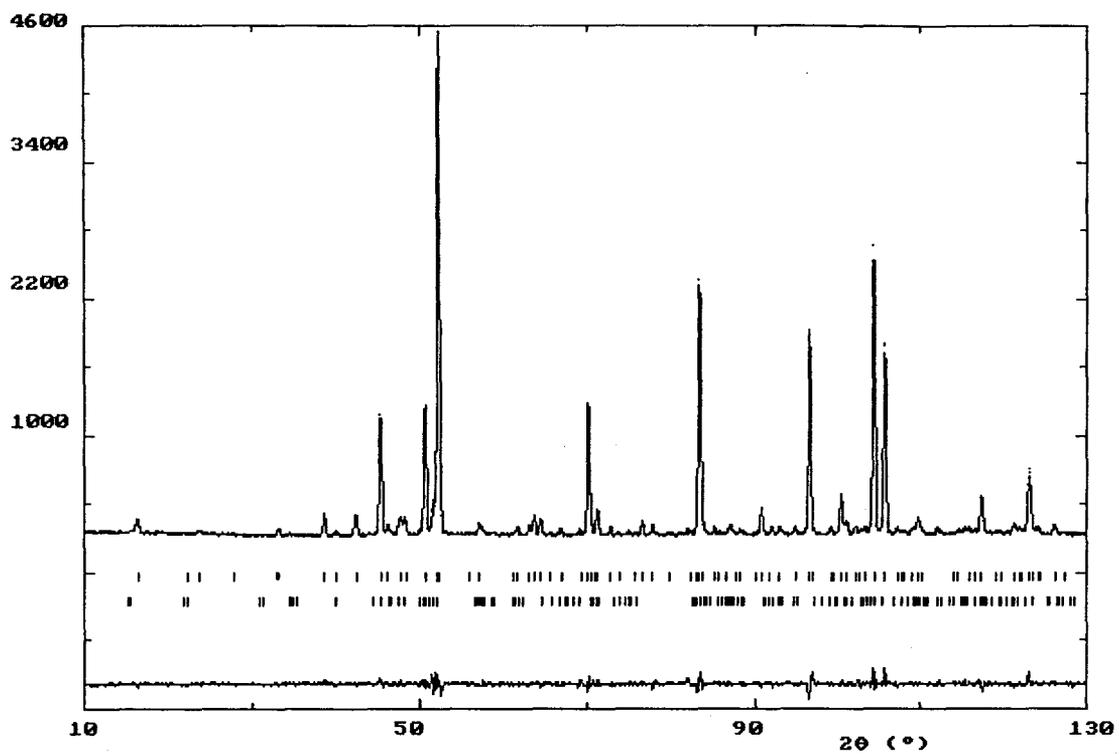
$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$R_f = \frac{\sum \| |F_{obs}| - |F_{calc}| \|}{\sum |F_{obs}|}$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k - I_k^{calc}|}{\sum_k I_k}$$

$$\chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$$

Leurs faibles valeurs rendent compte de la bonne qualité des données expérimentales et de l'affinement structural.



**Fig.9 : diagrammes de diffraction neutronique pour les phases correspondant à  $x = 1$  (haut) et  $x = 1,21$  (bas).**

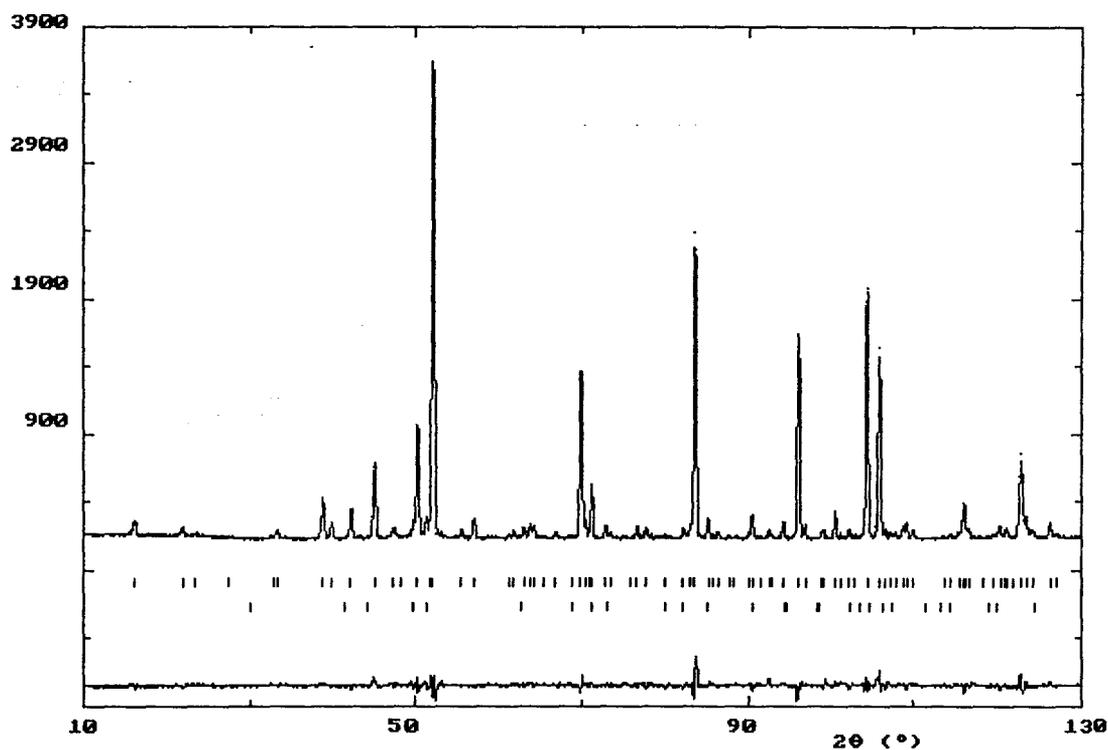
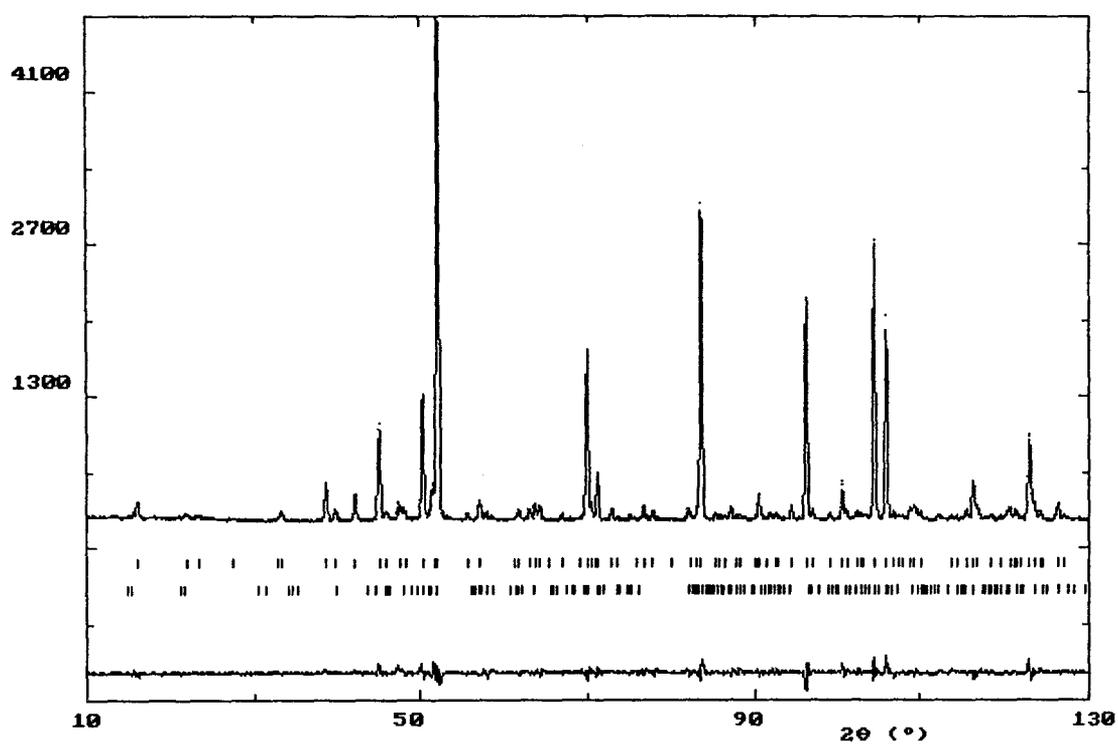


Fig.9 : diagrammes de diffraction neutronique pour les phases correspondant à  $x = 1,6$  (haut) et  $x = 1,75$  (bas).

Les paramètres de maille résultant de l'affinement de la structure nucléaire, pour les quatre compositions, sont regroupés dans le tableau 8. Les positions atomiques et les facteurs de température isotrope sont présentés dans le tableau 9. Notons que les facteurs de température isotrope des métaux de transition ont été fixés à une valeur commune de  $0,5 \text{ \AA}^2$  afin de permettre un affinement correct des taux d'occupation. Il est intéressant de noter l'excellente corrélation entre les paramètres de maille affinés par diffraction X et par diffraction des neutrons.

	a (Å)	c (Å)
<b>PbFe<sub>1</sub>V<sub>5</sub>O<sub>11</sub></b>	5.7427(1)	13.4372(2)
<b>PbFe<sub>1,21</sub>V<sub>4,79</sub>O<sub>11</sub></b>	5.7413(1)	13.4626(2)
<b>PbFe<sub>1,6</sub>V<sub>4,4</sub>O<sub>11</sub></b>	5.7416(1)	13.4916(2)
<b>PbFe<sub>1,75</sub>V<sub>4,25</sub>O<sub>11</sub></b>	5.7414(1)	13.5094(2)

**Tableau 8 : affinement des paramètres de maille par diffraction des neutrons pour les phases PbFe<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>**

Atome	site	Taux d'occ	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )	
Pb	2	<i>a</i>			0.2270(4)	1.7(1)	
		<i>b</i>	1	1/3	2/3	0.2243(5)	2.21(11)
		<i>c</i>				0.2296(4)	2.18(11)
		<i>d</i>				0.2302(4)	1.77(11)
V(1) / Fe(1)	6	1 / 0	0.509(2)	-0.509(2)	-0.015(3)	0.5	
		.99(1) / .01(1)	0.513(3)	-0.513(3)	0.009(4)		
		.97(3) / .03(3)	0.511(3)	-0.511(3)	-0.002(5)		
		.95(1) / .05(1)	0.510(3)	-0.510(3)	-0.002(5)		
V(2) / Fe(2)	2	.70(2) / .30(2)	0	0	0.141(1)	0.5	
		.59(1) / .41(1)			0.133(1)		
		.58(2) / .42(2)			0.155(2)		
		.38(1) / .62(1)			0.155(1)		
V(3) / Fe(3)	2	.84(2) / .16(2)	0	0	0.348(3)	0.5	
		.73(2) / .27(2)			0.342(2)		
		.55(2) / .45(2)			0.365(1)		
		.58(1) / .42(1)			0.370(8)		
V(4) / Fe(4)	2	.46(1) / .54(1)	2/3	1/3	0.276(5)	0.5	
		.49(1) / .51(1)			0.273(1)		
		.36(1) / .64(1)			0.275(1)		
		.44(1) / .56(1)			0.272(6)		
O(1)	6	1	0.1750(5)	-0.1750(5)	0.0765(4)	0.58(7)	
			0.1721(5)	-0.1721(5)	0.0782(1)	0.95(8)	
			0.1729(5)	-0.1729(5)	0.0786(4)	0.54(7)	
			0.1742(5)	-0.1742(5)	0.0776(5)	0.87(8)	
O(2)	6	1	0.1527(4)	-0.1527(4)	3/4	0.69(8)	
			0.1536(4)	-0.1536(4)		0.96(8)	
			0.1534(3)	-0.1534(3)		0.74(7)	
			0.1534(3)	-0.1534(3)		0.84(8)	
O(3)	6	1	0.1683(6)	-0.1683(6)	0.4219(4)	0.27(8)	
			0.1718(5)	-0.1718(5)	0.4205(4)	0.50(8)	
			0.1717(5)	-0.1717(5)	0.4206(4)	0.49(8)	
			0.1713(4)	-0.1713(4)	0.4230(4)	0.13(7)	
O(4)	2	1	2/3	1/3	0.4137(5)	0.61(13)	
					0.4130(5)	0.72(13)	
					0.4158(6)	0.28(10)	
					0.4120(5)	0.18(10)	
O(5)	2	1	2/3	1/3	0.0883(6)	1.17(15)	
					0.0868(6)	0.60(14)	
					0.0858(6)	0.30(14)	
					0.0862(6)	0.29(14)	

**Tableau 9 : positions atomiques, taux d'occupation et facteurs de température isotropes**

**obtenus à partir de la diffraction des neutrons pour les composés: PbFe<sub>1</sub>V<sub>5</sub>O<sub>11</sub> (*a*),**

**PbFe<sub>1,21</sub>V<sub>4,79</sub>O<sub>11</sub> (*b*), PbFe<sub>1,6</sub>V<sub>4,4</sub>O<sub>11</sub> (*c*), PbFe<sub>1,75</sub>V<sub>4,25</sub>O<sub>11</sub> (*d*).**

## I – 4.3 Discussion

### I – 4.3.1. Assemblage tridimensionnel de polyèdres

Nous avons précédemment décrit la structure cristalline de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  en terme d'empilement compact de couches  $\text{O}_4$  et  $\text{PbO}_3$ . Les phases substituées au fer lui sont isostructurales (même groupe spatial  $\text{P6}_3\text{mc}$ ) et leur structure peuvent donc être décrites de la même manière. Néanmoins, l'introduction de fer modifie certaines distances caractéristiques. Une description en terme d'enchaînement de polyèdres semble nécessaire pour mieux quantifier les différents effets au fur et à mesure de la substitution  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

Les atomes V(1) sont localisés au centre d'un octaèdre  $\text{V(1)O}_6$ . Chacun de ces octaèdres met en commun quatre de ses arêtes avec quatre octaèdres  $\text{V(1)O}_6$  équivalents et forment ainsi des couches d'octaèdres  $[\text{V}_3\text{O}_8]_\infty$  parallèles au plan  $[001]$  au sein desquelles les atomes de vanadium sont arrangés en un réseau de type Kagomé (Fig. 10).

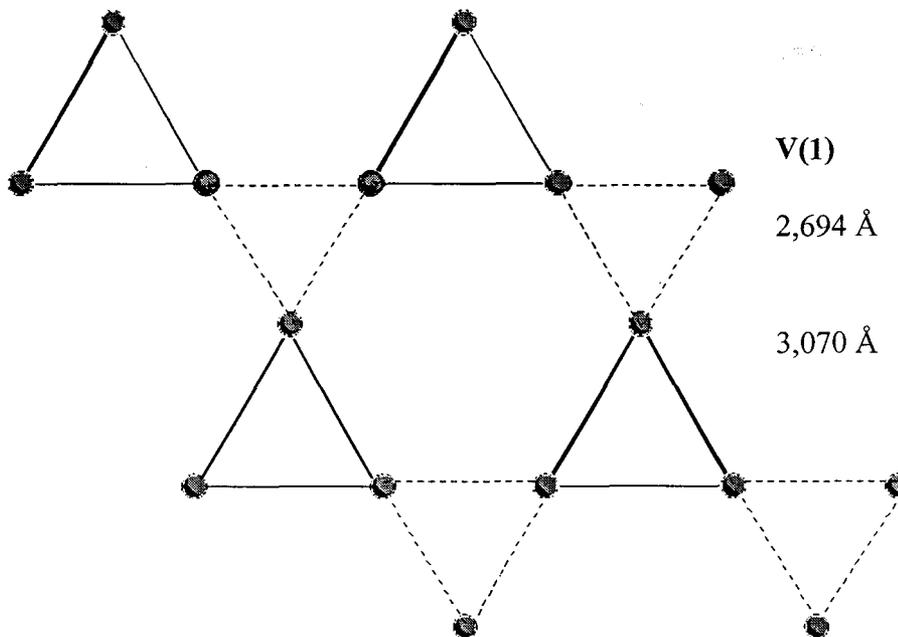


Fig. 10 : Arrangement des atomes V(1) en réseau type Kagomé

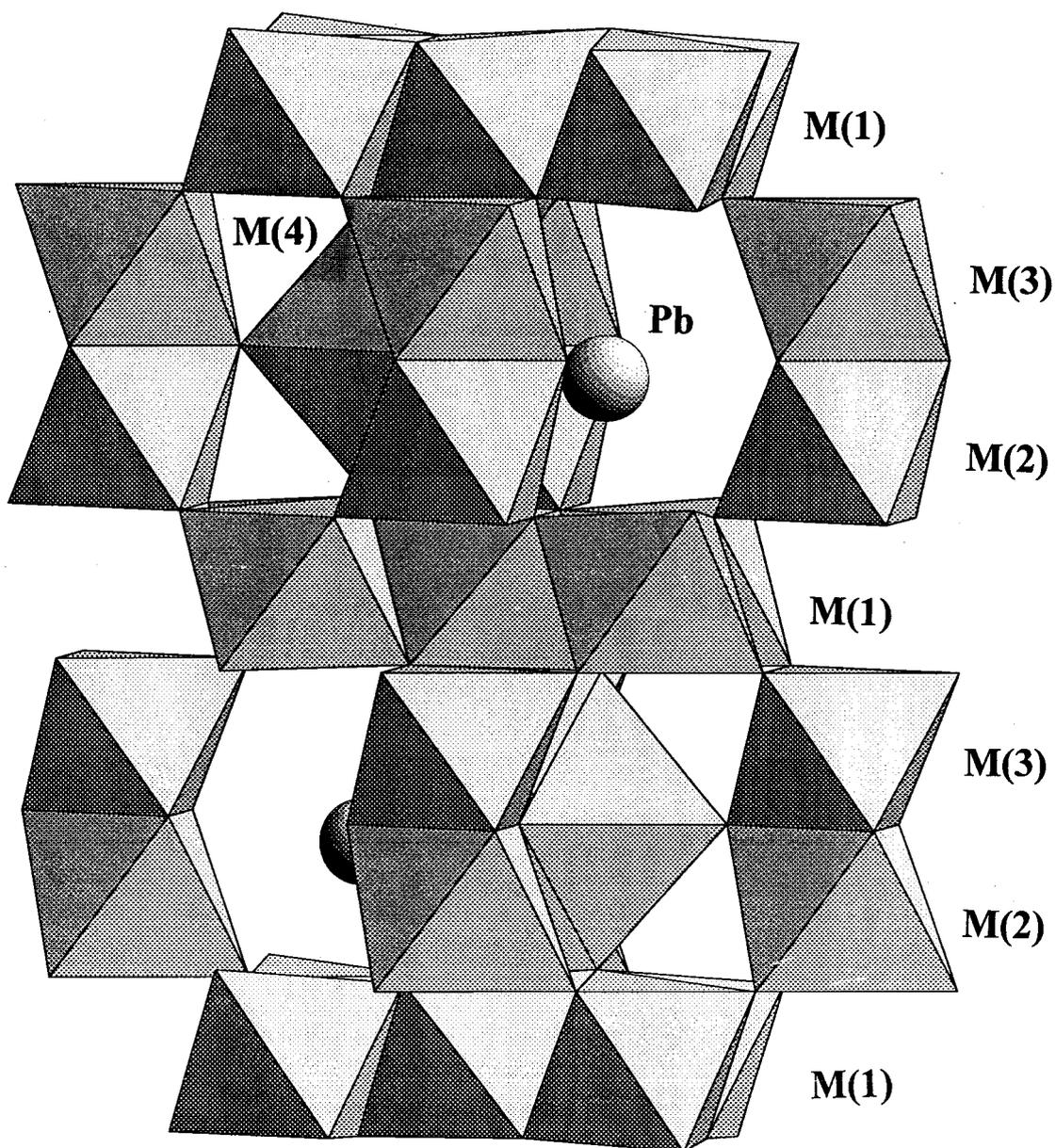


Fig.11 : assemblage tridimensionnel des polyèdres dans les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ .

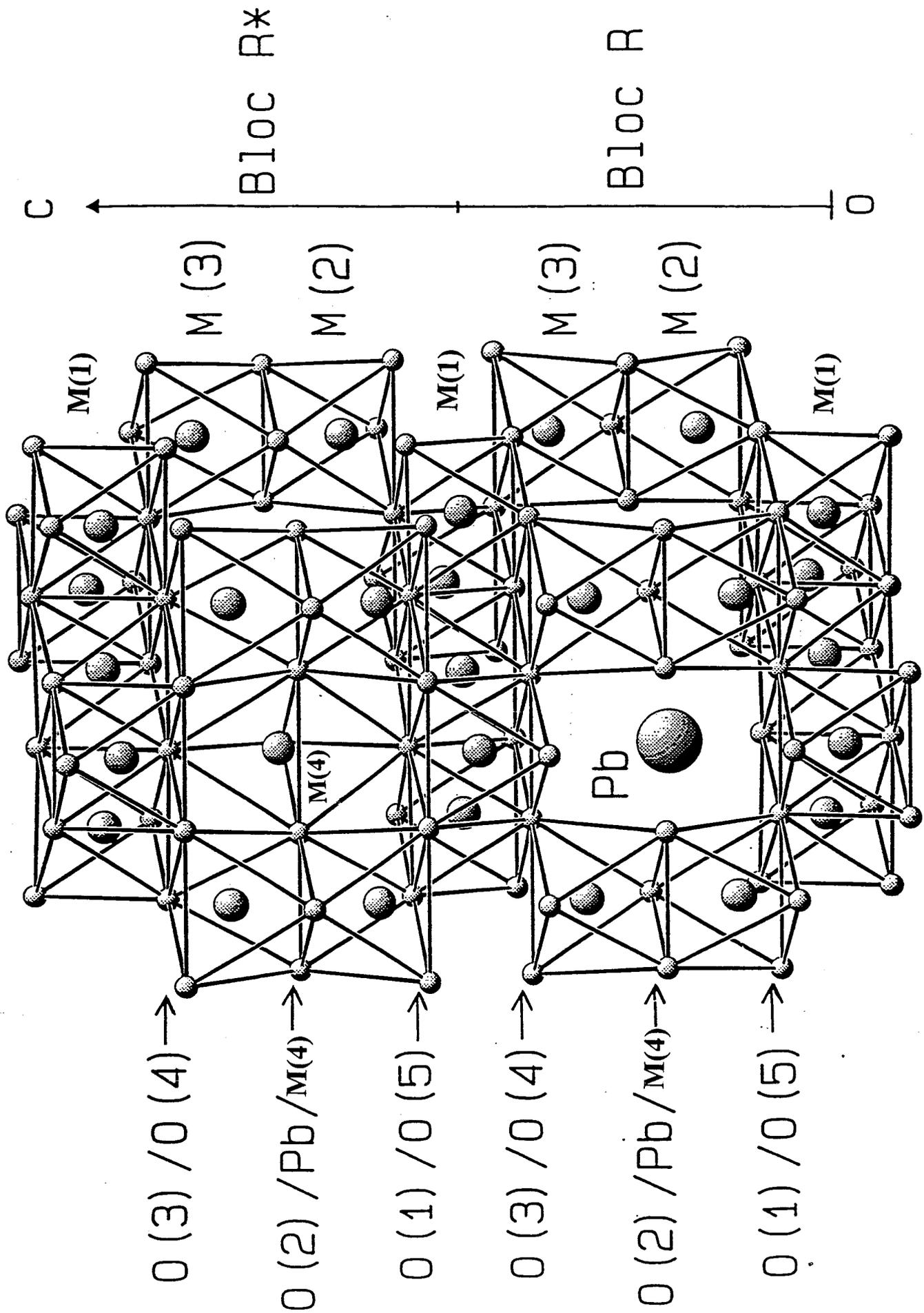


Fig. 12 : assemblage tridimensionnel dans les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ .

Les atomes M(2) et M(3) occupent également le centre de deux octaèdres  $M(2)O_6$  et  $M(3)O_6$  qui partagent une face triangulaire  $O(2)_3$  pour former un dimère  $M(2)M(3)O_9$ . Ils pontent ainsi deux couches  $[V_3O_8]_\infty$  séparées de  $c/2$  en partageant leur trois sommets O(3) avec la couche supérieure et trois O(1) avec la couche inférieure. Enfin, les atomes M(4) se placent pratiquement au centre des triangles O(2) des couches  $PbO_3$ . Leur polyèdre de coordination est donc une bipyramide à base triangulaire constituée de trois atomes O(2) et ayant pour sommets les atomes d'oxygène O(4) et O(5) des deux couches  $O_4$  adjacentes. Les atomes M(4) assurent ainsi la cohésion entre deux couches  $[V_3O_8]_\infty$ , au même titre que les dimères  $V_2O_9$ . L'assemblage tridimensionnel est présenté sur les figures 11 et 12. Cet assemblage libère des cages cuboctaédriques occupées par les atomes de plomb (Fig. 13). Les distances métal-oxygène dans les polyèdres de coordination sont rassemblées dans le tableau 10.

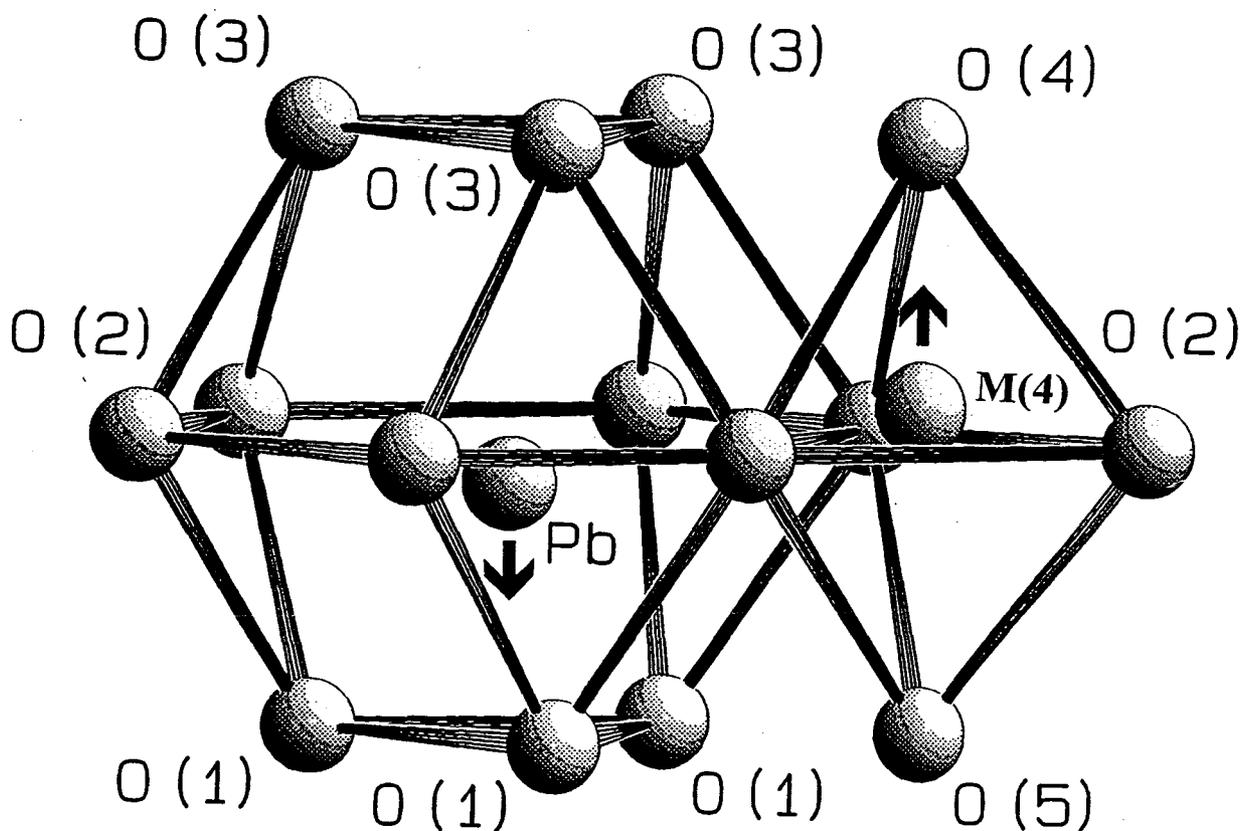
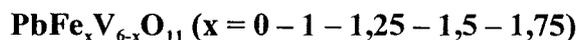


Fig. 13: Coordination des atomes de plomb

**Tableau 10 : Distances métal-oxygène (Å) des atomes métalliques dans les phases**



	<b><math>\text{PbV}_6\text{O}_{11}</math></b>	<b><math>\text{PbFe}_1\text{V}_5\text{O}_{11}</math></b>	<b><math>\text{PbFe}_{1,21}\text{V}_{4,79}\text{O}_{11}</math></b>	<b><math>\text{PbFe}_{1,6}\text{V}_{4,4}\text{O}_{11}</math></b>	<b><math>\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}</math></b>
(monocristal – X)					
<b>Environnement de M(1)</b>					
2 M(1)-O(1)	1,983(9)	2,073(25)	1,943(31)	2,007(40)	1,992(40)
2 M(1)-O(3)	1,913(9)	1,815(21)	1,967(36)	1,892(40)	1,881(39)
1 M(1)-O(4)	2,114(9)	1,992(22)	2,200(36)	2,081(40)	2,111(40)
1 M(1)-O(5)	1,998(10)	2,096(27)	1,857(35)	1,955(44)	1,956(44)
<b>Environnement de M(2)</b>					
3 M(2)-O(1)	1,971(9)	1,942(9)	1,865(7)	2,008(12)	2,025(7)
3 M(2)-O(2)	2,053(8)	2,114(14)	2,191(10)	1,998(14)	1,992(7)
<b>Environnement de M(3)</b>					
3 M(3)-O(2)	2,007(8)	2,010(30)	1,970(13)	2,173(14)	2,229(8)
3 M(3)-O(3)	1,924(9)	1,947(24)	2,006(11)	1,868(8)	1,846(5)
<b>Environnement de M(4)</b>					
3 M(4)-O(2)	1,826(7)	1,830(3)	1,814(3)	1,821(2)	1,814(2)
1 M(4)-O(4)	1,960(16)	1,853(10)	1,882(11)	1,894(10)	1,890(10)
1 M(4)-O(5)	2,259(16)	2,519(11)	2,509(11)	2,558(11)	2,511(11)
<b>Environnement du plomb</b>					
3 Pb-O(1)	2,485(12)	2,563(7)	2,537(7)	2,587(7)	2,599(7)
6 Pb-O(2)	2,903(4)	2,891(2)	2,894(2)	2,887(2)	2,886(2)
3Pb-O(3)	3,036(13)	3,091(7)	3,092(7)	3,038(7)	3,063(7)

### ***I – 4.3.2 Effets structuraux de la substitution du vanadium par le fer***

La présence de  $Pb^{2+}$  dans les matériaux étudiés confère à elle seule des caractéristiques et propriétés particulières à ceux-ci. En effet, comme nous l'avons déjà brièvement mentionné, l'existence de la paire libre  $6s^2$  stéréoactive attribue souvent à ce cation un environnement anionique peu symétrique. Par exemple, dans le cas de la magnétoplombite  $PbFe_{12}O_{19}$  [3] (G.S. :  $P6_3/mmc$ ) de structure  $(RS)_2$ , les atomes de plomb des blocs R sont délocalisés dans le plan  $(x,y,1/4)$  autour de la position particulière 2c  $(1/3,2/3,1/4)$  dans 6 sites 12d  $(x,y,1/4)$  occupés statistiquement ( $\tau = 1/6$ ).

Dans les cas étudiés lors de notre travail,  $Pb^{2+}$  est déplacé hors du plan  $z = 1/4$  vers une position 2b  $(1/3,2/3,z \approx 0,22)$  excentré de son environnement cuboctaédrique. Ce déplacement réduit la symétrie du bloc R du groupe spatial conventionnel  $P6_3/mmc$  au groupe non centrosymétrique  $P6_3mc$  utilisé tout au long de notre travail.

Dans le cas de  $PbV_6O_{11}$ , l'amplitude de ce déplacement est de  $\Delta = 0,35 \text{ \AA}$ . Cette valeur aurait tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de fer puisqu'elle vaut 0,31, 0,34, 0,27 et 0,27  $\text{\AA}$  (d'après les résultats de la diffraction neutronique) pour les valeurs de  $x = 1 - 1,21 - 1,6 - 1,75$  respectivement. Il faut pourtant rappeler que l'étude sur monocristal de  $PbFe_{1,75}V_{4,25}O_{11}$  avait conduit à la valeur  $\Delta = 0,38 \text{ \AA}$  supérieure à celle de  $PbV_6O_{11}$ .

Un tel phénomène nous amène à considérer l'environnement du plomb comme constitué uniquement de trois atomes d'oxygène O(1). L'ensemble forme un tétraèdre dont le plomb occupe l'un des sommets : environnement tout à fait classique pour le plomb dont le doublet non liant  $6s^2(E)$  est orienté à l'opposé du triangle des atomes d'oxygène pour occuper le sommet d'un tétraèdre  $O_3(E)$ .

### ***I – 4.3.3 Occupation préférentielle de certains sites***

L'étude par diffraction des neutrons sur poudre, pour les quatre compositions de la solution solide  $PbFe_xV_{6-x}O_{11}$ , met en évidence une distribution préférentielle du fer dans les sites cristallographiques. Le tableau 11 présente, pour les phases substituées et pour d'autres oxydes à valence mixte de structure analogue, les taux d'occupation des différents sites.

	BaTi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>11</sub> <sup>a</sup>	BaSn <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>11</sub> <sup>a</sup>	SrTiV <sub>5</sub> O <sub>11</sub> <sup>b</sup>	SrTi <sub>1,5</sub> V <sub>4,5</sub> O <sub>11</sub> <sup>b</sup>	SrCrV <sub>5</sub> O <sub>11</sub> <sup>b</sup>	SrFeV <sub>5</sub> O <sub>11</sub> <sup>b</sup>
M(1)	65%Fe, 35%Ti	74%Fe, 26%Sn	12%Ti, 88%V	13%Ti, 87%V	15%Cr, 85%V	100%V
*M(2)	52%Fe, 48%Ti	39%Fe, 61%Sn	24%Ti, 76%V	39%Ti, 61%V	23%Cr, 77%V	24%Fe, 76%V
*M(3)						
M(4)	100%Fe	100%Fe	16%Ti, 84%V	35%Ti, 65%V	7%Cr, 93%V	56%Fe, 44%V

	PbFe <sub>1</sub> V <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	PbFe <sub>1,21</sub> V <sub>4,79</sub> O <sub>11</sub>	PbFe <sub>1,6</sub> V <sub>4,4</sub> O <sub>11</sub>	PbFe <sub>1,75</sub> V <sub>4,25</sub> O <sub>11</sub>
M(1)	100%V	98,8%V, 1,2%Fe	96,7%V, 3,3%Fe	95,2%V, 4,8%Fe
M(2)	70%V, 30%Fe	59,5%V, 40,5%Fe	58,5%V, 41,5%Fe	38%V, 62%Fe
M(3)	84%V, 16%Fe	73,5%V, 26,5%Fe	55,5%V, 44,5%Fe	57,5%V, 42,5%Fe
M(4)	46%V, 54%Fe	50%V, 50%Fe	36%V, 64%Fe	44%V, 56%Fe

<sup>a</sup> : [17] ; <sup>b</sup> : [12] ; \* Remarque : dans les composés adoptant comme groupe spatial P6<sub>3</sub>/mmc, les sites M(2) et M(3) correspondent à un même site cristallographique de multiplicité double.

**Tableau 11 : occupation des sites pour différents oxydes à valence mixte à bloc R et pour les phases PbFe<sub>x</sub>V<sub>6-x</sub>O<sub>11</sub>**

Dès les faibles taux de substitution, le fer a tendance à occuper, en premier lieu, le site bipyramidal M(4), et ce jusqu'à un seuil légèrement supérieur à la moitié du taux d'occupation du site. Ce taux d'occupation « limite » du fer dans la bipyramide est en accord avec les résultats de diffraction des neutrons sur le composé SrFeV<sub>5</sub>O<sub>11</sub>, révélant une occupation de 56% de ce site par le fer [12]. Toutefois, cette occupation majoritaire du site M(4) contredit le caractère « 100% fer » annoncé après notre étude par diffraction des rayons X. Parallèlement au déplacement du plomb en dessous du plan formé par les oxygènes O(2), pour stabiliser l'édifice, le site M(4) se déplace dans la direction opposée par rapport au pseudo-miroir  $z = 1/4$ . A ce niveau, une influence très nette de l'introduction de fer se fait ressentir. En effet, le site bipyramidal V(4), dans le cas de PbV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, est déplacé de  $\Delta = 0,17 \text{ \AA}$  au dessus du plan équatorial lui assurant un caractère partiellement tétraédrique. Ce déplacement augmente sensiblement ( $\Delta \approx 0,30 \text{ \AA}$ ) dès les plus faibles valeurs de x. On ne remarque cependant pas d'évolution tout au long de la substitution ( $\Delta = 0,34, 0,31, 0,34$  et  $0,29 \text{ \AA}$  pour  $x = 1, 1,21, 1,6, 1,75$  respectivement). Ce déplacement modifie considérablement l'étirement M(4)-O(5) suivant l'axe c de la bipyramide par rapport à celui de PbV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. En effet, même si les distances Fe – O(2) équatoriales restent inchangées, la distance du fer au sommet O(5) est elle considérablement accrue. Toutefois, même s'il n'y a pas de changement significatif en fonction du taux de substitution, ce phénomène est en grande partie responsable

de la différence de valeur du paramètre  $c$  de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  ( $c = 13,267(3) \text{ \AA}$ ) par rapport aux phases substituées ( $13,428(1) - 13,504(2) \text{ \AA}$ ).

En second lieu, le fer montre une tendance à se répartir statistiquement au sein des dimères sur les sites  $M(2)$  et  $M(3)$ . Les valeurs affinées des taux d'occupation de  $M(2)$  et  $M(3)$  par le fer évoluent progressivement de 30% et 16% pour  $x = 1$  jusqu'à 62% et 42,5% pour  $x = 1,75$ . Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs déterminées par diffraction X sur monocristal. Cette occupation est très clairement suivie d'une répulsion entre les deux atomes métalliques  $M(2)$  et  $M(3)$  des dimères qui augmente progressivement avec l'introduction de fer :  $M(2) - M(3) = 2,72(3), 2,78(5), 2,81(2), 2,82(3)$  et  $2,90(1) \text{ \AA}$  pour  $x = 0, 1, 1,21, 1,6, 1,75$  respectivement. L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  étant plus petit que les ions  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$ , ceci ne peut être attribué aux différences de rayons ioniques entre les cations hôtes (r.i. : coordVI = 0,55 ( $\text{Fe}^{3+}$ ), 0,64 ( $\text{V}^{3+}$ ), 0,58 ( $\text{V}^{4+}$ ) [18]) ni à leurs charges formelles. Par contre, une plus grande répulsion électrostatique des électrons périphériques  $d^5$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) par rapport aux électrons  $d^1$  ( $\text{V}^{4+}$ ) et  $d^2$  ( $\text{V}^{3+}$ ) est tout à fait envisageable.

Enfin, les résultats de la diffraction neutronique confirment ceux de la diffraction X sur monocristal : le fer ne semble pas occuper les sites octaédriques  $M(1)$  des couches.

Dans le cas des ferrites  $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  [4] et  $\text{BaSn}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  [5], les auteurs concluent à une occupation mixte des sites octaédriques  $M(2)$  (G.S. :  $P6_3/mmc$ ), équivalents à  $M(2)$  et  $M(3)$  (G.S.  $P6_3/mc$ ), occupation mixte que nous observons également. Par contre, pour les mêmes composés, les sites bipyramidaux  $M(4)$  sont uniquement occupés par du fer alors que nous observons un caractère mixte pour ce site. Nos résultats semblent, en fait, très proches de ceux observés pour le composé  $\text{SrFeV}_5\text{O}_{11}$  obtenus par diffraction des neutrons. En ce qui concerne les valences formelles du vanadium, elles peuvent, dans certains cas, être déduites des calculs de valences électrostatiques selon la méthode de Brown et Shannon [19] en utilisant les données de Brown et Altermatt [20]. Ces calculs ne sont raisonnables que si l'on considère des sites occupés par une seule nature chimique de cations et n'ont donc été effectués, pour l'ensemble des composés substitués, que sur le site  $M(1)$ . Ils ont été réalisés dans l'hypothèse d'une valence +3 et d'une valence +4 du vanadium; les résultats sont présentés dans le tableau 12. Comme on peut le constater, aucune hypothèse ne satisfait pleinement les résultats

obtenus d'où, vraisemblablement, un caractère mixte pour les atomes V(1) de l'ensemble des composés  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ .

	$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ [1]	$\text{PbFe}_1\text{V}_5\text{O}_{11}$	$\text{PbFe}_{1,21}\text{V}_{4,79}\text{O}_{11}$	$\text{PbFe}_{1,6}\text{V}_{4,4}\text{O}_{11}$	$\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$
V3+	3,06	3,36	3,43	3,28	3,33
V4+	3,42	3,75	3,66	3,66	3,71

**Tableau 12 : calcul de valence du vanadium du site M(1) pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et les phases substituées**

Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus pour les oxydes non substitués  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  (Tableau 13) qui attribuent tous à V(1) un caractère trivalent. La substitution dans les sites M(3) et M(4) d'une partie des atomes de vanadium tétravalent par des atomes de fer supposé trivalent doit s'accompagner obligatoirement, pour compenser les charges, d'une oxydation partielle des atomes de vanadium des sites M(1)

	$\text{SrV}_6\text{O}_{11}$	$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$	$\text{PbV}_6\text{O}_{11}$	$\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$
M(1)	+3	+3	+3	+3/+4
M(2)	+4	+4	+3	$\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{3+/4+}$
M(3)			+4	$\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{3+/4+}$
M(4)	+3	+4	+4	$\text{Fe}^{3+}/\text{V}^{3+/4+}$

**Tableau 13 : valences électrostatiques de différents oxydes à valence mixte  $\text{MV}_6\text{O}_{11}$**

#### I – 4.4. Etude Mössbauer des phases $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$

Nous avons entrepris une étude des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  en utilisant la spectrométrie Mössbauer dont le caractère de sonde ponctuelle permet d'observer l'atome de fer dans son proche environnement et qui nous laisse espérer, à basse température, une mise en évidence des phénomènes magnétiques.

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons  $x = 1, 1.21, 1.6$  et  $1.75$  à  $300\text{ K}$  et  $77\text{ K}$ .

### I – 4.4.1. Partie expérimentale

Les études Mössbauer ont été effectuées au Laboratoire des Fluorures de l'Université du Maine. Les expériences Mössbauer utilisant l'isotope  $^{57}\text{Fe}$  ont été réalisées à l'aide d'une source de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de rhodium. Les échantillons étudiés sont des poudres mélangées à du nitrure de bore et dont la quantité de fer par  $\text{cm}^2$  est voisine de 5 mg. Les spectres obtenus ont été affinés à l'aide du programme MOSFIT [21].

### I – 4.4.2. Résultats et commentaires

Les spectres obtenus à 300 K sont présentés sur la figure 14 et les paramètres affinés sont donnés dans le tableau 14.

X	Site	D.I. <sup>1</sup> mm/s	Q.S. <sup>2</sup> mm/s	$\Gamma$ <sup>3</sup> mm/s	% Fe	% Fe (neutrons)
1	M(1)	0.52	0.32	0.37	20	0
	M(2)	0.41	0.40	0.22	13	30
	M(3)	0.40	0.68	0.24	21	16
	M(4)	0.32	1.27	0.29	46	54
1.21	M(1)	0.59	0.32	0.32	15	2.5
	M(2)	0.41	0.40	0.24	25	33.3
	M(3)	0.39	0.66	0.24	22	21.7
	M(4)	0.31	1.28	0.27	38	42.5
1.6	M(1)	0.45	0.21	0.25	13	5.5
	M(2)	0.42	0.45	0.24	28	26.4
	M(3)	0.40	0.70	0.24	23	28.1
	M(4)	0.31	1.29	0.27	36	40
1.75	M(1)	0.44	0.17	0.26	13	8.5
	M(2)	0.42	0.41	0.25	24	35.4
	M(3)	0.39	0.65	0.26	29	24.1
	M(4)	0.30	1.29	0.28	34	32.0

<sup>1</sup> DI : déplacement isomérique relatif à Fe- métal à 300 K

<sup>2</sup> Q.S. : éclatement quadripolaire

<sup>3</sup>  $\Gamma$  : largeur de raie à mi-hauteur

**Tableau 14 : Paramètres Mössbauer des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  mesurés à 300 K, la proportion relative en fer (%) est comparée à celle obtenue lors des affinements des diagrammes de diffraction neutronique.**

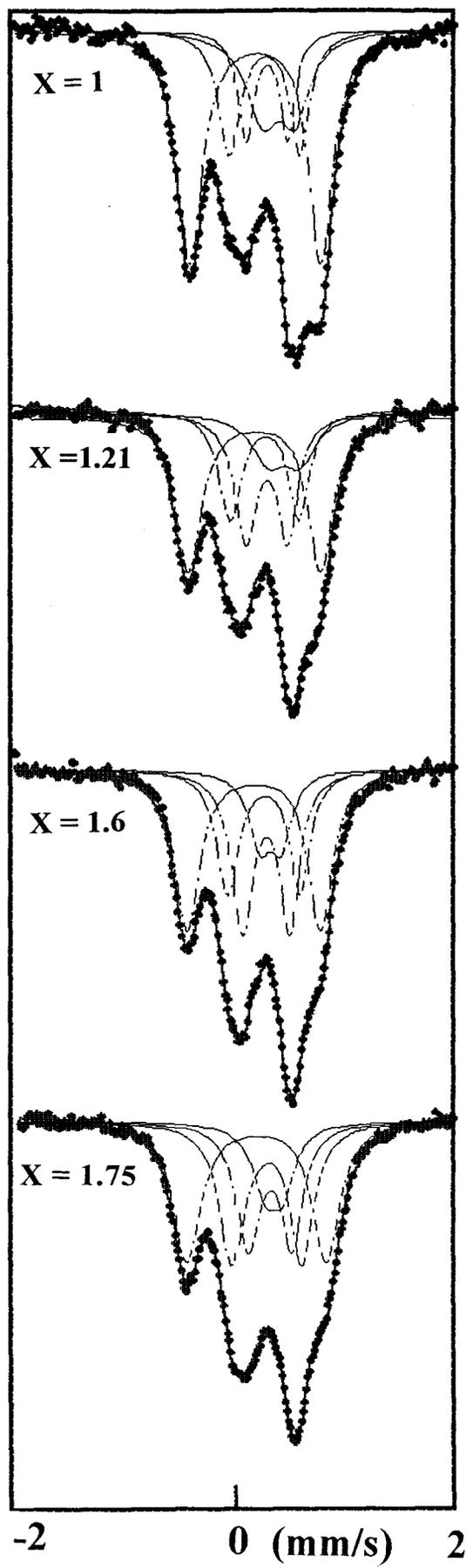


Fig. 14 : spectres Mössbauer obtenus à 300K pour les compositions  $x = 1, 1,21, 1,6$  et  $1,75$ .

On remarque que les spectres obtenus pour les quatre valeurs de  $x$  présentent une structure hyperfine similaire, seules les intensités relatives des raies des composantes varient. Ces spectres ont été affinés en utilisant 4 composantes, ce qui signifie que nous considérons qu'il existe au moins 4 sites différents pour les atomes de fer dans ces composés.

Avant de discuter en détail les paramètres affinés à 300 K pour chaque composante, il nous faut préciser que nous avons enregistré des spectres des composés à plus grande vitesse afin de vérifier l'absence de composantes magnétiques et donc d'oxyde de fer. Seule la présence d'oxyde sous forme de grains fins pouvant donner un doublet superparamagnétique pourrait fausser notre interprétation.

Nous considérons donc que les phases étudiées comportent au moins 4 sites de fer pour lesquels nous observons des paramètres différents. Ces paramètres sont : le déplacement isomérique ( DI ) relatif au fer métallique, l'éclatement quadripolaire ( QS ) , la largeur de raie à mi-hauteur ( $\Gamma$ ) et la proportion relative de fer(%). Le déplacement isomérique rend compte de la densité électronique ponctuelle au noyau et dépend principalement du degré d'oxydation du fer et également, dans une moindre mesure, de sa coordinence . L'éclatement quadripolaire est lié à la valeur du gradient de champ électrique au noyau ; dans le cas de fer trivalent haut spin ( $d^5$ ), le gradient ne dépend que de la répartition des charges ponctuelles autour du noyau (ions et paires libres) , la contribution de valence étant nulle.

Au vu des valeurs obtenues pour ces paramètres, nous pouvons proposer la répartition suivantes pour les quatre sites M(1), M(2) M(3) et M(4) présentée dans le tableau 14.

#### Site M(1)

La valeur du déplacement isomérique , en particulier pour  $x = 1$  et 1.21 (0.55 mm/s), est beaucoup trop élevée pour du fer trivalent et trop faible pour du fer divalent (généralement proche ou supérieur à 1), on peut donc envisager ici un degré d'oxydation moyen proche de 2,75. On constate que la proportion de ce site reste constante pour  $x= 1.21, 1.6$  et 1.75.

#### Sites M(2) et M(3)

Le DI , inférieur au précédent (0.40 mm/s) , et les valeurs de l'éclatement quadripolaire comprises entre 0.40 et 0.70 mm/s sont tout à fait conformes à du fer trivalent en coordinence octaédrique [22]. Ces paramètres sont pratiquement indépendants de la valeur

de  $x$ . Sauf pour  $x = 1$ , les proportions de ces deux sites sont assez proches de celles obtenues par les neutrons pour les sites octaédriques M(2) et M(3).

#### Site M(4)

Le déplacement isomérique (DI) de l'ordre de 0.31 mm/s est bien conforme à du fer trivalent haut spin dans les oxydes [23], cependant la valeur obtenue est faible par rapport à celle observée pour les autres sites. Sachant que, pour un même degré d'oxydation, la valeur de DI est d'autant plus faible que la coordinence du fer est petite [24], on peut penser que ce site est attribuable au site de coordinence 5 plutôt qu'à un environnement octaédrique. D'autre part, la valeur élevée de l'éclatement quadripolaire proche de 1.27 mm/s (en coordinence 6, on observe généralement des valeurs proches de 0.8 mm/s) indique une forte asymétrie de l'environnement qui peut être due au polyèdre de coordination, mais également à une contribution importante de la paire libre du plomb qui est effectivement proche de ce site. Le pourcentage de fer attribué à ce site est également le plus important pour les quatre échantillons étudiés et la valeur de 46% obtenue pour  $x = 1$  est à rapprocher des 54% obtenus pour le site M(4) par mesures neutroniques. Pour toutes ces raisons, il nous semble probable que ce site M(4) corresponde au site bipyramidal de la structure.

On peut donc dire que les résultats de spectrométrie Mössbauer à température ambiante confirment assez bien ceux obtenus par diffraction neutronique, en particulier la répartition des atomes de fer dans les 3 principaux sites de la structure.

Les spectres à 77 K ont également été enregistrés pour les quatre compositions, mais ne sont pas présentés dans ce travail. Ils montrent des spectres non parfaitement quadripolaires. A cette température il y a donc un début d'ordre magnétique, de plus on peut remarquer que la valeur de la température d'ordre magnétique tridimensionnel  $T_N$  est d'autant plus élevée que  $x$  est petit. L'interprétation de ces spectres nécessite de poursuivre cette étude Mössbauer à plus basse température, ainsi que sous champ magnétique.

# I – 5 Propriétés magnétiques

## I – 5.1 Problématique

Dans les composés de type ferrite à bloc R, les métaux de transition porteurs d'un moment magnétique occupent différents sites cristallographiques donc différents polyèdres oxygénés reliés entre eux de façons diverses. Les échanges magnétiques pourront donc être très variables, non seulement entre les centres métalliques d'une même couche, mais aussi entre les couches.

Les propriétés magnétiques des composés de type ferrite à bloc R résulteront donc de compétitions entre les différents échanges magnétiques des métaux de transition porteurs d'un moment magnétique au sein du matériau. Ils sont en général, dans une telle structure, le siège de couplages parallèles qui seront ferro- ou antiferro- magnétiques suivant le signe de l'intégrale d'échange  $H_{ex} = -\sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$ . Les compétitions conduisent souvent à des structures ferromagnétiques ou ferrimagnétiques. A ce titre, la découverte en 1951, du caractère ferrimagnétique "dur" de la ferrite  $BaFe_{12}O_{19}$  a contribué au développement des phases dérivant de la magnétoplombite. La figure 15 montre la projection et l'orientation des spins qui lui est associée [25].

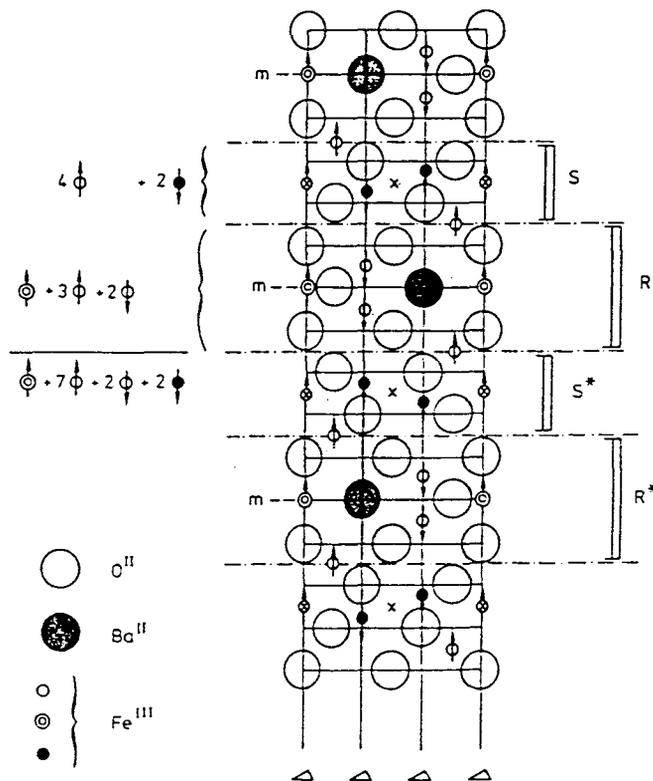


Fig. 15 : orientation des spins dans  $BaFe_{12}O_{19}$

Comme cette représentation l'évoque, ce composé ainsi que la plupart des composés du même type montre une grande anisotropie suivant l'axe c, axe d'aimantation facile (axe d'empilement des couches).

De la même manière  $\text{BaTi}_2\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ , de structure  $R_2$ , est également ferrimagnétique [26]. Le caractère " valence mixte " d'un métal de transition joue également un rôle important dans les propriétés magnétiques du solide considéré. Par exemple,  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  [27-28] ( $\text{V}^{+3,5}$ ) a un comportement ferromagnétique avec une température de Curie de 64,2 K. Sa conductivité électrique est de type métallique au-dessous de  $T_c$ . Par contre, le composé  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  [28] ( $\text{V}^{+3,33}$ ) montre un comportement magnétique et électrique différent. Il présente en effet un caractère métamagnétique (transition antiferro  $\rightarrow$  ferro pour une valeur de champ magnétique de 37,5 kOe) et est un isolant électrique au-dessous de 70 K, température au dessus de laquelle le comportement est paramagnétique

Les phénomènes variant d'un composé à l'autre, il était indispensable de caractériser nos matériaux au niveau de leurs propriétés intrinsèques.

## I – 5.2 Etudes expérimentales

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) dans un domaine de température compris entre 10 et 300 K. Les échantillons sont polycristallins ; les mesures ont tout d'abord été réalisées au chauffage après un refroidissement sous champ nul (ZFC ; Zero Field Cooling) puis pendant un refroidissement sous champ (FC ; Field Cooling) afin de contrôler la réversibilité de ces cycles de mesures. Les figures 16a et 16b représentent respectivement les résultats obtenus sous un champ de 1000 Oe pour un échantillon de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  pulvérulent accompagné d'impureté hollandite Pb-V et ceux obtenus sous 100 Oe pour le composé  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  pur. Le comportement magnétique est proche dans les deux cas et est caractérisé par une large irréversibilité ZFC/FC. Cela se traduit par l'existence d'un large « pic » observé à 50 K et d'une divergence ZFC/FC en dessous de 120 K pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ . Ces mêmes phénomènes apparaissent à 65 K et 175 K respectivement dans le cas du composé  $x = 1,75$ . Le même comportement du ZFC est observé pour les phases correspondant à  $x = 1 - 1,25$  et 1,5 (Fig.17)

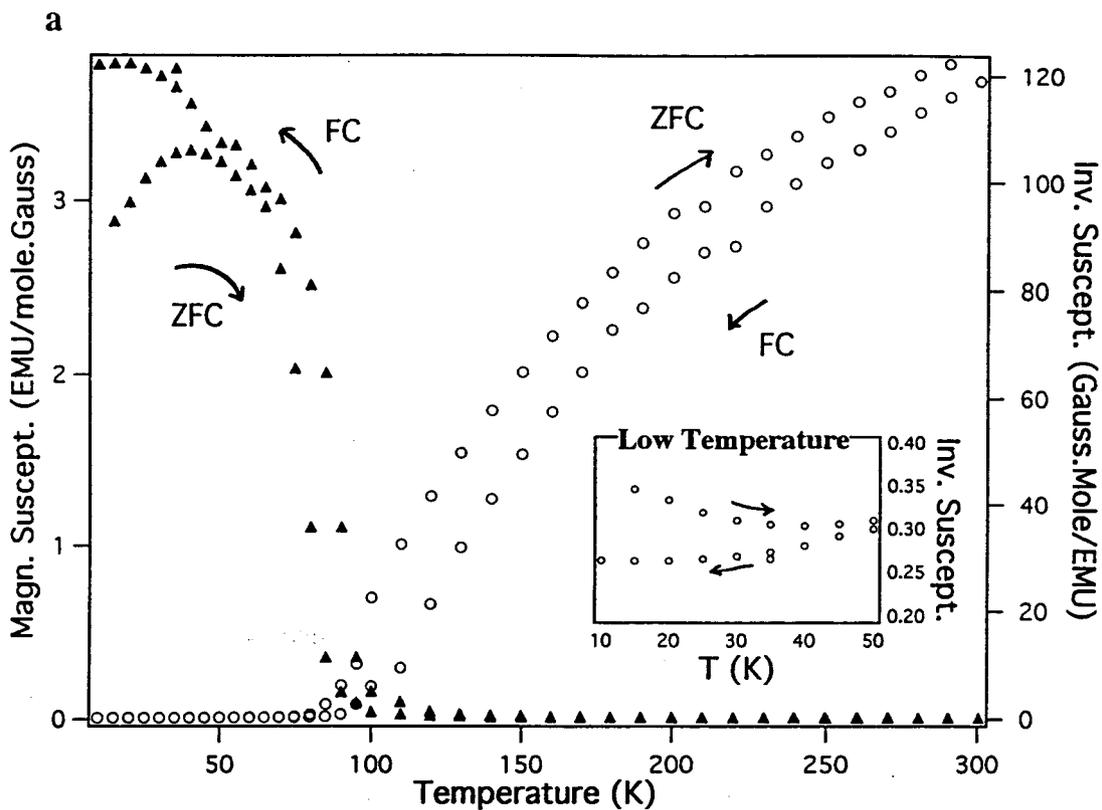


Fig. 16a : Susceptibilité magnétique et inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  « quasi-pur »

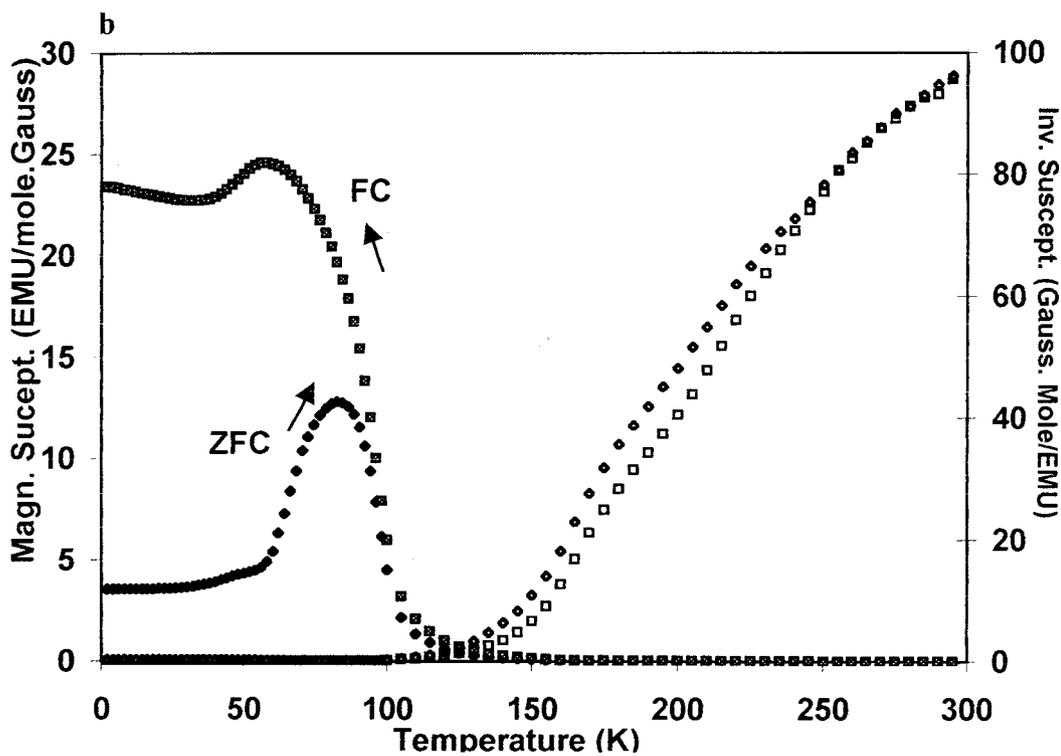
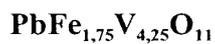


Fig. 16b : susceptibilité magnétique en fonction de la température pour le composé



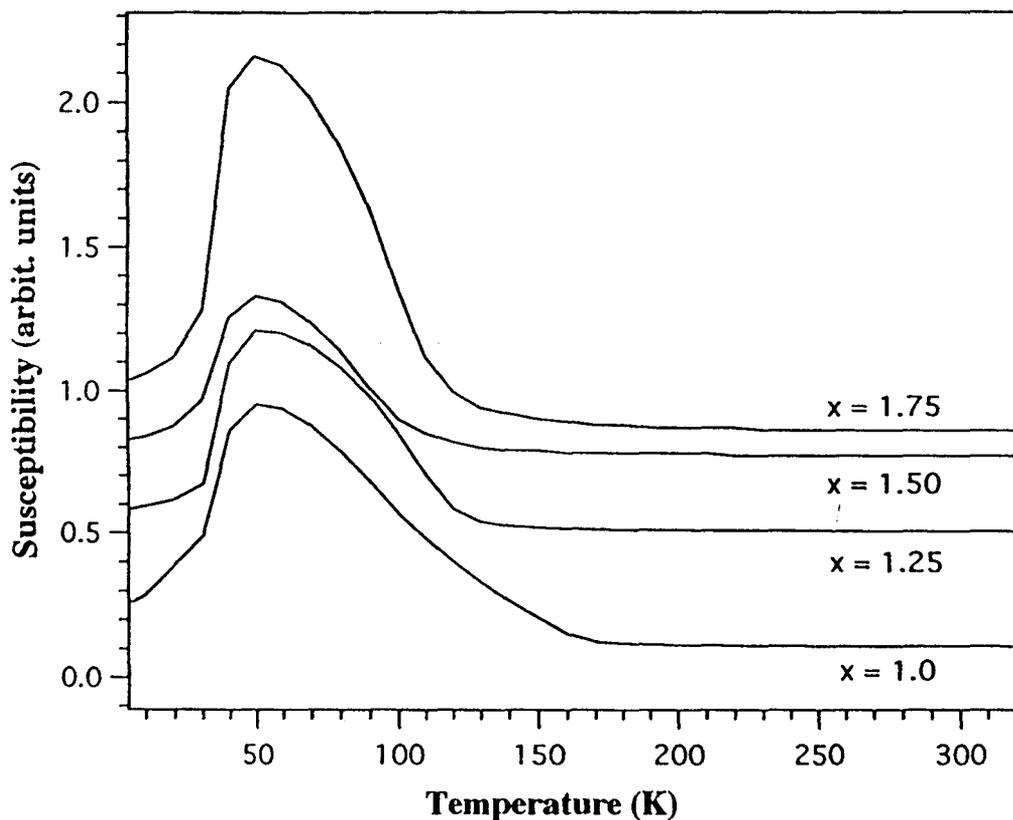


Fig. 17 : Susceptibilité magnétique (ZFC) en fonction de la température pour les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$

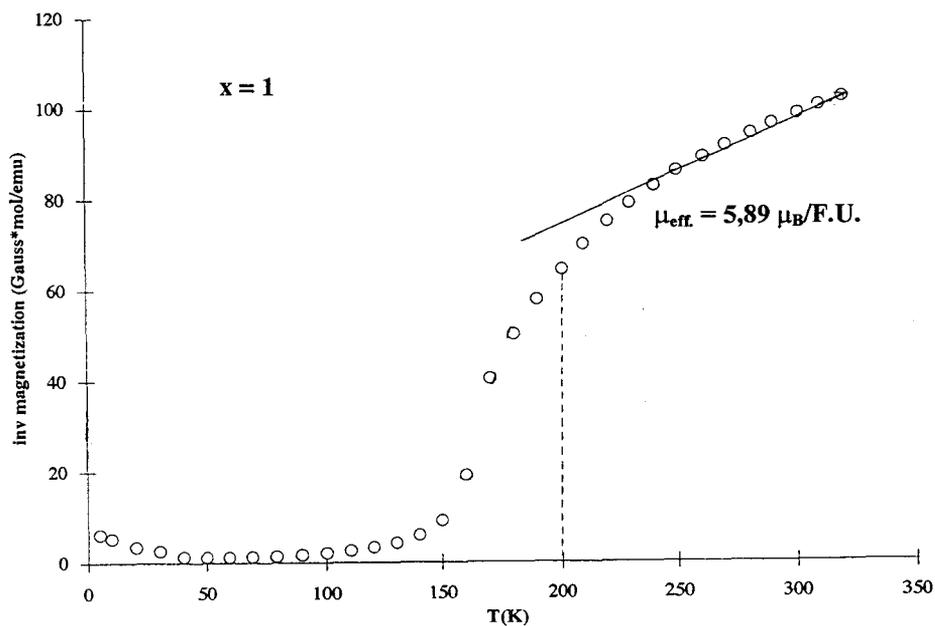


Fig. 18 : inverse de la susceptibilité magnétique pour le composé  $\text{PbFe}_1\text{V}_5\text{O}_{11}$

Les tracés de  $\chi^{-1}$ (ZFC) en fonction de la température ne montrent pas l'existence d'une droite dans le domaine paramagnétique. Une loi de type Curie-Weiss peut pourtant être extrapolée à partir de  $T \cong 200$  K (Fig.18) mais conduit à un moment effectif mesuré inférieur à la valeur théorique (tableau 15), calculée d'après la stœchiométrie de la phase (approximation spin pur).

Le moment magnétique effectif est donné par la relation générale :

$$M = g\sqrt{J(J+1)}$$

avec

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

En fait, dans le cas des métaux de transition, le moment orbital L est bloqué par le champ cristallin des ions  $O^{2-}$  et est assimilé à zéro. Le moment s'écrit alors :

$$M = \sqrt{4S(S+1)}$$

Si il y a présence dans la maille de différentes espèces magnétiques, cette équation s'étend à la formulation :

$$M = 2 \sqrt{\sum_i n_i (S_i) (S_i + 1)}$$

où  $n_i$  est la fraction de l'ion i par motif formulaire.

On a par exemple pour la composition  $PbFe_{1,75}V_{4,25}O_{11}$  :

$$n V^{3+}(d^2) = 2,25 ; n V^{4+}(d^1) = 2 ; n Fe^{3+}(d^5) = 1,75 \text{ d'où :}$$

$$\mu_{eff} = 2 \sqrt{1,75 (5/2)(7/2) + 2,25 (1)(2) + 2 (1/2)(3/2)}$$

$$\Rightarrow \mu_{eff} = 9,23 \mu_B / F.U.$$

Le moment expérimental est lui calculé par la relation :

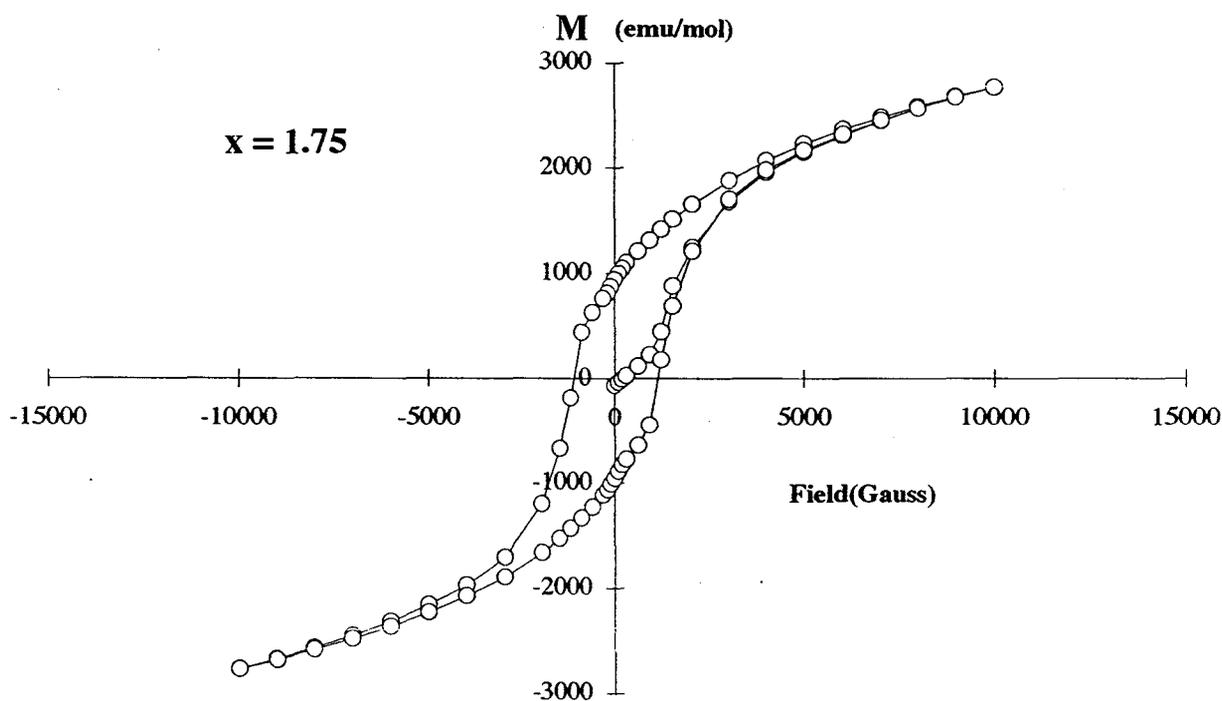
$$M = 2,83 \sqrt{C}$$

C étant l'inverse de la pente de  $\chi^{-1} = f(T)$

	$\mu$ effectif théorique ( $\mu_B$ )	$\mu$ effectif mesuré ( $T > 200$ K)
$x = 1$	8,06	5,89
$x = 1,25$	8,47	6.35
$x = 1,5$	8,86	6.23
$x = 1,75$	9,23	5,25

**Tableau 15 : comparaison des moments magnétiques mesurés par rapport aux valeurs théoriques calculées par motif formulaire**

Le cycle d'hystérésis obtenu à 30 K pour  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  est présenté sur la figure 19. Le moment magnétique rémanent est de l'ordre de 1000 emu/mol et le champ coercitif de 1000 Gauss. La saturation n'est pas encore atteinte à 10000 Gauss.



**Fig. 19 : Cycle d'hystérésis obtenu à 30 K pour  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$**

Ces résultats illustrent clairement l'existence d'un état de spin désordonné type « verre de spin ». Ce phénomène est essentiellement observé sur des matériaux amorphes ou vitreux dans lesquels un ion magnétique est présent en faible concentration et est caractérisé par une divergence ZFC / FC à partir d'une température de « frozen spin ». En dessous de cette température, une phase magnétique désordonnée mais thermodynamiquement stable de type « spin glass » apparaît. Un matériau doit répondre à de nombreux critères bien précis pour être qualifié de vrai « spin glass » :

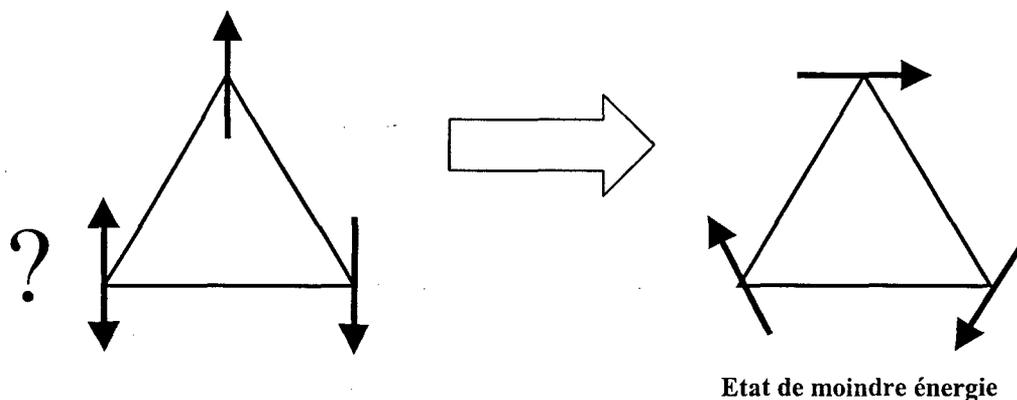
- un pic « pointu » apparaît à  $T_f$  lors des mesures de susceptibilité aux faibles champs magnétiques ( $\sim 1$  Oe). Il augmente avec la fréquence de mesure.
- Ce pic s'élargit dans des champs plus intenses.
- Dans un domaine de température proche de  $T_f$ , un comportement irréversible incluant champ rémanent et champ coercitif apparaît .
- La magnétisation du cycle ZFC dépend du temps de mesure et de l'histoire thermique de l'échantillon.
- .../... cette liste n'est pas exhaustive [29].

Dans le cas de matériaux cristallisés, de nombreux phénomènes, aussi variés que du « spin canting » local ou des systèmes de spin oscillant quasi 2-D [30-31-32], peuvent traduire un comportement similaire.

Il y a deux interprétations possibles à ce type de phénomène. On peut tout d'abord considérer une transition de phase au vrai sens du terme. Dans ce cas, les spins ferro ou antiferro ou même non parallèles rendus indépendants (blocage par le champ cristallin, par exemple) interagissent en dessous de  $T_f$  pour donner naissance à une phase thermodynamiquement stable de type verre de spin. C'est le cas dans les oxydes  $\text{BaCo}_6\text{Ti}_6\text{O}_{19}$  [33] et  $\text{BaSn}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Fe}_4\text{O}_{11}$  [34]. On peut également considérer le matériau comme subissant les interactions superparamagnétiques de différents clusters de spins individuels. Au sein de ces derniers, un ordre à longue période peut être envisagé. Par exemple, dans les phases de structures  $R_2$  telles  $\text{BaFe}_{4-x}\text{Sn}_{2+x}\text{Co}_x\text{O}_{11}$  ( $x = 1,1$ ) [35], les sites (4e), dimères assurant la connexion entre les couches, sont principalement occupés par les ions  $\text{Sn}^{4+}$  ( $d^{10}$  – ions non magnétiques), il y a affaiblissement des échanges magnétiques parallèles à  $c$ . Cela conduit à la formation de feuillets Fe-Co magnétiques, indépendants, c'est à dire qu'il n'y a plus d'interaction magnétique entre ces feuillets.

### I – 5.3 Frustration des spins dans le plan (001)

La meilleure interprétation du comportement de type “ spin glass ” associé aux phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  s’explique en terme de frustration de spins. Nous rappelons que ce concept est inhérent aux réseaux triangulaires bidimensionnels ou à tout autre cycle à  $n$  ( $n$  impair) sommets. L’idée générale est que les spins adoptent une configuration de moindre énergie si un couplage antiferromagnétique ne peut être satisfait pour tous les participants. La figure 20 représente, à titre d'exemple, le cas d'un triangle  $M_3$ .



**Fig. 20 : arrangement des spins dans un état de plus basse énergie, dans le cas d'un triangle.**

Dans les phases étudiées, les atomes  $V(1)$  des couches octaédriques forment des triangles qui s’arrangent suivant un réseau de type Kagomé. En raison de la symétrie  $P6_3mc$ , ils sont déplacés du centre des octaèdres vers les sites (6c) et forment ainsi deux types de triangles qui mettent en commun leurs sommets. Dans le cas de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ , les plus petits triangles présentent des distances  $V(1) - V(1)$  de  $2,694(2) \text{ \AA}$  et les plus grands des distances de  $3,070(2) \text{ \AA}$ . Un tel aspect est conservé pour les phases substituées avec deux types distincts de distance  $V(1) - V(1)$  ( $2,709(2) \text{ \AA}$  et  $3,033(2) \text{ \AA}$  pour  $x = 1,75$  (rayons X-monocristal)).

La formation de distances V-V alternativement courte et longue se trouve par exemple dans la forme monoclinique ( $T < 70^\circ\text{C}$ ) de  $\text{VO}_2$  [36], elle conduit à une dimérisation des atomes de vanadium le long des chaînes de type rutile d’où un comportement isolant électrique. .

En ce qui concerne  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$  qui cristallisent dans le groupe spatial centrosymétrique  $P6_3/mmc$  et dans lesquelles les moments magnétiques sont colinéaires, une

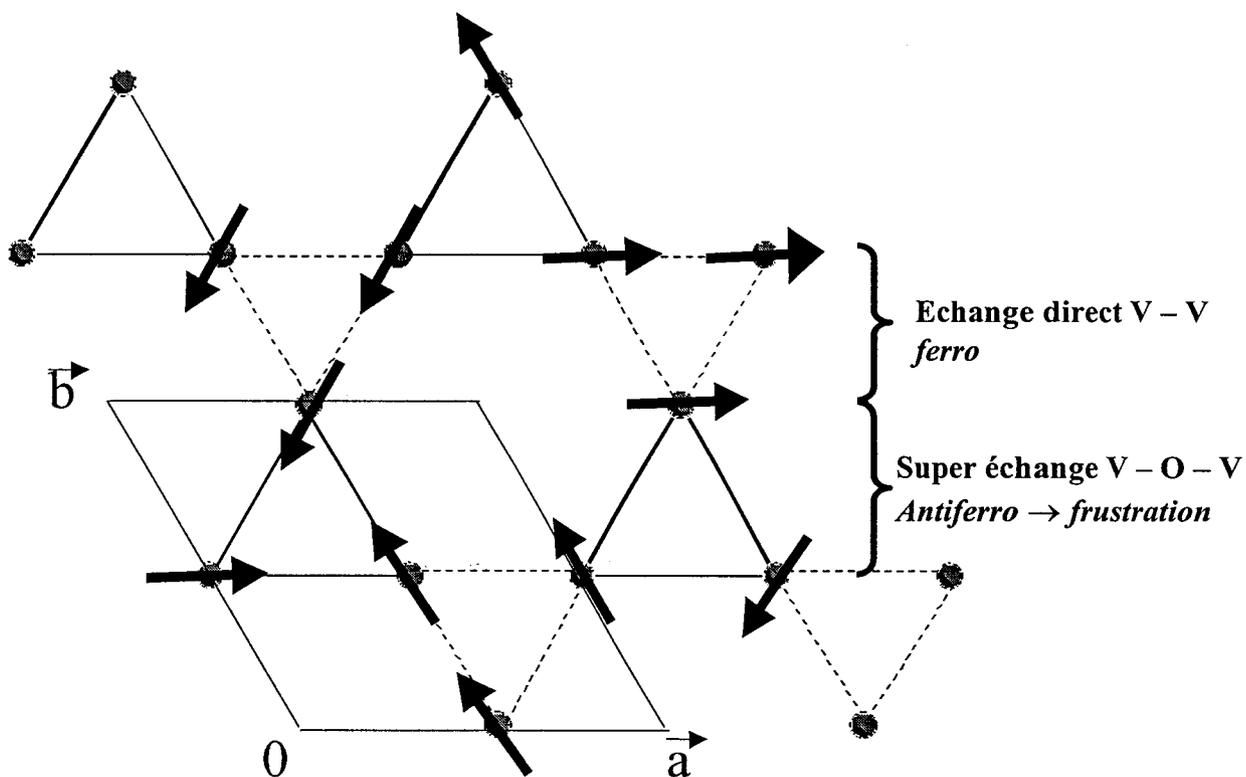
seule distance V(1) – V(1) est observée au sein des couches (001). Elle vaut 2,885 Å et 2,856 Å respectivement à température ambiante pour  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ .

Par ailleurs, des travaux de J.B. Goodenough ont permis de déterminer une distance V-V critique notée  $R_c$ , frontière entre un échange (magnétique / électronique) direct entre les centres métalliques dans les oxydes. Cette distance a été affinée à une valeur comprise entre 2,89 Å et 2,93 Å dans le cas de cations  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{4+}$  localisés [37].

En considérant ces valeurs, il nous a été possible de conclure à l'apparition, au sein des couches, de compétitions entre trois types de couplages magnétiques .

- (1) - Les échanges direct vanadium – vanadium qui doivent intervenir au sein des trimères avec  $V-V < R_c$ . Ils sont générés par le recouvrement des orbitales entre deux cations et peuvent donner lieu à différents types de couplages magnétiques [36] suivant le remplissage des orbitales qui se recouvrent. Ils donnent lieu, malgré tout, en général, à des couplages ferromagnétiques.
- (2) - Les super-échanges V-O-V qui conduisent à des couplages magnétiques intervenant via les orbitales  $p^\pi$  des atomes O(4) et O(1). Les angles V(1)-O(1)-V(1) et V(1)-O(4)-V(1) étant proches de  $90^\circ$  ( $93,1(4)^\circ$  et  $101,4(5)^\circ$  dans le cas de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ ), ils conduisent à des spins antiparallèles (  $\rightarrow$  frustration sur des triangles  $V_3$ )
- (3) - Les doubles échanges qui sont une interaction V-O-V de type ferromagnétique entre un  $\text{V}^{3+}$  et un  $\text{V}^{4+}$  voisin dans une couche.

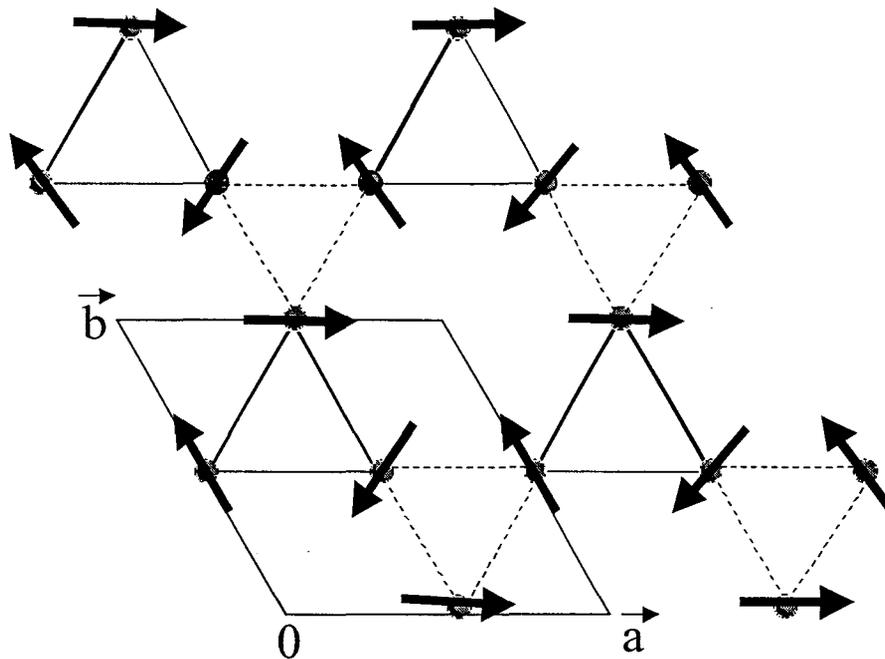
Dans une première étape, nous avons considéré et proposé [14] des interactions uniquement fondées sur les deux premiers types de couplage. Cela donne lieu à l'établissement dans les couches (001) de couplages ferromagnétiques intratrimères  $V_3$  et de frustrations intertrimères  $V_3$ , (fig.21). Une telle notion de frustration sur des dimères  $V_3$  a été développée sur la base des études réalisées sur les phases  $\text{LiV}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $M = \text{Cr}$  ou  $\text{Ti}$ ) et  $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$  dérivées de  $\text{LiVO}_2$  [38].



**Fig. 21 : orientation des spins dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  au sein des couches d'octaèdres  $V(1)O_6$  en considérant une surstructure magnétique.**

Ce modèle est pourtant réfuté par l'étude en diffraction neutronique à basse température. En effet, un tel arrangement amoindrit la symétrie de la maille magnétique par rapport à la maille cristalline conduisant à l'existence d'une surstructure magnétique non décelée sur les diffractogrammes, les informations magnétiques se superposant aux pics de Bragg.

Une seconde possibilité est de considérer une interaction complexe entre les trois couplages potentiels donnant lieu à une frustration très forte au sein du réseau magnétique qui est alors de même périodicité que le réseau cristallin. Le schéma que nous avons envisagé est présenté en figure 22. Les résultats concernant l'affinement sont présentés dans la section suivante.



**Fig. 22 : orientation des spins dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  au sein des couches d'octaèdres  $V(1)O_6$  conformément au modèle B**

#### **I – 5.4 Affinement de la structure magnétique**

La diffraction des neutrons, sur poudre ou monocristal, est l'un des outils privilégiés de l'étude du magnétisme. L'interaction neutron-atome est prise en compte par une amplitude de diffusion qui comprend essentiellement trois termes :

$$b + 2 B I.S + (\gamma r_0 / 2) f(K) M_{\perp}.S$$

- Le premier est d'origine nucléaire :  $b$  est isotrope, caractéristique du noyau (il varie avec l'isotope considéré) et conserve, pour tous les noyaux, le même ordre de grandeur ( $10^{-12}cm$ ).
- Le second,  $2 B I.S$ , traduit l'interaction entre le spin du neutron  $S$  et celui du noyau  $I$ . Dans le cas usuel d'un échantillon non polarisé ( $\langle I \rangle = 0$ ), ce terme n'apporte aucune contribution de diffusion cohérente.
- Le troisième,  $(\gamma r_0 / 2) f(K) M_{\perp}.S$ , traduit l'interaction (dipolaire) entre le spin du neutron  $S$  et le moment magnétique électronique  $M$  de l'atome considéré (contribution de spin et d'orbite). Dans l'expression ci-dessus,  $f(K)$  est le facteur de forme magnétique de l'atome (ion) considéré et  $M_{\perp}$  la composante de moment magnétique perpendiculaire au vecteur de diffusion  $K$ .

Notons, fait important, que les amplitudes de diffusion nucléaire (b) et magnétique  $(\gamma r_0/2)f(K) M_L \cdot S$  sont du même ordre de grandeur ( $10^{-12} \text{cm}$ ) : le moment magnétique étant exprimé en magnétons de Bohr ( $\mu_B$ ), le terme  $(\gamma r_0/2)$  produit de  $\gamma$  par  $r_0$ , rayon classique de l'électron, est alors égal à  $0,27 \cdot 10^{-12} \text{cm}$ .

Le diagramme de diffraction des neutrons à basse température du composé  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  a été réalisé avec les mêmes conditions d'enregistrement que ceux effectués à température ambiante, à savoir,  $\lambda = 1,911 \text{ \AA}$ , domaine angulaire  $0 - 160^\circ$  avec un pas de  $0,05$  en  $2\theta$ . L'enregistrement a été réalisé pour les températures  $T = 150, 70, 30$  et  $2 \text{ K}$ . Une contribution magnétique est observable aux petits angles à partir de  $70 \text{ K}$  et augmente avec les basses températures (Fig.23).

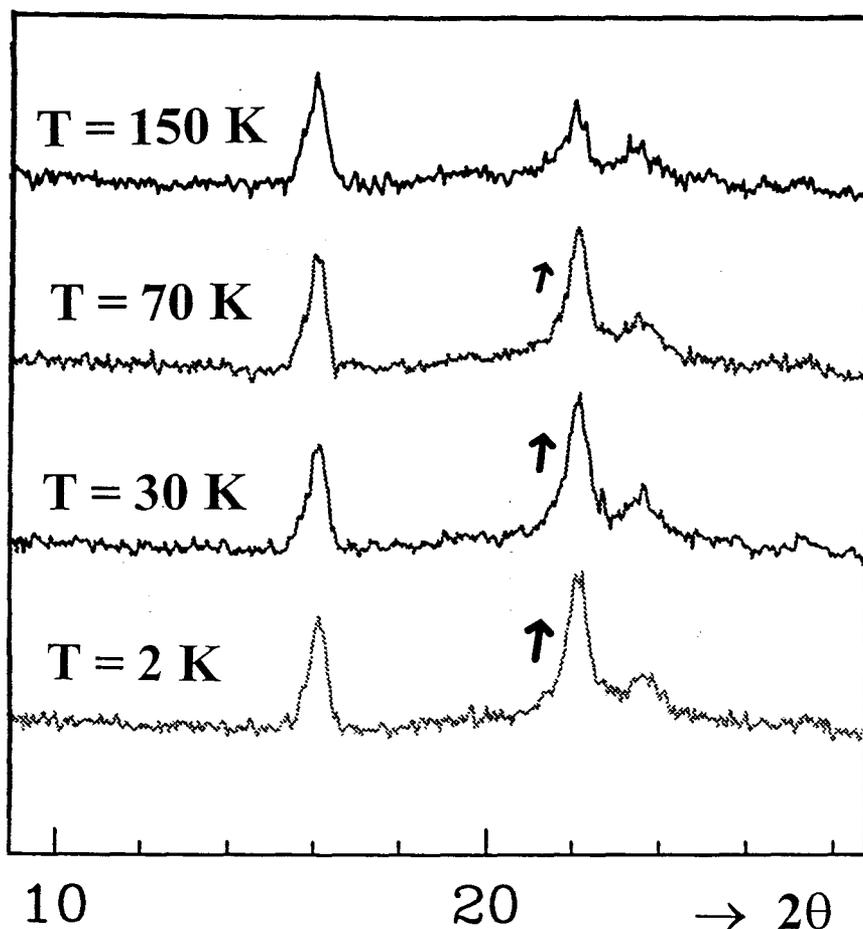


Fig. 23 : diagrammes de diffraction des neutrons du composé  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  pour  $T = 150, 70, 30$  et  $2 \text{ K}$

L'affinement de la structure de  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  à 2 K a été effectué en utilisant le programme FULLPROF97 à partir des données cristallographiques obtenues à température ambiante. La structure magnétique a été affinée en utilisant les coordonnées sphériques d'orientation des spins et la valeur du moment magnétique. Dans tous les cas, nous avons choisi d'attribuer à un atome du bloc R (x,y,z) la même orientation que son équivalent dans le bloc R\* ( $\bar{y}, \bar{x}, 1/2 + z$ ).

Différents modèles d'arrangement des spins au sein des sites M(1), M(2), M(3) et M(4) ont été testés. Deux modèles ont conduit à des résultats satisfaisants. Ils se différencient par l'orientation des spins dans les couches d'octaèdres. Dans le premier modèle, noté A, les spins des trimères  $V_3$  (V(1)a, V(1)b, V(1)c) sont orientés parallèlement à l'axe z de manière ferrimagnétique (2 spins down, 1 spin up). Dans le modèle B, les spins sont parallèles au plan (a,b) et ont été affinés avec une rotation de  $120^\circ$  d'un site à un autre. Dans les deux modèles, les spins des atomes occupant la bipyramide et ceux des dimères sont orientés parallèlement à z (spin up).

La structure magnétique des deux modèles a été affinée et a conduit, dans les deux cas, au facteur d'accord  $R_{\text{mag}} = 13,6\%$ . Un moment magnétique moyen a été affiné pour tous les atomes métalliques. Les diagrammes obtenus à température ambiante et à 2K, après affinement, sont représentés sur la figure 24. La contribution magnétique la plus évidente s'additionne sur les pics de Bragg (Fig. 25).

Les résultats de l'affinement de la phase magnétique sont présentés dans le tableau 16.

	x	y	z	spin	$\mu$
V(1)a	0,511(3)	-0,511(3)	-0,004(4)		0,3
V(1)b	0,511(3)	1,022(3)	-0,004(4)		0,3
V(1)c	-1,022(3)	-0,511(3)	-0,004(4)		0,3
V(2) / Fe(2)	0	0	0,153(1)		2,01
V(3) / Fe(3)	0	0	0,364(1)		0,4
V(4) / Fe(4)	2/3	1/3	0,274(1)		0,8

 : Les spins sont parallèles au plan (a,b) et déviés les uns des autres d'un angle de  $120^\circ$

**Tableau 16 : Positions atomiques de la phase magnétique et orientation des spins, conformément au modèle B.**

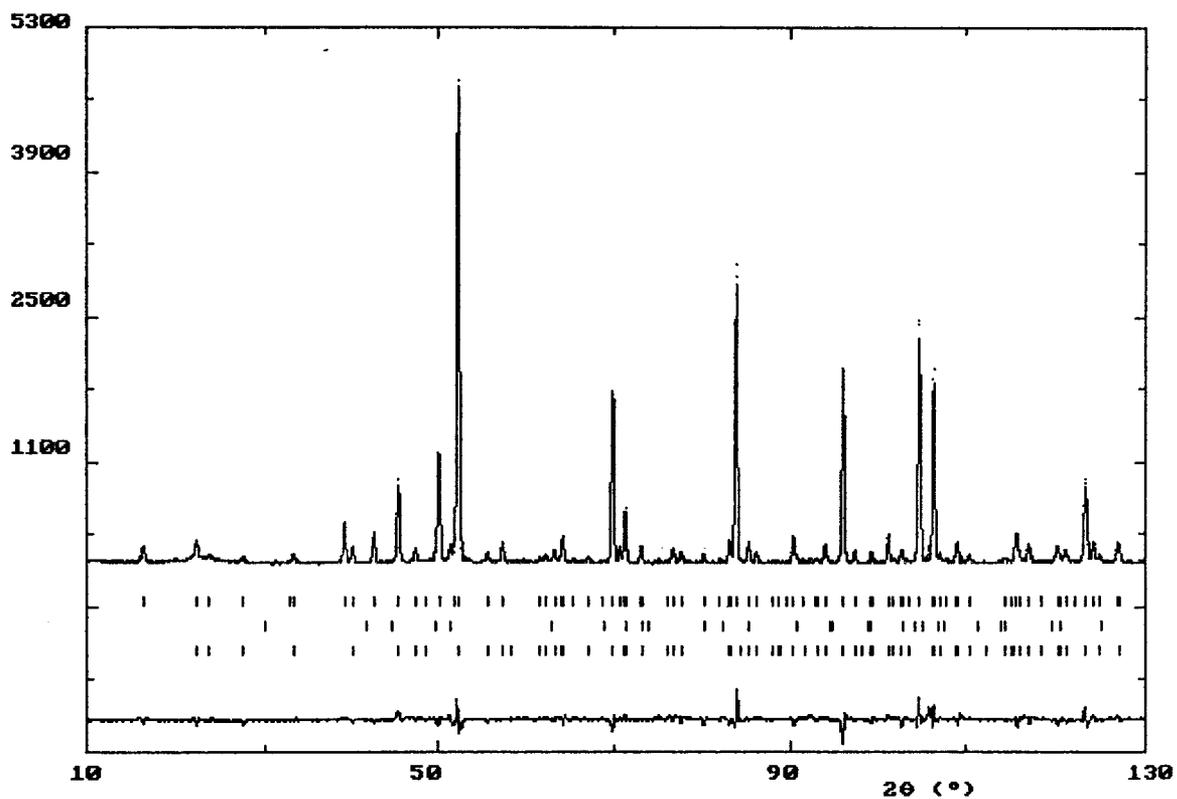
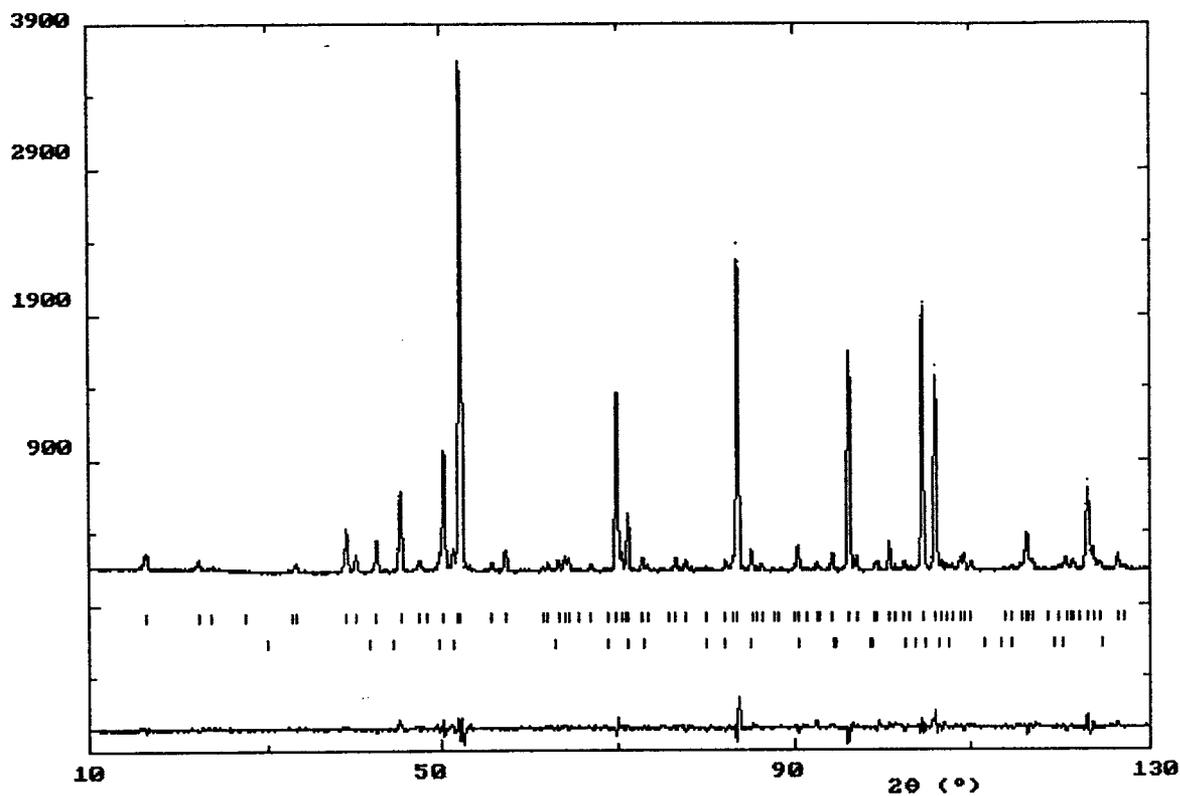
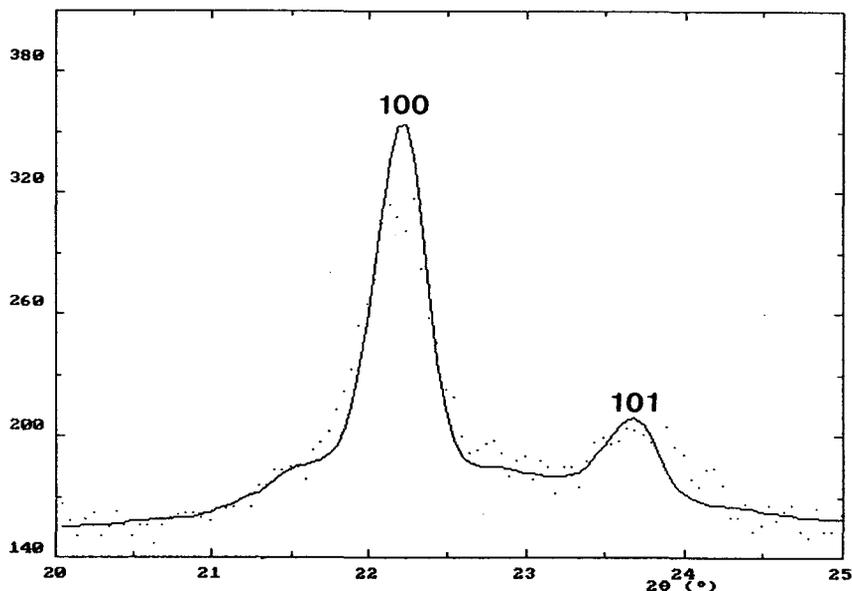
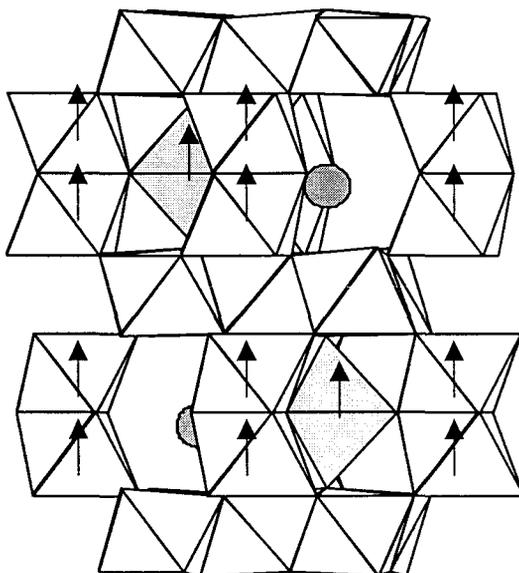


Fig.24 : diagrammes de diffraction neutronique du composé  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  obtenus après affinement à 290K (haut) et à 2K (bas).



**Fig.25 : contribution magnétique à 2K pour  $\text{PbFe}_{1.75}\text{V}_{4.25}\text{O}_{11}$ .**

En considérant le peu d'informations magnétiques utilisées pour l'affinement, on peut tout au plus considérer le modèle B comme plausible (Fig. 26); celui-ci rend compte de la frustration que nous envisagions, justifiant ainsi les réponses en susceptibilité magnétique observées. Le caractère large et diffus des pics magnétiques aux petits angles renforcent cette hypothèse. Par ailleurs, des facteurs d'accord de même qualité ayant été obtenus en supposant un ordre ferrimagnétique simple, les conclusions émises doivent être considérées avec prudence.



**Fig.26 : orientation des spins dans le site bipyramidal et les dimères.**

## I – 6 Propriétés électriques

Pour une meilleure caractérisation des solides préparés, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique ainsi que des mesures d'effets thermoélectriques (effet Seebeck) pour différentes compositions de la solution solide. Ces mesures nous ont permis de corréler propriétés électriques et propriétés magnétiques.

### I – 6.1 conductivité électronique

#### *I – 6.1.1 Etudes expérimentales*

La conductivité électronique a été mesurée par la méthode des quatre pointes en courant continu. Les quatre pointes sont équidistantes et la conductivité est déduite du rapport entre le courant circulant entre les deux bornes extérieures et la différence de potentiel apparaissant entre les deux pointes intérieures. La tension imposée entre les deux bornes extérieures est fixée à 5V. Dans la mesure où les lignes de force du courant ne sont pas linéaires mais hyperboliques, cette méthode ne permet pas l'utilisation de la loi d'Ohm  $U = RI$  mais une relation du type  $\sigma = C(I/U)$ ,  $C$  étant définie comme la constante de Laplume [39] dépendant de la distance inter pointe et de la géométrie de l'échantillon.

Les échantillons sont pressés sous forme de barreaux parallélépipédiques ( $13 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ ) et placés à l'intérieur de la cellule de mesure. La conductivité est mesurée entre  $-180^\circ\text{C}$  et la température ambiante. La cellule est préalablement remplie d'hélium (l'hélium est bon conducteur thermique et sa présence à la place de l'air ambiant empêchera la formation de givre entre les électrodes lorsque la cellule sera portée à basse température). Néanmoins, le point faible de ce montage expérimental est la non régulation de la température au niveau de l'échantillon. Les différents points expérimentaux ont donc été mesurés « à la volée » pendant le réchauffement de la cellule à l'atmosphère ambiante.

Afin de s'assurer d'une bonne corrélation entre les différentes conductivités, les échantillons ont été synthétisés puis pressés de manière identique. Pour des raisons chimiques (oxydation) ils n'ont pu être frittés. La compacité calculée pour l'ensemble des échantillons est constante et proche de 0,7 d'où une comparaison possible entre les différents résultats.

### I - 6.1.2 Résultats

Il est tout d'abord très important de noter que les échantillons étant polycristallins, les valeurs des conductivités obtenues doivent être considérées avec une grande prudence. En effet, la résistance des joints de grain, qui peut varier fortement d'un échantillon à l'autre, perturbe la conductivité, liée au "bulk", mesurée. De plus, ce phénomène étant thermiquement activé, les énergies d'activation réelles seront, elles aussi, légèrement modifiées.

Les courbes  $\log \sigma = f(1000/T)$  mesurées pour les phases pures  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  avec  $x = 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$  sont présentées sur la figure 27.

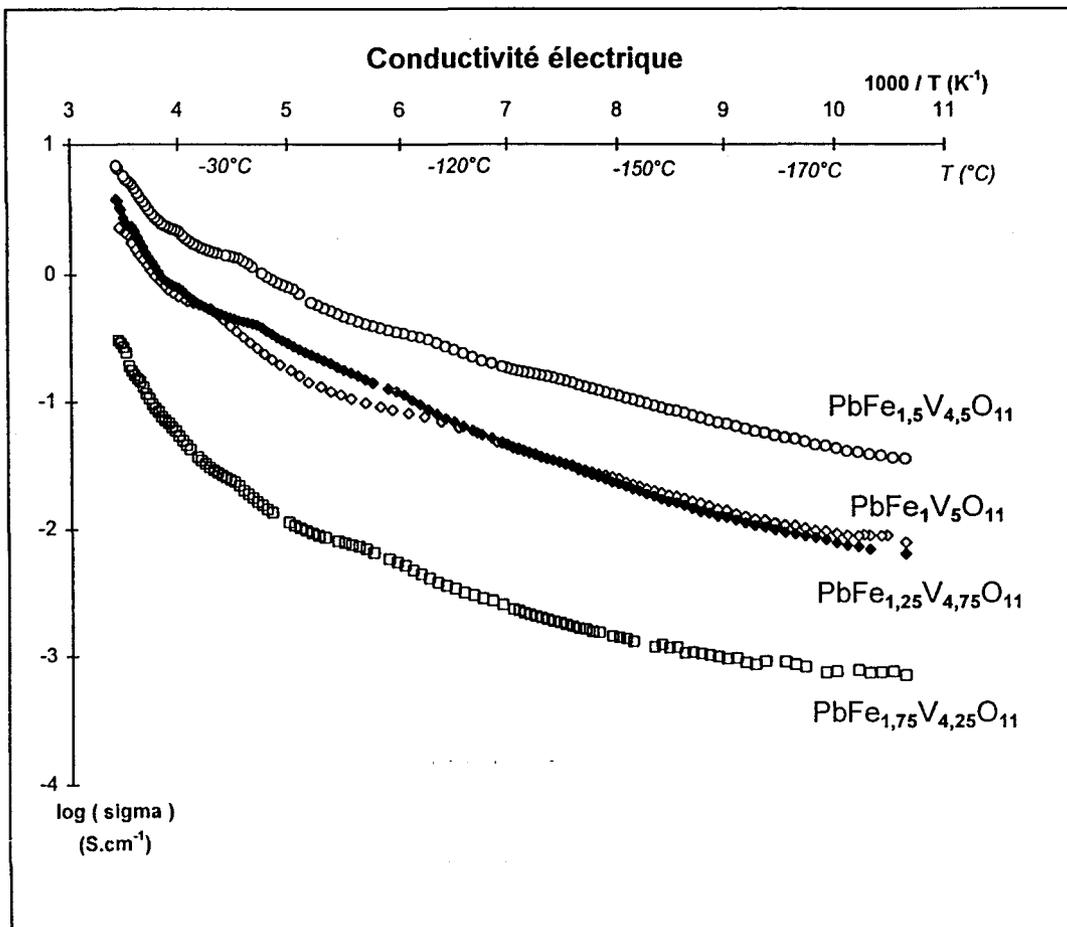


Fig. 27 : courbes  $\log \sigma = f(1000/T)$  pour les phases pures  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  avec  $x = 1 - 1,25 - 1,5 - 1,75$

Elles présentent globalement la même allure, même si la composition la plus riche en fer révèle des valeurs de conductivité nettement moindres que les autres. Pour les quatre échantillons on observe un comportement type Arrhénus à basse température ( $T < -130^{\circ}\text{C}$ ) avec une énergie d'activation voisine de 0,05 eV caractéristique d'un semi-conducteur par sauts ( hopping ); au dessus de  $-25^{\circ}\text{C}$ , le comportement est également de type Arrhénus avec des énergies d'activation plus élevées (voisines de 0,3 eV). Entre ces deux domaines le comportement est complexe et reflète vraisemblablement la mauvaise homogénéité de la température de mesure l'échantillon.

Des mesures équivalentes ont été réalisées pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  « le plus pur possible » et pour le composé correspondant à  $x = 1,75$  avec une cellule de mesure plus perfectionnée (régulation de la température) à l'Université du Texas à Austin. Dans ce cas, les mesures de résistance sont effectuées sur des pastilles frittées, de la température ambiante à 5 K. Le courant imposé aux bornes extérieures est de 10 mA. Les pointes n'étant pas précisément alignées et étant fixées à l'aide de peinture métallique (contact non ponctuel), les résultats obtenus en terme de résistance sont difficilement transposables en résistivité. Les courbes  $\ln(1/R)$  en fonction de  $1000/T$  sont présentées sur la figure 28 .

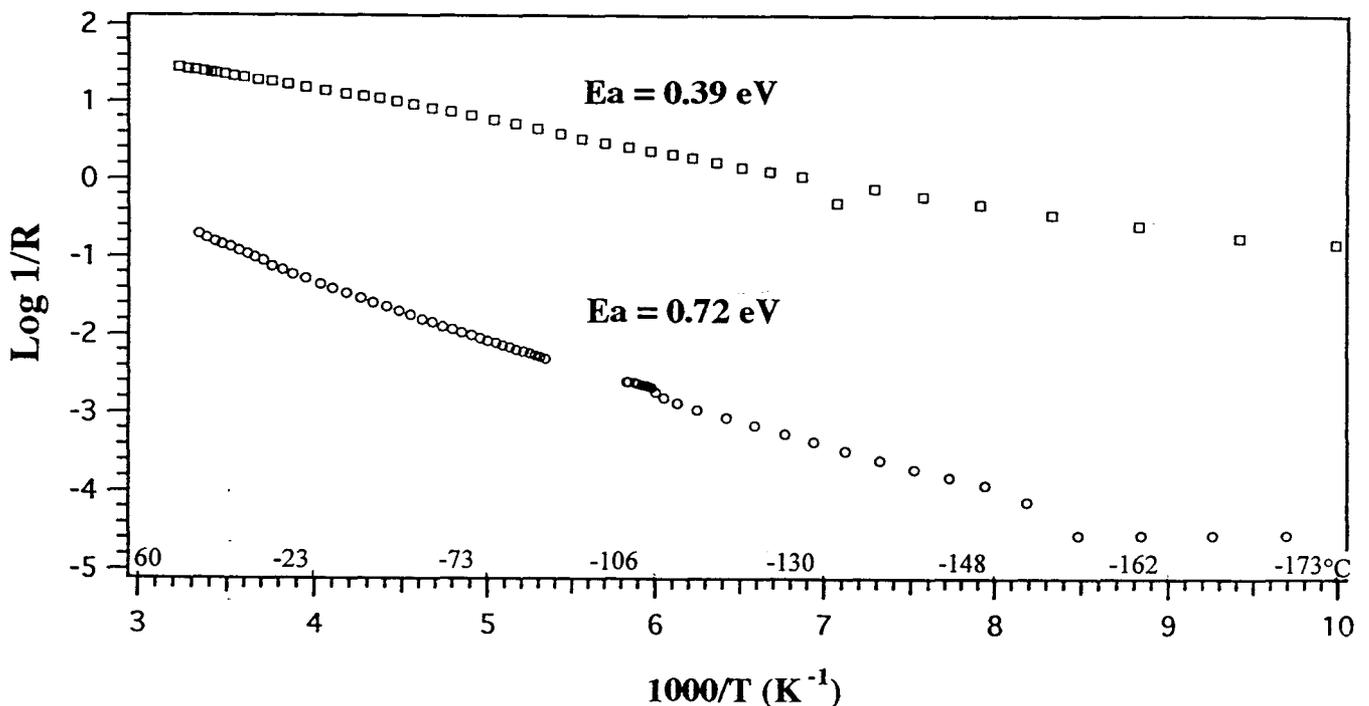


Fig. 28 :  $\text{Log}(1/R) = f(1000/T)$  pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  (□) et  $\text{PbFe}_{1.75}\text{V}_{4.25}\text{O}_{11}$  (○)

Les courbes  $\log(1/R)$  en fonction de  $T$  montrent un comportement de type Arrhénius sur un large domaine de température. L'énergie d'activation est plus faible pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  ( $E_a = 0,39$  eV) que pour  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  ( $E_a = 0,72$  eV). Aux basses températures, les limites de stabilité de la mesure sont atteintes, d'où le palier observé pour  $x = 1,75$ . Le même phénomène a été observé pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  mais aux plus basses températures et n'est pas représenté sur le graphe.

On remarque donc une baisse importante de la mobilité électronique lorsqu'une partie des atomes de vanadium est substituée par le fer. Le potentiel  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  est facilement accessible par des électrons (ou des trous) se déplaçant par saut. Le potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  se trouvant lui, en général, à un niveau inférieur, un recouvrement des bandes des deux éléments est difficilement envisageable. A titre d'exemple, des études récentes sur  $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$  [40] un matériau de cathode pour batteries au lithium, ont permis de situer, dans cette structure, le potentiel  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  à 3,8 V alors que le potentiel  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  se trouve à 2,8 V. En tenant compte de la localisation du fer qui ne participe pas à la conduction, dans les sites M(2), M(3) et M(4) pontant les couches octaédriques entre elles, on peut s'attendre à une diminution de la conductivité parallèlement à la direction  $c$ , justifiant l'augmentation de l'énergie d'activation. La conductivité de  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  serait alors essentiellement bidimensionnelle dans le plan (a,b) par opposition à son caractère tridimensionnel dans  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ . Dans le composé  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ , les distances V-V dans le plan (a,b) sont cohérentes avec sa conductivité métallique à température ambiante. Le comportement électrique est de type semi-conducteur entre 245 et 80 K, domaine de température correspondant à la phase  $\text{P6}_3\text{mc}$  [13]. Il est probablement lié aux séparations V-V existantes dans les phases au plomb.

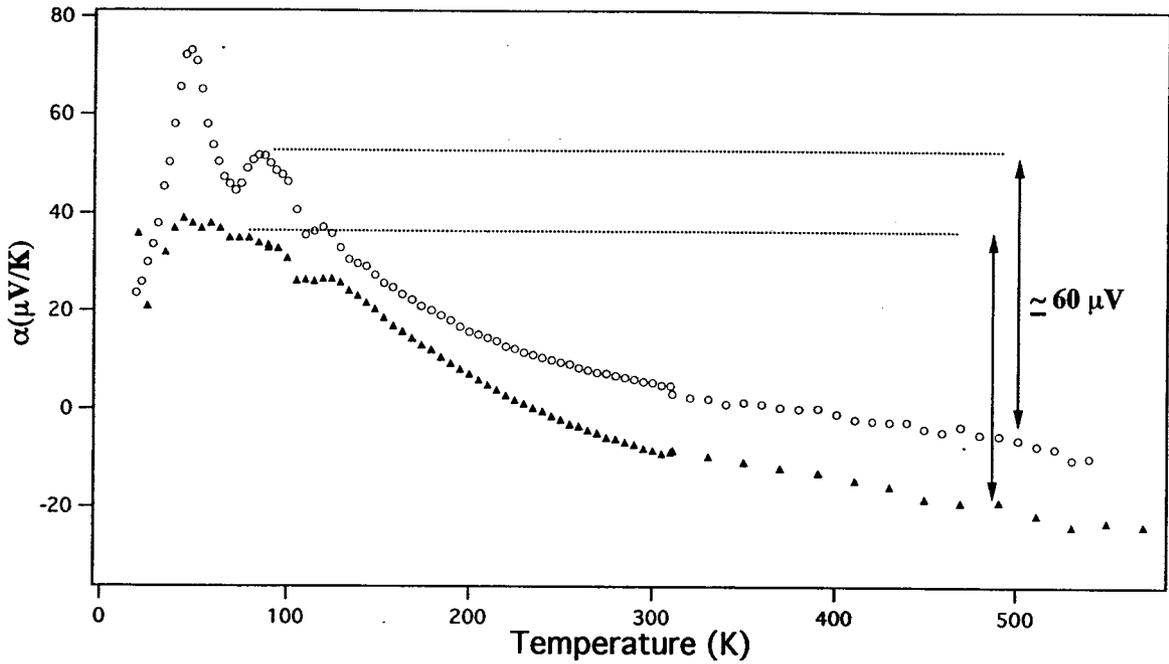
## I – 6.2 Effet Seebeck

### I – 6.2.1 Partie expérimentale

Les mesures d'effet thermoélectrique ont été réalisées avec un nanovoltmètre Keithley 181 avec une différence de température de 4 K générée aux bornes de l'échantillon. Les données ont été collectées de 600 K à 10 K.

### I – 6.2.2 Résultats

La figure 29 montre l'évolution de  $\alpha$  en fonction de  $T$  pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  « quasi pur » et pour le composé correspondant à  $x = 1,75$ .



**Fig. 29 : coefficient Seebeck en fonction de la température pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  (○) et  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  (▲)**

Les deux courbes présentent la même allure générale avec trois pics bien visibles pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  à  $T = 47, 85$  et  $120$  K.  $\alpha$  diminue progressivement au dessus de  $130$  K pour atteindre une pente proche de 0 aux hautes températures. Un comportement de type petits polarons peut être déduit de ce phénomène. Il est mis en évidence par la non variation de  $\alpha$  en fonction de  $T$  aux hautes températures, la concentration de porteurs restant constante. Un modèle standard de bandes amènerait un changement brutal de la valeur de  $\alpha$  en raison du caractère thermiquement activé du nombre de porteurs. Dans le cas d'un petit polaron, la valeur du coefficient Seebeck est donnée par la relation :

$$\alpha = -k/e \ln\beta - k/e \ln[(1-c)/c] - S_{\text{T}}^{\circ}/e$$

où  $k$  est la constante de Boltzman,  $e$  la charge électronique,  $\beta$  le facteur de dégénérescence de spin,  $c$  la concentration de sites conducteurs et  $S_{\text{T}}^{\circ}$  l'entropie vibrationnelle associée aux ions entourant un polaron à un site donné [41]. L'estimation de cette dernière indique qu'elle est assez faible pour être négligée dans la plupart des cas [42,43]. Ainsi,  $\alpha$  est la somme d'un terme « magnétique » et d'un terme « conductivité ». Etant donné la complexité de tels systèmes, il est futile de calculer avec précision la concentration en porteurs en raison des propriétés anisotropiques de conduction qui attribuent un rôle différent à chacun des sites

cristallographiques. Néanmoins, les résultats nous permettent de proposer les conclusions suivantes :

A – La valeur positive de  $\alpha$  au-dessous de 300 K pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et 220 K pour  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  indique une conduction de type p. Ce résultat est en accord avec le taux plus important de  $\text{V}^{3+}$  dans les deux composés,  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+} = 2$  et 1,125 pour  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  respectivement. La conduction se fait, des « trous » présents dans  $\text{V}^{4+}$  vers les sites accepteurs de charges des  $\text{V}^{3+}$ [44].

B – Les trois pics observés à basse température sont reliés aux changements de susceptibilité magnétique du ZFC. Le premier pic apparaissant à 47 K est attribué à la température des « spins gelés ». Le second ( $T \cong 85$  K) correspond à la diminution du ZFC vers le domaine paramagnétique. Le troisième ( $T \cong 120$  K) apparaît à la température de transition vers le domaine paramagnétique. Par conséquent, une étroite corrélation existe entre la frustration des spins et les processus de conduction électronique. En outre, la forme de la courbe au-dessous de  $T_f$  met en évidence une transition semi-conducteur – isolant. Cette transition est due à l'arrêt, au-dessous de  $T_f$ , de l'activité des porteurs de charges. Ceci peut s'expliquer par l'établissement d'un ordre  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$  au sein des couches d'octaèdres. Il n'a pas été possible, par les mesures de conductivité, de mettre en évidence un tel comportement, l'appareil ne pouvant pas mesurer de haute résistance.

C – La dégénérescence de spin est égale à 1 dans un système de spins contraints et égale à 2 dans un système paramagnétique. La perte de 60  $\mu\text{V}/\text{K}$  dans l'évaluation de  $\alpha$  illustre le changement progressif de la valeur de  $\beta$  de 1 à 2. Dans un système de type « spin gelé », il n'est pas possible d'estimer la température précise à laquelle  $\beta = 1$ . Une bonne approximation est de choisir une température entre  $T_f$  et la température de transition vers le domaine paramagnétique. Ainsi, pour les deux composés, la dégénérescence de spin est égal à 2 vers 500 K. Ceci est en accord avec la faible valeur du moment effectif calculée à partir de la loi de Curie-Weiss dans le cas de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$ . Les deux composés montrent un couplage rémanent à courte distance jusqu'à 500 K. Il est important de préciser que le changement de la valeur de  $\alpha$  du positif au négatif n'est pas dû à une transition du type de conduction p à n mais à l'annulation progressive des échanges magnétiques dans le système.

D – Enfin, la valeur plus faible de  $\alpha$  pour  $\text{PbFe}_{1,75}\text{V}_{4,25}\text{O}_{11}$  par rapport à celle de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  est corrélée à la diminution des porteurs de charges dans le composé au fer. En effet, en raison de la non participation des  $\text{Fe}^{3+}$  dans le processus de conduction, la valeur de  $c$  dans

l'expression de  $\alpha$  est inférieure à celle obtenue dans le cas de la phase non substituée, diminuant par conséquent la valeur du coefficient Seebeck.

## I – 7 Conclusion

Les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  possèdent de remarquables propriétés électriques et magnétiques dues à la présence de plomb dans le site cuboctaédrique du bloc R. L'effet de la paire libre  $6s^2$  du plomb réduit la symétrie du groupe spatial  $P6_3/mmc$  à  $P6_3mc$ . Les atomes V(1) des sites octaédriques sont déplacés de la position (6g)  $(1/2,0,0)$  de  $P6_3/mmc$  et forment des trimères dont les distances V – V valent respectivement 2,7 et 3.0 Å. L'étude par diffraction des neutrons sur les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  s'est révélée être un outil complémentaire de la diffraction des rayons X puisqu'elle nous a permis de distinguer le fer du vanadium dans chacun des sites cristallographiques. Les atomes de fer occupent préférentiellement le site bipyramidal et les dimères tandis que les sites octaédriques des couches ne sont, globalement, occupées que par les atomes de vanadium. Les couplages magnétiques existant dans ces couches d'octaèdres engendrent de la frustration des spins et donnent lieu, aux basses températures, à un comportement de type verre de spin. L'étude des propriétés électriques a révélé une semi conduction de type p en accord avec la présence majoritaire des cations  $\text{V}^{3+}$  dans les sites de conduction. Enfin, il existe une forte corrélation entre les propriétés électriques et magnétiques puisque les phases sont, dans le domaine paramagnétique, semi conductrices pour afficher un comportement isolant dans le domaine magnétique.

## I – 8. Le composé $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Ni},\text{V})_{12}\text{O}_{19}$ de type ferrite à blocs $(\text{RS})_2$

Comme nous l'avons largement décrit, l'effet majeur du plomb dans les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  de structure type  $\text{R}_2$  est de réduire la symétrie du groupe spatial centrosymétrique  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  au groupe spatial non centrosymétrique  $\text{P6}_3\text{mc}$ . Cette particularité associée à ce matériau les propriétés particulières que nous avons étudiées. Nous avons eu l'occasion de vérifier l'influence de l'introduction de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  au sein d'une structure de type  $(\text{RS})_2$  et de constater l'amoinissement de la symétrie de l'ensemble de l'édifice bâti sur une séquence d'empilement plus grande que dans le composé  $\text{R}_2$ .

Le monocristal utilisé est l'oxyde de formule générale  $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Ni},\text{V})_{12}\text{O}_{19}$ . Cette section s'éloignant quelque peu des préoccupations du premier chapitre, les principaux résultats seront donnés assez succinctement.

### I – 8.1. Obtention des monocristaux

Lors de tentative d'électrolyse du mélange  $2 \text{PbO} - 1 \text{V}_2\text{O}_5$  à  $800^\circ\text{C}$ , des monocristaux sous la forme de plaquettes hexagonales noires ont été recueillis sur l'anode et dans le bain électrolysé. L'électrolyse a été effectuée sous atmosphère inerte (azote) à l'aide d'électrodes au nickel (cathode) et d'un alliage fer-nickel (anode). Le potentiel imposé entre les électrodes est de  $800\text{mV}$  et le courant a progressivement diminué de  $300 \text{mA}$  à  $100 \text{mA}$ .

En considérant l'état des électrodes en fin de réaction, il est clair qu'elles ont diffusé dans le bain réactionnel pendant l'électrolyse. Une plaquette de section hexagonale d'épaisseur  $40 \mu\text{m}$  et de longueur maximale de  $150 \mu\text{m}$  a été sélectionnée.

Le dosage EDS donne la répartition, en pourcentage de poids atomique, suivante : 4% Pb, 15% Ni, 17% Fe et 64% V. En considérant, d'une part la formule du type  $\text{PbM}_{12}\text{O}_{19}$  caractéristique des composés de structure  $(\text{RS})_2$  isostructuraux ; d'autre part une mauvaise quantification du taux de plomb par rapport aux taux de métaux de transition, on arrive à la répartition  $\text{PbFe}_{2,1}\text{Ni}_{1,9}\text{V}_8\text{O}_{19}$ . Une part non négligeable d'atomes de fer et de nickel a donc été amenée des électrodes au produit de la réaction.

### I – 8.2. Détermination structurale

L'examen des clichés d'oscillations et de Weissenberg conduit à la détermination des paramètres de maille  $a \sim 5,81 \text{ \AA}$  et  $c \sim 22,70 \text{ \AA}$  dans un système hexagonal primitif.

L'extinction des réflexions  $hh(2\bar{h})l$  avec  $l = 2n+1$  permet de limiter les groupes spatiaux possibles à  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{6}2c$  et  $P6_3mc$ . Les intensités des réflexions ont été collectées sur un diffractomètre Nonius CAD-4 ( $\lambda_{MoK\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille ont été affinés à partir des données sur monocristal, ils conduisent aux valeurs  $a = 5,817(1) \text{ \AA}$  et  $c = 22,753(5) \text{ \AA}$ . Les différentes étapes du traitement préliminaire des réflexions ont été réalisées comme dans le cas traité dans la section précédente. Seuls les résultats de l'affinement seront donc décrits par la suite.

En fait, seul le groupe spatial  $P6_3mc$  a permis d'affiner, de manière convenable, la structure cristalline du composé. L'affinement dans les deux autres groupes ne converge pas et stagne à des valeurs des facteurs d'accord  $R \cong 20\%$ .

Les coordonnées atomiques de l'oxyde  $BaFe_{12}O_{19}$  (G.S. :  $P6_3/mmc$ ) [2] ont été adaptées au groupe spatial  $P6_3mc$  et introduites dans le processus d'affinement. Les atomes de fer, de vanadium et de nickel ont été distribués aléatoirement dans les différents sites puisqu'il est très difficile de les différencier en diffraction des rayons X. Les taux d'occupation ont été fixés de manière à justifier la formule déterminée par EDS. De ce fait, les sites tétraédriques des blocs Spinelle sont totalement occupés par les atomes de nickel. Le site bipyramidal du bloc R est, comme dans le cas des composés étudiés précédemment, occupé par des atomes de fer et de vanadium (50%Fe, 50% V); les couches octaédriques des blocs R sont uniquement occupées par les atomes de vanadium. Les autres sites sont associés à un caractère mixte Fe/V. Les positions atomiques sont présentées dans le tableau 17, les distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau 18.

### I – 8.3. Discussion et conclusion

La structure des composés  $(RS)_2$  déjà évoquée dans l'introduction du chapitre est constituée de l'empilement de blocs R et S (spinelle) suivant l'axe c de la maille hexagonale (Fig.30). Il est important de remarquer que les résultats obtenus dans notre cas sont à l'encontre de la structure cristalline de  $PbFe_{12}O_{19}$  (magnétoplombite) [3] affinée dans le groupe spatial  $P6_3/mmc$ . Dans ce cas, l'effet du doublet  $6s^2$  était de répartir le plomb sur six sites cristallographiques proches d'un axe 6. Cette solution a été testée lors de notre affinement mais n'a pas conduit à des résultats corrects.

atome	site	occ.	x	y	z	Beq(Å) <sup>2</sup>
<i>bloc R</i>						
Pb	2b	1	2/3	1/3	0.261(2)	4.09(9)
V(1)	6c	1	0.166(1)	0.331 (2)	-0.102(2)	0.21(13)
V(2)	6c	1	0.172(1)	0.344(2)	0.613(2)	0.57(16)
M(1) Fe/V	2b	.25/.75	1/3	2/3	0.197 (2)	0.33
M(2) Fe/V	2b	.75/.25	1/3	2/3	0.315(2)	0.40
M(3) Fe/V	2a	.50/.50	0	0	0.247 (2)	0.64(13)
<i>bloc S</i>						
M(4) Fe/V	2a	.50/.50	0	0	0.004 (2)	1.24(12)
Ni(1)	2b	1	1/3	2/3	0.029(2)	1.52(17)
Ni(2)	2b	1	1/3	2/3	0.474 (2)	0.36
O(1)	6c	1	0.505 (4)	1.010 (7)	0.149 (2)	0.78(38)
O(2)	6c	1	0.504 (4)	1.008 (7)	0.349(2)	0.45
O(3)	6c	1	0.153 (3)	0.307(7)	0.054(2)	0.38
O(4)	6c	1	0.151 (4)	0.303(7)	0.447 (2)	0.35
O(5)	6c	1	0.180(2)	0.359 (3)	1/4	0.31
O(6)	2a	1	0	0	0.169(3)	0.40
O(7)	2a	1	0	0	0.356(2)	0.12
O(8)	2b	1	2/3	1/3	0.068 (2)	0.43
O(9)	2b	1	2/3	1/3	0.453 (2)	0.42

Tableau 17 : positions atomiques dans le composé Pb(Fe,Ni,V)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

---

**BLOC R****Environnement du plomb**

3 Pb - O(1)	3.02(5)
3 Pb - O(2)	2.59(4)
6 Pb - O(5)	2.92(1)
< Pb - O >	2.86

**Environnement de M(4) site bipyramidal**

3 M(4) - O(5)	1.811(1)
M(4) - O(6)	1.79(8)
M(4) - O(7)	2.46(6)
< M(4) - O >	1.94

**V(1) octaédrique**

2 V(1) - O(2)	2.01(4)
2 V(1) - O(4)	1.95(4)
V(1) - O(7)	1.93(3)
V(1) - O(9)	2.10(4)
< V(1) - O >	1.99

**V(2) octaédrique**

2 V(2) - O(1)	1.83(3)
2 V(2) - O(3)	2.13(4)
V(2) - O(6)	2.15(4)
V(2) - O(8)	1.92(4)
< V(2) - O >	2.00

**M(1) octaédrique**

3 M(1) - O(1)	2.05(3)
3 M(1) - O(5)	1.96(3)
< M(1) - O >	2.01

**M(2) octaédrique**

3 M(2) - O(2)	1.89(2)
3 M(2) - O(5)	2.14(3)
< M(2) - O >	2.02

**BLOC S****M(4) octaédrique**

3 M(4) - O(3)	1.91(4)
3 M(4) - O(4)	2.01(4)
< M(4) - O >	1.96

**Ni(1) tétraédrique**

3 Ni(1) - O(3)	1.90(2)
1 Ni(1) - O(9)	1.73(7)
< Ni(1) - O >	1.86

**Ni(2) tétraédrique**

3 Ni(2) - O(1)	2.05(3)
Ni(2) - O(8)	2.14(7)
< Ni(2) - O >	2.07

---

**Tableau 18 : distances interatomiques (Å) dans le composé Pb(Fe,Ni,V)<sub>12</sub>O<sub>19</sub>**

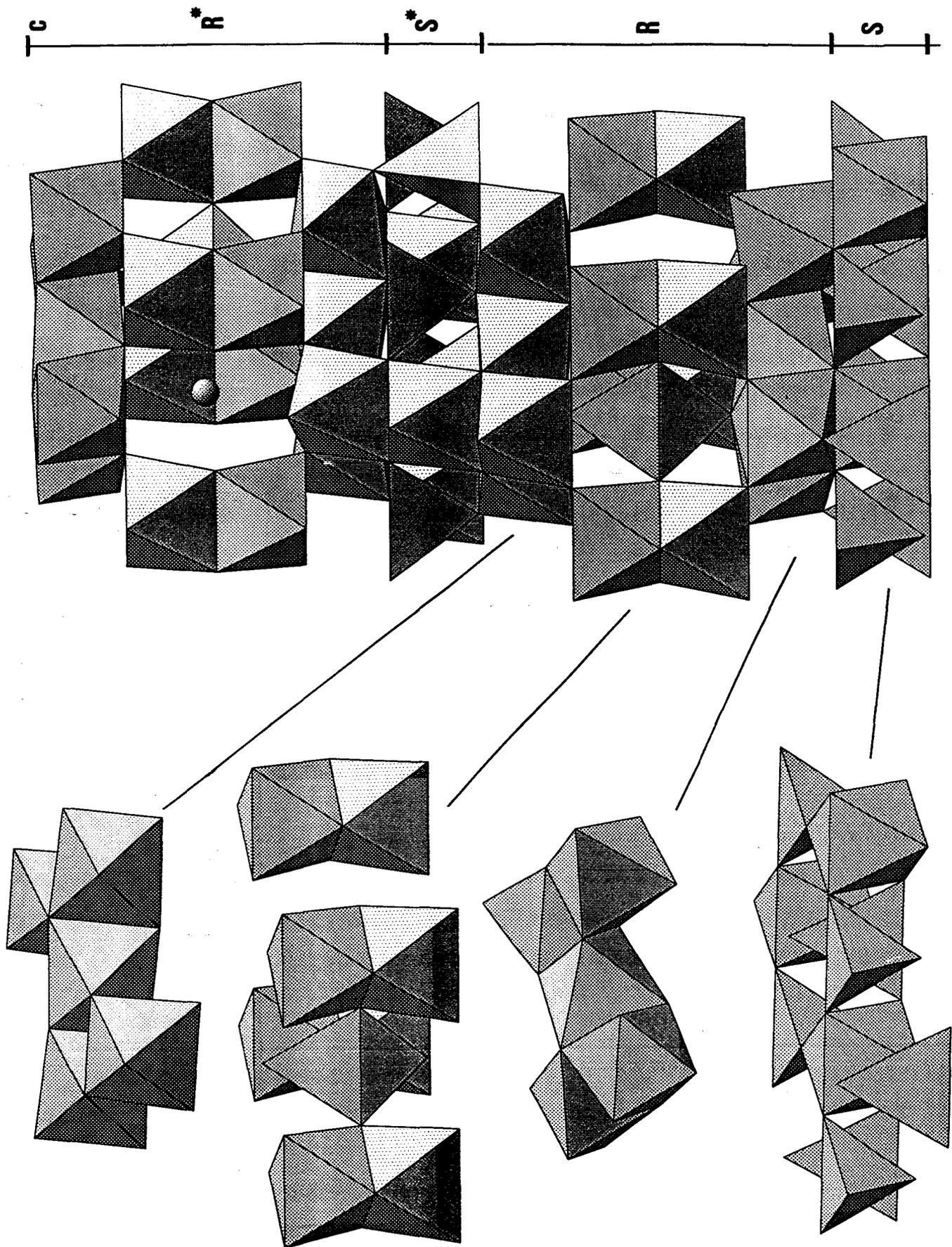


Fig. 30 : assemblage tridimensionnel des polyèdres dans le composé  $\text{Pb}(\text{Fe,Ni,V})_{12}\text{O}_{19}$ .

D'après nos résultats, l'atome de plomb est apte à déstabiliser la symétrie de l'empilement RSR\*S\* de hauteur 22,7 Å bien qu'il ne soit présent que dans les blocs R et R\*. Les effets de cette réduction de symétrie sont évidemment décelés suite à l'examen des distances interatomiques présentées dans le tableau 18.

#### *Bloc R*

Comme pour le composé  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et les phases partiellement substituées au fer, le plomb est délocalisé 0,24 Å au dessus du pseudo miroir formé par les atomes d'oxygène O(5) ( $z = 0.25$ ). Parallèlement et pour préserver l'équilibre de l'édifice, l'atome occupant le site bipyramidal est déplacé de 0,059 Å en dessous de ce pseudo miroir. Ces valeurs sont relativement faibles par rapport à celles obtenues dans le cas de  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  (0,35 Å et 0,17 Å respectivement). Les couches octaédriques du bloc R dans les phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$  responsables des propriétés magnétiques surprenantes sont indépendantes dans le bloc R du composé  $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Ni},\text{V})_{12}\text{O}_{19}$ . On observe également une trimérisation des atomes de vanadium avec des distances V-V alternativement courtes (V(1)-V(1) : 2,89 (2) et V(2)-V(2) : 2,82(2)Å) et longues (V(1)-V(1) : 2,93(2) et V(2)-V(2) : 3,00(2) Å) très peu contrastées.

#### *Bloc S*

Le bloc S est composé d'octaèdres  $\text{M}(4)\text{O}_6$ . Chacun d'eux est relié par les sommets à deux tétraèdres  $\text{Ni}(1)\text{O}_4$  et deux tétraèdres  $\text{Ni}(2)\text{O}_4$ . Malgré sa position relativement éloignée de l'atome de plomb, le bloc S en subit indirectement quelques effets. En fait, l'examen des distances Ni(1)-O(4) et Ni(2)-O(4) indique l'existence d'un déplacement de l'atome Ni(1) vers le sommet O(9) et de l'atome Ni(2) vers la base O(4)<sub>3</sub>. Il faut préciser que dans  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , les quatre distances Fe-O sont égales à 1,89 Å. L'octaèdre  $\text{M}(4)\text{O}_6$  est également déformé puisque l'on observe deux distances M-O différentes (3 M(4)-O(3) : 1,91 (4) Å et 3 M(4)-O(4) : 2,01(4) Å).

En conclusion, cette étude sommaire a permis de montrer que l'effet du doublet non liant  $6s^2$  du cation  $\text{Pb}^{2+}$ , déjà mis en évidence dans les structures de type  $\text{R}_2$ , peut s'étendre aux structures  $(\text{RS})_2$  malgré un plus grand paramètre d'empilement. Une certaine dissymétrie est observée dans les briques élémentaires du bloc S bien que l'atome de plomb ne soit pas présent dans ce bloc. En ce qui concerne les blocs R, on retrouve les mêmes caractéristiques observées dans le composé  $\text{PbV}_6\text{O}_{11}$  et les phases qui lui sont substituées, toutefois atténuées. Le fait que  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  soit associé au groupe spatial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  reste inexplicé par rapport à notre étude, dans le groupe spatial  $\text{P6}_3\text{mc}$ , sur  $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Ni},\text{V})_{12}\text{O}_{19}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] O. MENTRE, F. ABRAHAM, *J. Solid State Chem.* **125**, 91 (1996)
- [2] X. OBRADORS, A. COLLOMB, M. PERNET, D. SAMARAS, J.C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **56**, 171 (1985)
- [3] P.B. MOORE, P.K. SEN GUPTA, Y. LE PAGE, *Am. Miner.* **74**, 1186 (1989)
- [4] F. HABEREY and M. VELICESCU, *Acta Cryst.* **B30**, 127 (1974)
- [5] M.C. CADEE and D.J. W. IJDO, *J. Solid State Chem.* **52**, 302 (1984)
- [6] P.B. BRAUN, *Philips Res. Rep.*, **12**, 491 (1957)
- [7] J. SMIT and H.P.J. WIJN, « *Ferrites* », Eindhoven (1959)
- [8] W.D. TOWNES, J.H. FANG and A.J. PERROTA, *Z. Kristallogr.* **125**, 437 (1967)
- [9] V.L. MORRUZI and M.W. SHAFER, *J. American Ceram. Soc.* **43**, 367 (1960)
- [10] M.E. DE ROY, J.P. BESSE, R. CHEVALIER, M. GASPERIN, *J. Solid State Chem.* **67**, 185 (1987)
- [11] Y. KANKE, K. IZUMI, Y. MORII, S. FUNAHASHI, K. KATO, *J. Solid State Chem.* **104**, 319 (1993)
- [12] Y. KANKE, F. IZUMI, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, K. KATO, T. KAMIYAMA, H. ASANO, *J. Solid State Chem.* **92**, 261 (1991)
- [13] Y. KANKE, , K. KATO, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, M. ISOBE, *Acta Cryst.* **C48**, 1376 (1992)
- [14] O. MENTRE, A.C. DHAUSSY, F. ABRAHAM, H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **130**, 223 (1997)
- [15] LAZYPULVERIX, *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977)
- [16] J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965)
- [17] X. OBRADORS, A. COLLOMB, J. PANNETIER, A. ISALGUE, J. TEJADA, J.C. JOUBERT, *Mat. Res. Bull.* **18**, 1543 (1983)
- [18] R.D. SHANNON, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976)
- [19] D. BROWN and R.D. SHANNON, *Acta Cryst.* **A29**, 266 (1973)
- [20] I.D. BROWN and D. ALTERMATT, *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985)
- [21] J. TEILLET and F. VARRET , unpublished MOSFIT program.

- [22] L. PERMER, Y.LALIGANT, G.FEREY and Y. CALAGE, *J. Solid State Chem.* **107**, 539 (1993)
- [23] N.M. GREENWOOD and T.C. GIBB. "*Mössbauer Spectroscopy*", p 259 , Chapman and Hall, London , 1971
- [24] N. NGUYEN, Y. CALAGE, F.VARRET, G.FEREY, V. CAIGNAERT, M.HERVIEU and B.RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **53**, 398 (1984)
- [25] C. GLEITZER and L. B. GOODENOUGH, in « *Structure and Bonding* », Springer Verlag Berlin Heidelberg **61**, (1985)
- [26] E. KNELLER, M. VELICESCU, F. HABEREY, *J. Magn. Mater.* **7**, 49 (1978)
- [27] Y. UCHIDA, Y. KANKE, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, K. KATO, *J. Phys. Soc. Japan* **60**, 2530 (1991)
- [28] Y. UCHIDA, Y. KANKE, Y. ONODA, *proceeding of the 6<sup>th</sup> international conf. On ferrites*, Tokyo (1992)
- [29] K. MOORJANI, J.M.D. COEY, *Magnetic glasses*, ed. Elsevier – New York (1984)
- [30] X. OBRADORS, A. LABARTA, A.ISALGUE, J. TEJADA, J. RODRIGUEZ and M. PERNET, *Solid State Comm.* **65**, 189 (1988)
- [31] C. BROHOLM, G. AEPPLI, G.P. ESPINOSA and A.S. COOPER, *Phys. Rev. Lett* **64**, 2070 (1990)
- [32] X. OBRADORS, A. ISALGUE, A. COLLOMB, A. LABARTA, M. PERNET, J.A. PERDA, J. TEJADA and J.C. JOUBERT, *J. Phys. Colloq.* **C46**, 339 (1985)
- [33] X. BATTLE, A. LABARTA, B. MARTINEZ, X. OBRADORS, V. CABANAS, M. VALLET-REGI, *J. Appl. Phys.* **70**, 6172 (1991)
- [34] G.M. IRWIN, E.R. SANFORD, *Phys. Rev.* **B 44**, 4423 (1991)
- [35] B. MARTINEZ, F. SADIUMENGE, S. GALI, X. OBRADORS and R. RODRIQUEZ-CLEMENTE, *Solid State Commun.* **83**, 649 (1992)
- [36] J.B. GOODENOUGH, « *Magnetism and Chemical Bond* » Interscience, New York – London (1963)
- [37] A. MANTHIRAM and J.B. GOODENOUGH, *Can. J. Phys.* **65**, 1309 (1987)
- [38] J.B. GOODENOUGH, A. MANTHIRAM, *Phys. Rev.* **B 43**, 10170, (1990).
- [39] J. LAPLUME, *L'Onde Electrique* **335**, 113 (1955)
- [40] K.S. NANJUNDASWAMMY, A.K. PAHDI, J.B. GOODENOUGH, S. OKADA, H. OKADA, H. OHTSUKA, H. ARAI, J. YAMAKI, *Solid State Ionics*, accepted for publication

- [41] H.L. TULLER and A.S. NOWICK, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 859 (1977)
- [42] I.G.AUSTIN, N.F. MOTT, *Adv. Phys.* **18**, 41 (1969)
- [43] J.B. GOODENOUGH, *Mater. Res. Bull.* **5**, 621 (1970)
- [44] P.A. COX, « *Transition Metal Oxydes* », p.166 Clarendon Press, Oxford 1995

# **DEUXIEME CHAPITRE**

## **LES OXYDES A VALENCE**

**MIXTE  $M_2V_3O_9$**

**( $M = Ba, Sr, Pb$ )**

## II – 1. Introduction

Dans les oxydes le vanadium peut adopter différents degrés d'oxydation et des coordinences très variées. Cette possibilité explique l'intérêt porté aux oxydes à valence mixte du vanadium qui présentent différents comportements structuraux, électriques et/ou magnétiques. En tout premier lieu, les bronzes de formulation  $M_xV_2O_5$  ( $M = Li, Na, Pb...$ ) [1-2-3-4-5-6] ont été particulièrement étudiés; ils cristallisent sous des formes différentes selon la nature chimique du cation M et la valeur d'insertion x. Ces études ont conduit à la caractérisation systématique de nombreux nouveaux oxydes à base de vanadium. Par ailleurs, nous avons vu dans le premier chapitre que l'utilisation d'un cation possédant un doublet  $6s^2$  non liant ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$ ) confère au matériau des propriétés magnétiques et des particularités structurales étonnantes.

Il nous a donc semblé judicieux d'essayer de préparer d'autres nouveaux oxydes de plomb et de vanadium présentant des degrés d'oxydation multiples afin d'en étudier les propriétés structurales et physiques. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés à des méthodes de synthèses plus originales par rapport à la réaction classique solide – solide. Des cristaux d'une nouvelle phase de stœchiométrie  $Pb_2V_3O_9$  ont été préparés par réduction électrochimique de  $PbV_2O_6$  fondu. Nos études ont révélé que  $Pb_2V_3O_9$  est de même type structural que le composé  $Sr_2V_3O_9$ , le remplacement de Sr par Pb s'accompagne toutefois d'une déformation. Ce dernier composé a été mis en évidence précédemment par Bouloux *et al.* en 1974, lors de l'étude des diagrammes  $MO - V_2O_5 - VO_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) [7]. Les structures des composés  $M_2V_3O_9$  ( $M = Sr, Ba$ ) n'ayant pas été déterminées, nous avons entrepris de les préparer afin de déterminer leurs structures cristallines et d'étudier leurs propriétés physiques. Des monocristaux correspondant aux formules  $Ba_2V_3O_9$  et  $Sr_2V_3O_9$  ont été préparés et isolés. A partir de la structure de  $Sr_2V_3O_9$  nous avons pu affiner celle de  $Pb_2V_3O_9$  plus complexe par la méthode de Rietveld. Ce chapitre présente donc la détermination structurale et la caractérisation des composés  $M_2V_3O_9$  ( $M = Ba, Sr, Pb$ ). Nous verrons, qu'en dépit de leur isoformulation, ils présentent des structures cristallines et des propriétés magnétiques différentes. Néanmoins, tous peuvent s'écrire sous la forme de vanadate de vanadyl et de baryum / strontium / plomb :  $M_2(VO)(VO_4)_2$  ( $M = Ba, Sr, Pb$ ).

L'accent sera également mis sur l'effet de l'introduction du plomb dans la solution solide  $Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9$ .

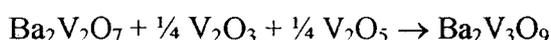
Il faut préciser que la détermination structurale de  $Ba_2V_3O_9$  a été simultanément réalisée par J. Feldmann et Hk. Muller-Buschbaum [8] dans le groupe spatial  $P2_1$  ; nous reviendrons lors de la discussion de la structure sur les différences entre les deux études.

## II – 2. Le composé $Ba_2V_3O_9$ [46]

### II – 2.1. Partie expérimentale

#### II – 2.1.1. Synthèses

La synthèse de la phase  $Ba_2V_3O_9$  a été réalisée par réaction solide - solide à partir du divanadate de baryum, d'oxyde de vanadium III et d'oxyde de vanadium V selon la réaction :



Le mélange, intimement broyé, est introduit à l'intérieur d'un tube en or placé en tube de silice scellé sous vide d'air et porté à  $900^\circ C$  pendant 48 heures. Un broyage intermédiaire du mélange a été nécessaire pour l'obtention de la phase pure sous forme pulvérulente.

Le divanadate de baryum est préalablement préparé à partir de carbonate de baryum et de  $V_2O_5$  broyés et chauffés à  $750^\circ C$  pendant 5 jours suivant :



Dans le but d'obtenir des monocristaux de  $Ba_2V_3O_9$ , la préparation obtenue précédemment est chauffée à  $1010^\circ C$  pendant 48 heures puis refroidie lentement ( $4^\circ C/h$ ) jusqu'à  $850^\circ C$ . L'examen visuel du produit de la réaction révèle effectivement la présence de monocristaux. L'un d'eux a été choisi et isolé pour la suite de ce travail. Il se présente sous la forme d'une plaquette rectangulaire orange de dimensions  $400 \times 20 \times 30 \mu m$ .

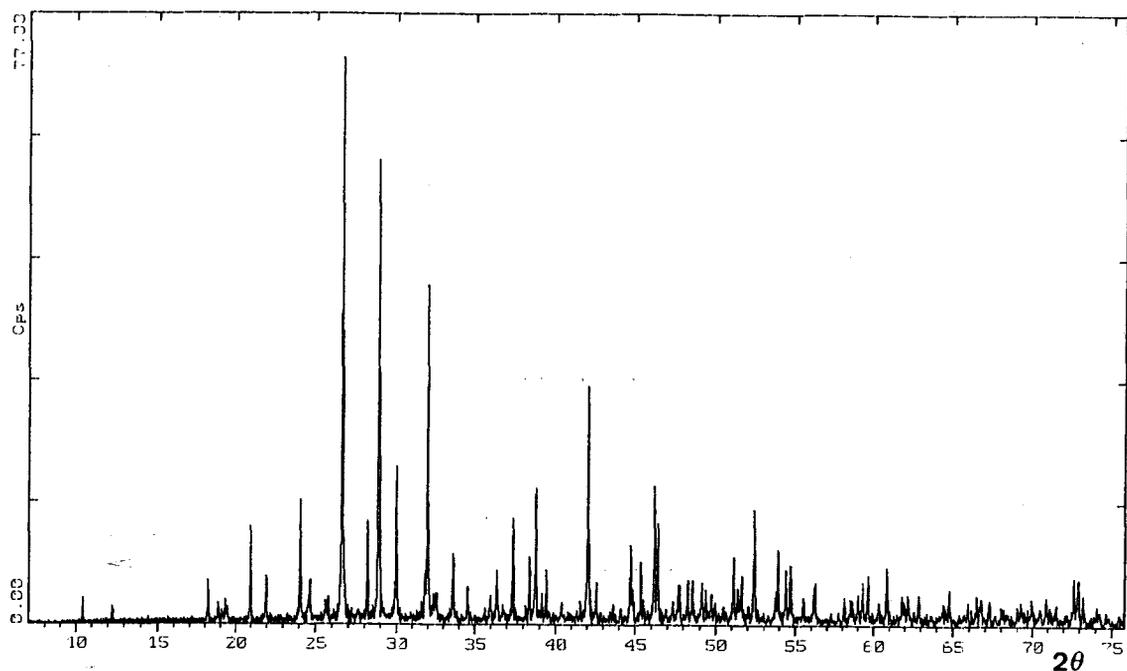
#### II – 2.1.2. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre

Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés à partir du diffractogramme de poudre des rayons X (Fig.1) réalisés sur le diffractomètre Siemens D5000, les valeurs obtenues :  $a = 9,302(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,969(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,118(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,96^\circ(1)$ , ( $F_{20} = 115.7(.005,36)$ ) sont proches des paramètres annoncés lors de l'exploitation du diagramme  $BaO - V_2O_5 - VO_2$  par Bouloux *et al.* [7]. Les réflexions ont été déconvoluées à l'aide du programme PROFILFITTING de SOCABIM ; les intensités expérimentales sont comparées aux intensités calculées à l'aide du programme LAZYPULVERIX [9] en utilisant

les résultats de l'étude structurale sur monocristal présentée dans les paragraphes suivants. Des différences importantes entre les intensités observées et intensités calculées sur poudre traduisent les effets d'orientations préférentielles. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

<b>hkl</b>	<b>2θobs.</b>	<b>2θcalc.</b>	<b>Iobs./Io</b>	<b>Icalc./Io</b>
1 0 0	10,44	10,42	4,2	4,5
1 0 $\bar{1}$	12,25	12,25	5,3	3,5
1 1 0	18,16	18,17	6,6	13,0
1 0 1	18,81	18,81	4,1	5,4
0 1 1	19,09	19,09	1,7	3,5
1 1 $\bar{1}$	19,29	19,29	4,3	7,4
2 0 0	20,91	20,91	20,6	5,6
1 0 $\bar{2}$	21,91	21,91	9,1	7,5
1 1 1	24,05	24,04	23,8	28,2
2 1 0	25,74	25,73	3,8	4,9
1 1 $\bar{2}$	26,57	26,56	100	100
2 0 1	28,12	28,12	16,6	10,8
3 0 $\bar{1}$	28,79	28,80	88,3	45,0
0 2 0	29,93	29,94	29,1	35,7
2 1 1	31,93	31,93	63,6	58,0
1 2 $\bar{1}$	32,45	32,45	4,7	5,5
3 1 $\bar{1}$	32,55	32,55	3,8	4,5
1 1 2	33,56	33,57	12,2	12,4
$\bar{3}$ 1 2	34,49	34,50	6,4	5,6
0 0 3	36,32	36,32	9,0	9,1
$\bar{3}$ 0 3	37,31	37,30	18,3	6,9
3 0 1	38,33	38,32	10,7	4,7
0 2 2	38,72	38,71	24,2	21,9
$\bar{3}$ 2 1	42,00	42,01	42,9	30,7
$\bar{2}$ 0 4	44,66	44,66	13,2	8,4
$\bar{4}$ 1 3	46,14	46,13	22,8	17,0
$\bar{1}$ 1 4	48,24	48,23	7,0	4,6
$\bar{3}$ 2 3	48,54	48,53	7,3	6,0
$\bar{1}$ 3 2	51,11	51,11	12,7	12,6
4 1 1	51,62	51,62	7,8	5,9
1 2 3	52,40	52,40	19,6	13,0
5 0 0	53,91	53,91	15,6	2,9
2 3 1	54,40	54,40	8,2	11,1

**Tableau 1 : diagramme de poudre calculé et observé pour Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).**



**Fig. 1 : diagramme des rayons X sur poudre du composé  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$**

## **II – 2.2. Détermination de la structure**

La structure de  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal et confirmée par l'étude par diffraction des neutrons sur poudre.

### ***II – 2.2.1. Diffraction X sur monocristal***

Une étude préliminaire par les méthodes du cristal oscillant et de Weissenberg confirme la symétrie de Laüe  $2/m$ . L'absence systématique des réflexions  $0k0$  avec  $k = 2n+1$  est en accord avec les groupes spatiaux  $P2_1$  (n°4) et  $P2_1/m$  (n°11).

Des mesures de densité ont été effectuées sur un échantillon pulvérulent pur à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 et ont permis de déterminer la valeur du nombre  $Z$  égal à 2 unités formulaires par maille ( $\rho_{\text{mes}} = 4,65(3)$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 4,61 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Les intensités diffractées ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1100. Les conditions de mesure sont rassemblées dans le tableau 2. L'exploration

d'une demi-sphère réciproque limitée par  $\theta \leq 35^\circ$  a permis la collecte de 2955 intensités répondant au critère  $I \geq 3\sigma(I)$ . Ces intensités ont été corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation ainsi que des phénomènes d'absorption selon la méthode de De Meulenaer et Tompa [10]. L'affinement de la structure a été menée à terme dans le groupe spatial  $P2_1/m$ , la méthode de l'atome lourd a été utilisée.

Les coordonnées des atomes de baryum ont été déduites du calcul de la fonction de Patterson. Deux atomes de baryum ont ainsi pu être localisés dans les sites (2e)  $(x, 1/4, z)$ . L'affinement du facteur d'échelle et du facteur d'agitation thermique isotrope des atomes de baryum conduit aux facteurs d'accord  $R = 0,338$  et  $R_w = 0,377$ . Une synthèse de Fourier différence a permis la localisation des atomes de vanadium dans deux sites (2e) et un site (2c)  $(0, 0, 1/2)$ . Après affinement des coordonnées correspondantes, une synthèse de Fourier différence permet de localiser un ensemble de 18 atomes d'oxygène dans 2 sites (4f)  $(x, y, z)$  et 5 sites (2e)  $(x, 1/4, z)$ . Leur introduction dans le processus d'affinement conduit aux facteurs d'accord  $R = 0,076$  et  $R_w = 0,089$ .

La présence de maxima de densité électronique autour de la position  $(0, 0, 1/2)$  (site (2c)) occupé par l'atome V(3) révélés dans la synthèse de Fourier différence suivante nous a incité à privilégier une position générale (4f)  $(x, y, z)$  au site central (2c). Le vanadium est ainsi distribué statistiquement sur 2 positions autour de la position  $(0, 0, 1/2)$ , permettant une nette amélioration des facteurs d'accord jusqu'aux valeurs  $R = 0,055$  et  $R_w = 0,062$ . Tous les atomes sont alors affectés d'une agitation thermique anisotrope. Dans les derniers cycles d'affinement, l'introduction d'un schéma de pondération ainsi que l'affinement du coefficient d'extinction secondaire conduit aux valeurs finales  $R = 0,025$  et  $R_w = 0,028$ .

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope en fin d'affinement sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4. Les distances et les angles à l'intérieur des polyèdres de coordination sont reportés dans le tableau 5. La stœchiométrie des monocristaux déduite de l'étude structurale est en accord avec celle attendue,  $Ba_2V_3O_9$ .

**Tableau 2 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>**

**Données cristallographiques**

symétrie	Monoclinique
groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /m
paramètres de maille (Å)	a = 9.302(1), b = 5.969(1), c = 8.118(1), β = 113.96 (1)°
Volume (Å <sup>3</sup> )	411.9
Masse volumique (calc., g.cm <sup>-3</sup> )	4.61
Masse volumique (mes., g.cm <sup>-3</sup> )	4.65(3)
Z	2

**Collecte des intensités**

diffractomètre	Philips PW 1100
λ (MoKα (monochromateur au graphite))	0.7107 Å
mode de balayage	ω-2θ
largeur de balayage (θ/°)	1.2
domaine angulaire (°)	2-35
réflexions de référence	102, 212, 211
espace réciproque exploré	-15 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 13
nombre de réflexions mesurées	3817
nombre de réflexions I > 3σ(I)	2955
nombre de réflexions indépendantes	1562
μ(cm <sup>-1</sup> ) (pour λ Kα=0.7107 Å)	132
faces délimitant le cristal et distances par rapport à l'origine (mm)	1 0 0 } 0.01 $\bar{1}$ 0 0 } 0 1 0 } 0.2 0 $\bar{1}$ 0 } 0 0 1 } 0.015 0 0 $\bar{1}$ }
facteur de transmission min. et max.	0.61 - 0.79
facteur de regroupement (Rint)	0.018

**affinement**

nombre de paramètres affinés	83
$R = \Sigma [  F_o  -  F_c  ] / \Sigma F_o$	0.025
$R_w = [ \Sigma w (  F_o  -  F_c  )^2 / \Sigma w F_o^2 ]^{1/2}$	0.028
avec w = 1/σ(Fo)	

Atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq(Å <sup>2</sup> )*
Ba(1)	2e	1	0.58821(3)	1/4	0.19377(4)	0.72(1)
Ba(2)	2e	1	0.76547(3)	1/4	0.78224(4)	1.22(1)
V(1)	2e	1	0.32357(8)	1/4	0.52905(10)	0.57(1)
V(2)	2e	1	0.18540(9)	1/4	-0.07637(10)	0.62(1)
V(3)	4f	0.5	0.98928(16)	0.03453(18)	0.47520(16)	0.53(3)
O(1)	4f	1	0.3047(3)	0.0236(4)	-0.0083(3)	1.06(6)
O(2)	4f	1	0.2088(3)	0.0050(4)	0.4918(3)	0.88(5)
O(3)	2e	1	0.4228(6)	1/4	0.3991(6)	2.10(12)
O(4)	2e	1	0.0681(5)	1/4	0.0310(6)	2.23(12)
O(5)	2e	1	0.4537(4)	1/4	0.7435(5)	1.28(8)
O(6)	2e	1	0.9283(4)	1/4	0.3286(5)	0.85(7)
O(7)	2e	1	0.0618(4)	1/4	-0.3210(4)	0.76(7)

\* Beq est défini par  $Beq = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

**Tableau 3 : positions atomiques et facteurs de température isotropes de Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Ba(1)	0.0081(1)	0.0099(1)	0.0096(1)	0	0.0037(1)	0
Ba(2)	0.0153(1)	0.0209(1)	0.0139(1)	0	0.0098(1)	0
V(1)	0.0070(3)	0.0060(3)	0.0097(3)	0	0.0043(3)	0
V(2)	0.0074(3)	0.0087(3)	0.0064(3)	0	0.0018(2)	0
V(3)	0.0064(5)	0.0054(6)	0.0078(6)	-0.0013(4)	0.0021(5)	-0.0011(4)
O(1)	0.0167(11)	0.0088(9)	0.0117(10)	0.0019(8)	0.0026(10)	0.0017(8)
O(2)	0.0074(9)	0.0081(9)	0.0180(11)	-0.0009(7)	0.0051(9)	-0.0010(8)
O(3)	0.0348(25)	0.0276(21)	0.0311(24)	0	0.0278(22)	0
O(4)	0.0171(19)	0.0566(30)	0.0154(18)	0	0.0110(16)	0
O(5)	0.0102(15)	0.0166(16)	0.0155(16)	0	-0.0014(13)	0
O(6)	0.0090(14)	0.0125(14)	0.0107(14)	0	0.0036(12)	0
O7	0.0116(14)	0.0076(12)	0.0077(13)	0	0.0016(11)	0

$U = \exp(-2\pi^2 [\sum_i \sum_j h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij}])$ .

**Tableau 4 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope de Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>**

**Environnement de Ba(1)**

Ba(1) – O(1)	2.821(2)
Ba(1) – O(1) <sup>ii</sup>	2.821(2)
Ba(1) – O(1) <sup>iii</sup>	2.673(3)
Ba(1) – O(1) <sup>iv</sup>	2.673(3)
Ba(1) – O(2) <sup>iii</sup>	2.913(2)
Ba(1) – O(2) <sup>iv</sup>	2.913(2)
Ba(1) – O(3)	2.689(6)
Ba(1) – O(5) <sup>iii</sup>	3.079(1)
Ba(1) – O(5) <sup>iii</sup>	3.079(1)
Ba(1) – O(6)	2.897(4)

<Ba - O> 2.86

**V(1) tétraédrique**

V(1) – O(2)	1.763(3)
V(1) – O(2) <sup>ii</sup>	1.763(3)
V(1) – O(3)	1.660(6)
V(1) – O(5)	1.669(3)
<V(1) - O>	1.71

O(2) - V(1) - O(2) <sup>ii</sup>	112.1(3)
O(2) - V(1) - O(3)	110.2(5)
O(2) - V(1) - O(5)	108.1(3)
O(3) - V(1) - O(5)	107.9(5)

Moyenne 109.4

**Environnement de Ba(2)**

Ba(2) – O(1) <sup>iii</sup>	2.726(3)
Ba(2) – O(1) <sup>iv</sup>	2.726(3)
Ba(2) – O(2) <sup>iii</sup>	2.785(3)
Ba(2) – O(2) <sup>iv</sup>	2.785(3)
Ba(2) – O(4)	2.718(4)
Ba(2) – O(5)	2.787(4)
Ba(2) – O(7)	3.190(4)

<Ba - O> 2.82

**V(2) tétraédrique**

V(2) – O(1)	1.693(2)
V(2) – O(1) <sup>ii</sup>	1.693(2)
V(2) – O(4)	1.650(6)
V(2) – O(7)	1.847(3)
<V(2) - O>	1.72

O(1) - V(2) - O(1) <sup>ii</sup>	105.9(3)
O(1) - V(2) - O(4)	108.3(4)
O(1) - V(2) - O(7)	113.0(3)
O(4) - V(2) - O(7)	108.2(4)

Moyenne 109.4

**V(3) octaédrique**

V(3) – O(2)	1.999(3)
V(3) – O(2) <sup>iii</sup>	1.981(3)
V(3) – O(6)	1.686(3)
V(3) – O(6) <sup>iii</sup>	2.240(3)
V(3) – O(7)	1.985(3)
V(3) – O(7) <sup>iii</sup>	2.048(2)
<V(3) - O>	1.99

O(2) - V(3) - O(6)	99.0(2)
O(2) - V(3) - O(6) <sup>iii</sup>	88.79(2)
O(2) - V(3) - O(7)	90.5(2)
O(2) - V(3) - O(7) <sup>iii</sup>	86.9(2)
O(2) - V(3) - O(6)	96.9(3)
O(2) - V(3) - O(6) <sup>iii</sup>	83.2(2)
O(2) - V(3) - O(7)	89.1(2)
O(2) - V(3) - O(7) <sup>iii</sup>	89.2(2)
O(2) - V(3) - O(7)	89.8(3)
O(2) - V(3) - O(7) <sup>iii</sup>	105.8(1)
O(2) - V(3) - O(7)	89.8(1)
O(2) - V(3) - O(7) <sup>iii</sup>	74.5(2)

Moyenne 90.3

**oxygène - oxygène**

O(2) – O(6)	2.810(4)
O(2) – O(6) <sup>iii</sup>	2.753(5)
O(2) – O(7)	2.829(5)
O(2) – O(7) <sup>iii</sup>	2.782(4)
O(6) – O(7)	2.601(5)
O(6) – O(7) <sup>iii</sup>	2.987(1)

**Vanadium - vanadium**

V(3) – V(1)	3.227(1)
V(3) – V(1) <sup>iii</sup>	3.358(2)
V(3) – V(2)	3.583(1)
V(3) – V(2) <sup>iii</sup>	3.3426(1)
V(3) – V(3)	3.007(1)

Remarque : codes de symétrie : ii : x, 1/2-y, z ; iii :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  ; iv :  $\bar{x}, 1/2+y, \bar{z}$ .

Tableau 5 : distances interatomiques (Å) et angles (°) dans Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

## II – 2.2.2 Diffraction des neutrons sur poudre à 290K

Dans le cadre d'un proposal commun à  $Ba_2V_3O_9$ ,  $Sr_2V_3O_9$  et  $Pb_2V_3O_9$  principalement motivé par l'affinement des structures magnétiques à basse température des trois oxydes (voir sections correspondantes), nous avons été amené à collecter les diagrammes de diffraction neutronique à 290 K et 2 K. Les diagrammes de diffraction des neutrons ont été réalisés à l'ILL sur le diffractomètre à neutrons D2B. Ils ont été enregistrés en utilisant la longueur d'onde  $\lambda = 1,5938 \text{ \AA}$  et sur un large domaine angulaire compris entre  $0$  et  $160^\circ$  avec un pas de mesure de  $0,05$  en  $2\theta$ . Comparé à son homologue D1A, le diffractomètre D2B offre une meilleure résolution angulaire particulièrement utile dans le cas de la symétrie triclinique de  $Pb_2V_3O_9$ .

La structure a été affinée par la méthode de Rietveld (FULLPROF97) à partir des données cristallographiques issues de l'étude sur monocristal. L'affinement a conduit aux facteurs d'accord (%) suivants :

$\chi^2$	R <sub>Bragg</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
3,30	8,30	6,22	10,3	10,3

Les expressions de  $\chi^2$  et des différents facteurs d'accord caractéristiques sont présentées dans le premier chapitre (p.28).

Le diagramme de diffraction est présenté sur la figure 2 et témoigne d'une excellente corrélation entre le profil calculé et celui observé.

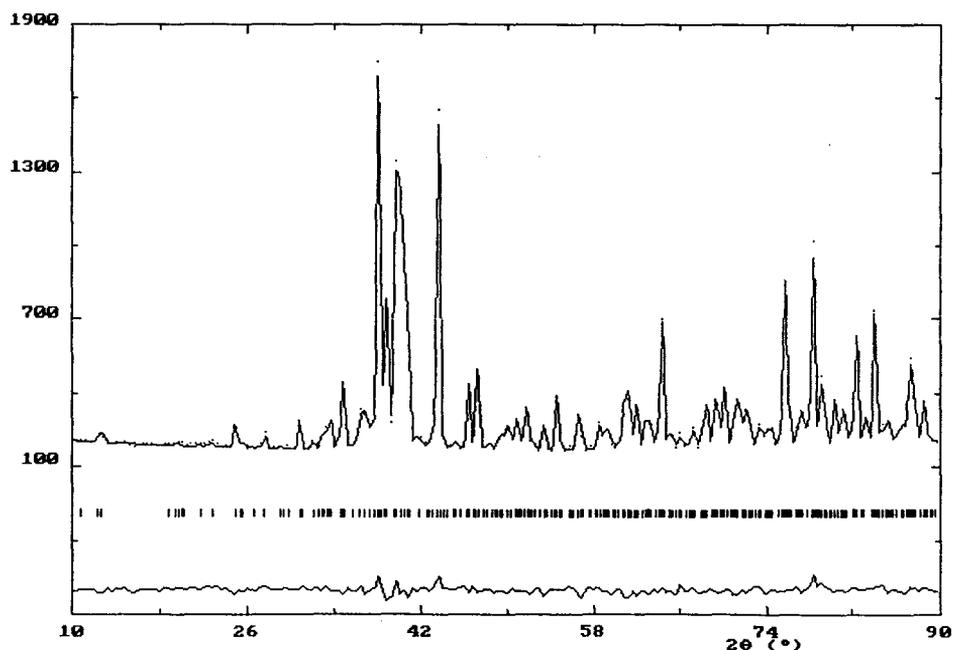


Fig. 2 : diagramme de diffraction des neutrons sur poudre à 290K de  $Ba_2V_3O_9$ .

L'étude confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur monocristal. Les tableaux 6 et 7 présentent les coordonnées atomiques ainsi que les distances baryum - oxygène issues de l'affinement par diffraction des neutrons comparées à celles de l'étude par rayons X sur monocristal (pour une meilleure comparaison, les résultats issus de la diffraction des neutrons réalisée à 2K sont présentés dans ces tableaux, l'affinement mené à basse température sera décrit dans la section correspondante). Les paramètres de maille issus de l'affinement, présentés dans le tableau 8, sont comparées à ceux obtenus par diffraction X.

	Rayons X – poudre	Neutrons – poudre
<b>a (Å)</b>	9,302(1)	9,2936(4)
<b>b (Å)</b>	5,969(1)	5,9718(2)
<b>c (Å)</b>	8,118(1)	8,1037(4)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	113,96(1)	113,93(1)

**Tableau 8 : paramètres de maille de  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  affinés par diffraction X et par diffraction des neutrons à température ambiante.**

Il faut toutefois préciser que les coordonnées atomiques des atomes de vanadium n'ont pas été affinées. En effet, de par la valeur de la longueur de Fermi proche de 0 ( $-0,03824 \cdot 10^{-12}$  cm), le vanadium est difficilement décelable par diffraction des neutrons. Il est donc illusoire de vouloir affiner les positions atomiques. Les atomes de vanadium ont néanmoins été introduits dans le processus d'affinement afin de conserver le modèle structural dans sa totalité. Les facteurs de température isotropes des atomes de baryum et d'oxygène ont été affinés alors que ceux des atomes de vanadium sont fixés arbitrairement à  $1 \text{ \AA}^2$ .

Atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq(Å <sup>2</sup> )*
Ba(1)	2e	1	<b>0.58821(3)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.19377(4)</b>	<b>0.72(1)</b>
			0.5869(13)	1/4	0.1912(14)	0.43(16)
			<i>0.5880(6)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.1905(6)</i>	<i>0.15(8)</i>
Ba(2)	2e	1	<b>0.76547(3)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.78224(4)</b>	<b>1.22(1)</b>
			0.7643(17)	1/4	0.7841(16)	1.44(17)
			<i>0.7625(8)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.7795(8)</i>	<i>0.90(7)</i>
V(1)	2e	1	<b>0.3236(1)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.5291(1)</b>	<b>0.57(1)</b>
			0.3236	1/4	0.5291	1
			<i>0.3236</i>	<i>1/4</i>	<i>0.5291</i>	<i>1</i>
V(2)	2e	1	<b>0.1854 (1)</b>	<b>1/4</b>	<b>-0.0764(1)</b>	<b>0.62(1)</b>
			0.1854	1/4	-0.0764	1
			<i>0.1854</i>	<i>1/4</i>	<i>-0.0764</i>	<i>1</i>
V(3)	4f	0.5	<b>0.9893(2)</b>	<b>0.0345 (2)</b>	<b>0.4752 (2)</b>	<b>0.53(3)</b>
			0.9893	0.0345	0.4752	1
			<i>0.9835(87)</i>	<i>0.0255(105)</i>	<i>0.4488(89)</i>	<i>1</i>
O(1)	4f	1	<b>0.3047(3)</b>	<b>0.0236(4)</b>	<b>-0.0083(3)</b>	<b>1.06(6)</b>
			0.3017(9)	0.0206(14)	-0.0108(10)	1.45(14)
			<i>0.3021(4)</i>	<i>0.0276(5)</i>	<i>-0.0060(5)</i>	<i>0.92(6)</i>
O(2)	4f	1	<b>0.2088(3)</b>	<b>0.0050(4)</b>	<b>0.4918(3)</b>	<b>0.88(5)</b>
			0.2089(8)	0.0053(16)	0.4906(9)	0.73(9)
			<i>0.2103(4)</i>	<i>0.0053(6)</i>	<i>0.4925(4)</i>	<i>0.17(4)</i>
O(3)	2e	1	<b>0.4228(6)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.3991(6)</b>	<b>2.10(12)</b>
			0.4242(16)	1/4	0.4008(17)	2.40(21)
			<i>0.4281(7)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.4035(8)</i>	<i>1.30(8)</i>
O(4)	2e	1	<b>0.0681(5)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.0310(6)</b>	<b>2.23(12)</b>
			0.0665(15)	1/4	0.0293(14)	1.89(21)
			<i>0.0684(10)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.0362(10)</i>	<i>3.46(15)</i>
O(5)	2e	1	<b>0.4537(4)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.7435(5)</b>	<b>1.28(8)</b>
			0.4530(14)	1/4	0.7453(14)	1.43(17)
			<i>0.4536(6)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.7509(6)</i>	<i>0.36(6)</i>
O(6)	2e	1	<b>0.9283(4)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.3286(5)</b>	<b>0.85(7)</b>
			0.9292(14)	1/4	0.3278(14)	0.96(18)
			<i>0.9268(6)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.3262(7)</i>	<i>0.44(8)</i>
O(7)	2e	1	<b>0.0618(4)</b>	<b>1/4</b>	<b>-0.3210(4)</b>	<b>0.76(7)</b>
			0.0615(14)	1/4	-0.3218(14)	0.87(18)
			<i>0.0579(6)</i>	<i>1/4</i>	<i>-0.3192(7)</i>	<i>0.46(8)</i>

\*Beq sont définis par  $Beq = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

**Tableau 6 : coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes de Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> obtenus à partir des données issues de la diffraction des rayons X (gras), des neutrons à 290K (normal) et des neutrons à 2K (*italique*).**

---

**Environnement de Ba(1)**

	<i>Diffraction X 290 K</i>	<i>Neutrons 290 K</i>	<i>Neutrons 2 K</i>
<b>Ba(1) – O(1)</b>	2.821(2)	2.840(14)	2.811(6)
<b>Ba(1) – O(1)<sup>ii</sup></b>	2.821(2)	2.840(14)	2.811(6)
<b>Ba(1) – O(1)<sup>iii</sup></b>	2.673(3)	2.654(13)	2.684(6)
<b>Ba(1) – O(1)<sup>iv</sup></b>	2.673(3)	2.654(13)	2.684(6)
<b>Ba(1) – O(2)<sup>iii</sup></b>	2.913(2)	2.933(12)	2.907(5)
<b>Ba(1) – O(1)<sup>ii</sup></b>	2.913(2)	2.933(12)	2.907(5)
<b>Ba(1) – O(2)<sup>iv</sup></b>	2.689(6)	2.694(19)	2.687(9)
<b>Ba(1) – O(5)<sup>iii</sup></b>	3.079(1)	3.078(4)	3.081(2)
<b>Ba(1) – O(5)<sup>iii</sup></b>	3.079(1)	3.078(4)	3.081(2)
<b>Ba(1) – O(6)</b>	2.897(4)	2.913(18)	2.864(8)
<b>&lt;Ba - O&gt;</b>	2.86	2,86	2.85

**Environnement de Ba(2)**

<b>Ba(2) – O(1)<sup>iii</sup></b>	2.726(3)	2.699(14)	2.708(6)
<b>Ba(2) – O(1)<sup>iv</sup></b>	2.726(3)	2.699(14)	2.708(6)
<b>Ba(2) – O(2)<sup>iii</sup></b>	2.785(3)	2.791(13)	2.765(6)
<b>Ba(2) – O(2)<sup>iv</sup></b>	2.785(3)	2.791(13)	2.765(6)
<b>Ba(2) – O(4)</b>	2.718(4)	2.703(20)	2.744(11)
<b>Ba(2) – O(5)</b>	2.787(4)	2.781(22)	2.772(10)
<b>Ba(2) – O(7)</b>	3.190(4)	3.207(22)	3.142(10)
<b>&lt;Ba - O&gt;</b>	2.82	2.81	2.80

---

Remarque : codes de symétrie : ii :  $x, \frac{1}{2}-y, z$  ; iii :  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$  ; iv :  $\bar{x}, \frac{1}{2}+y, \bar{z}$  .

**Tableau 7 : Comparaison des distances Ba-O (Å) dans Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> obtenues par diffraction X sur monocristal et par diffraction des neutrons sur poudre à 290 K et à 2K.**

## II – 2.3 Description de la structure

La structure de  $Ba_2V_3O_9$  est constituée de chaînes, de type rutile, d'octaèdres  $V(3)O_6$  reliés entre eux par une arête et parallèles à l'axe  $b$ . Les atomes de vanadium  $V(1)$  et  $V(2)$  ont un environnement tétraédrique. Les tétraèdres  $V(1)O_4$  et  $V(2)O_4$  sont reliés aux octaèdres  $V(3)O_6$  par des sommets pour former des colonnes unidimensionnelles  $[V_3O_9]_{\infty}^{4-}$  (Fig.3). Les tétraèdres  $V(1)O_4$  sont bidentates ; ils relient par les sommets  $O(2)$  deux octaèdres  $V(3)O_6$  consécutifs. Les tétraèdres  $V(2)O_4$  ne sont reliés aux octaèdres  $V(3)O_6$  que par l'oxygène  $O(7)$ .

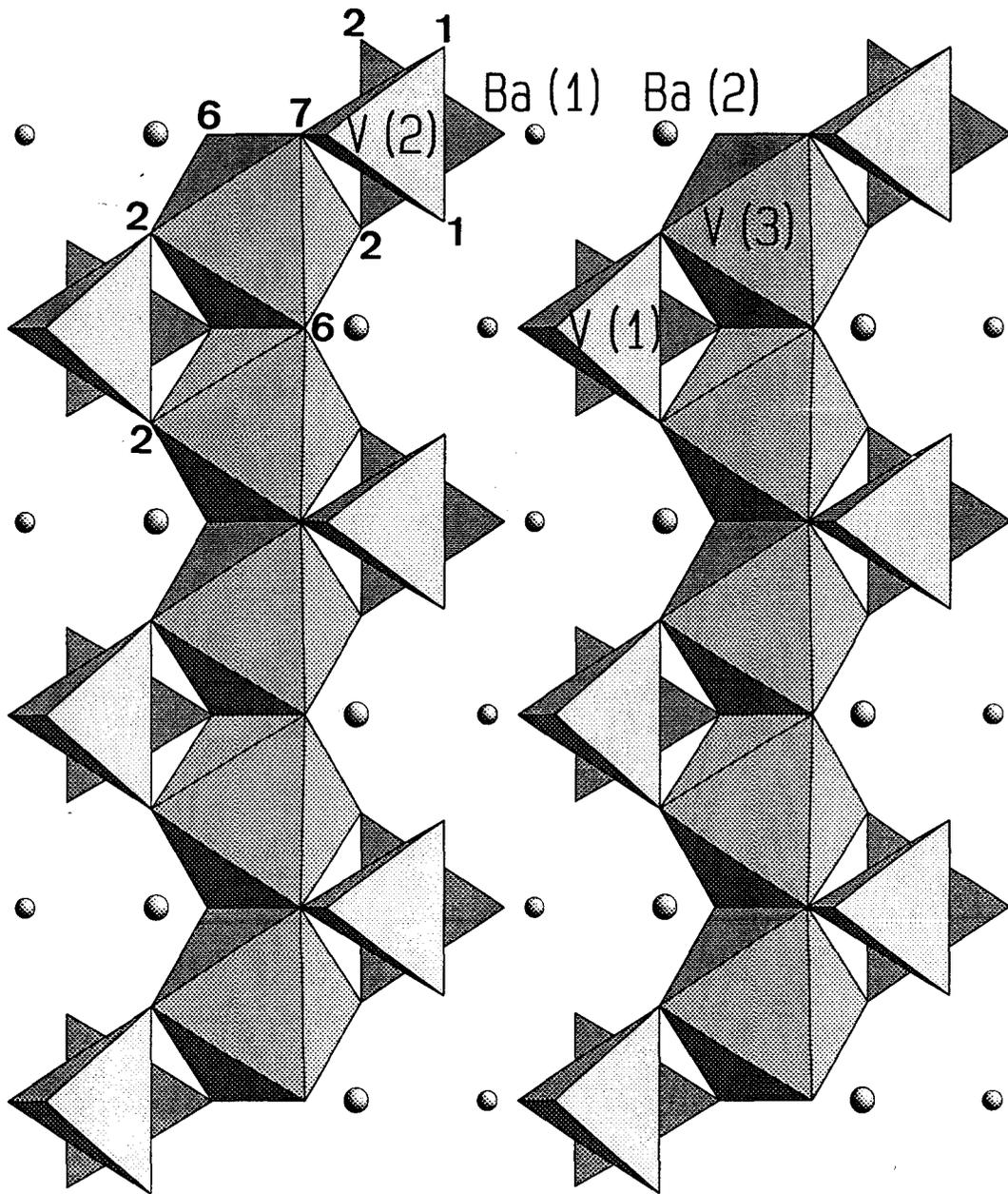


Fig. 3 : colonnes unidimensionnelles  $[V_3O_9]_{\infty}^{4-}$  se développant dans la direction  $[010]$  dans  $Ba_2V_3O_9$ .

Au sein des chaînes, l'atome de vanadium V(3) est déplacé du centre de l'octaèdre vers un atome d'oxygène O(6) pour former une liaison vanadyl V=O caractérisée par une distance V(3) – O(6) très courte (1,686(3) Å) et une distance plus longue (2,240(3) Å) avec l'oxygène O(6) opposé (Fig.4). Les atomes de baryum assurent la cohésion entre les colonnes  $[V_3O_9]_{\infty}^{4-}$  (Fig.5) . L'atome Ba(1) est en coordinence 10 avec une distance Ba – O moyenne de 2,86 Å. Pour Ba(2), la coordinence se limite à 7 atomes d'oxygène ; six d'entre eux forment un octaèdre déformé (distances Ba(2) – O comprises entre 2,718 et 2,787 Å), le septième est nettement plus éloigné de l'atome de baryum (3,190 Å) (Fig.6).

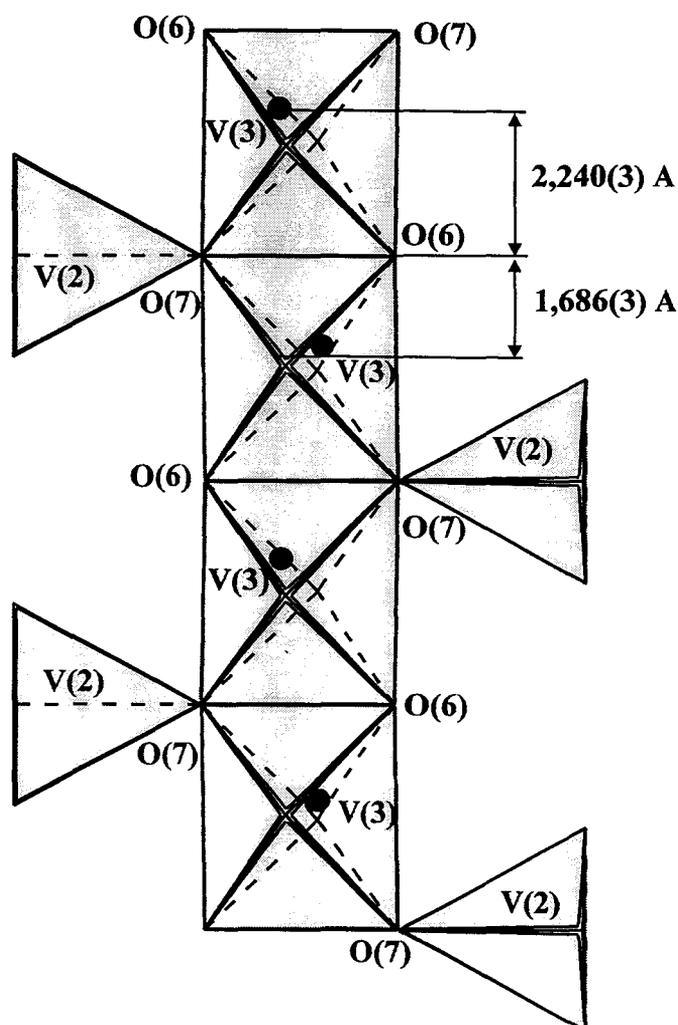


Fig. 4 : liaison vanadyl V=O dans les octaèdres V(3)O<sub>6</sub> du composé Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

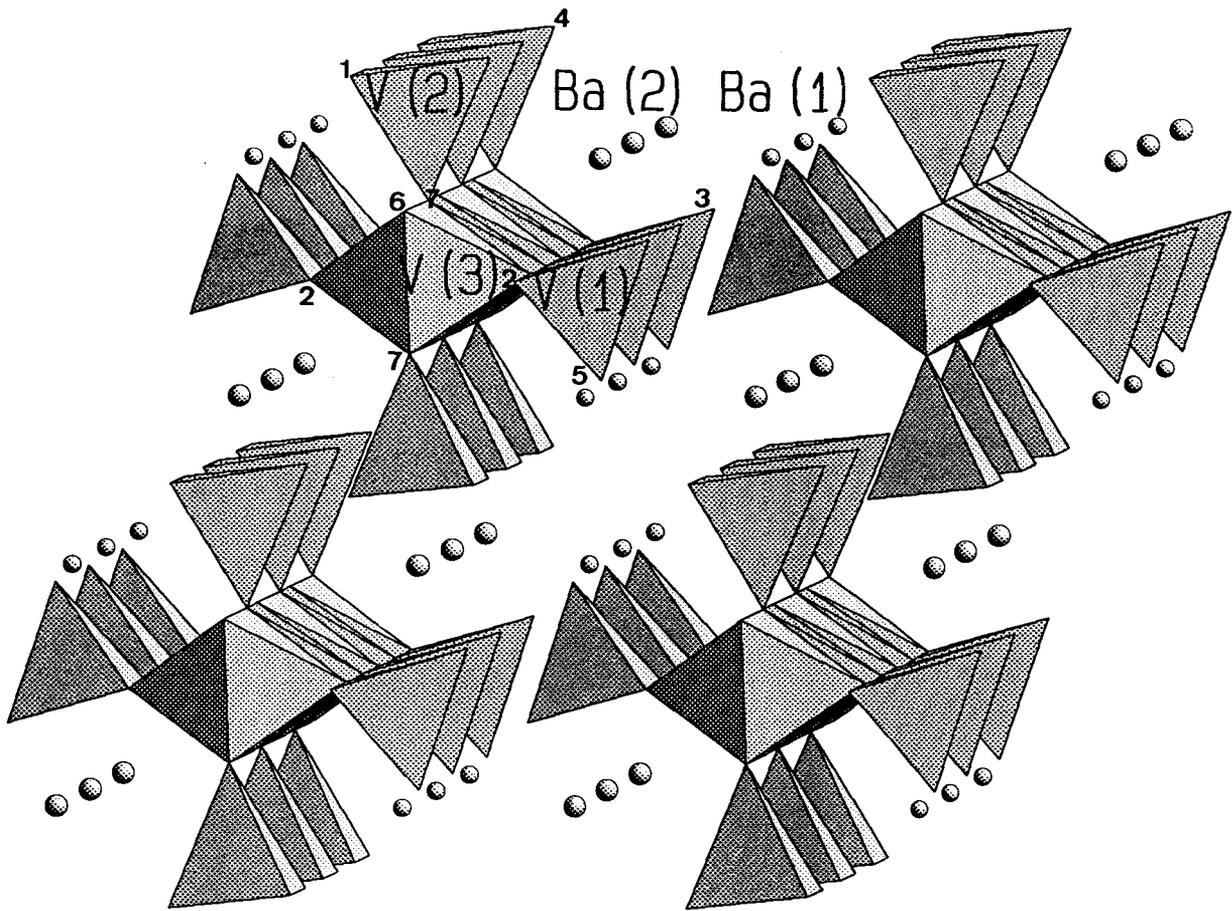


Fig. 5 : projection de la structure de  $Ba_2V_3O_9$  dans le plan (010).

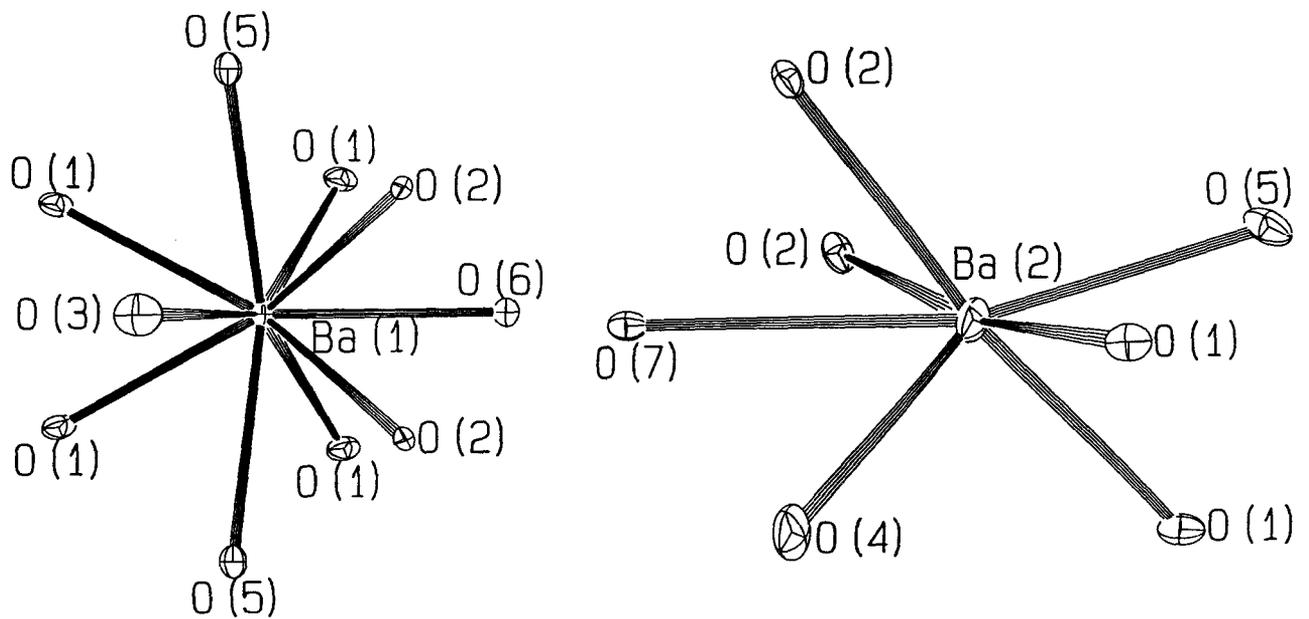
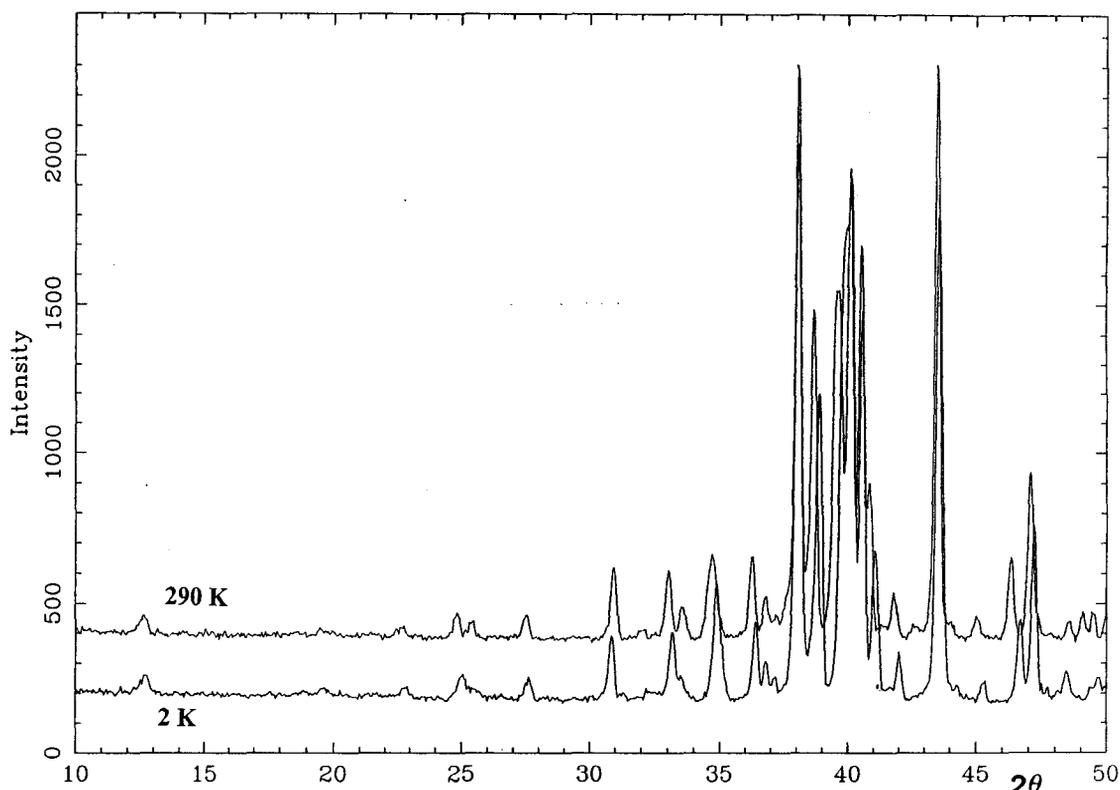


Fig. 6 : environnement des atomes Ba(1) et Ba(2).

## II – 2.4 Structure basse température

La structure de la phase « nucléaire » à basse température a été affinée parallèlement à sa structure magnétique. Elle a été réalisée en introduisant, dans le processus d'affinement, les coordonnées obtenues à température ambiante. Cependant, le diagramme de diffraction des neutrons à basse température révèle un déplacement de la position de certains pics de diffraction par rapport au diagramme enregistré à 290 K témoignant d'une certaine évolution des paramètres de maille (Fig. 7).



**Fig. 7 : diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à 290K et à 2K.**

Le tableau 9 présente les paramètres de maille issus de l'affinement et comparés à ceux obtenus à température ambiante. Le paramètre  $b$  qui correspond aux chaînes de type rutile évolue peu, par contre on remarque une contraction importante des paramètres  $a$  et  $c$ .

	2 K	290 K
$a$ (Å)	9,2528(2)	9,2936(4)
$b$ (Å)	5,9887(1)	5,9718(2)
$c$ (Å)	8,0485(2)	8,1037(4)
$\beta$ (°)	113,97(1)	113,93(1)

**Tableau 9 : paramètres de maille de  $Ba_2V_3O_9$  à 2 K et à 290 K**

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont présentés dans le tableau 6. Encore une fois, la localisation des atomes de vanadium s'avère délicate. Cependant, les coordonnées des atomes V(3) porteurs de spin ont pu être affinées. En première approximation, la structure reste pratiquement inchangée à basse température. Les distances entre atomes d'oxygène ne varient pas de manière significative. Ce fait est renforcé par la valeur du paramètre **b** correspondant à deux octaèdres reliés par une arête qui ne varie pas de 290K à 2K. Les chaînes de type rutile ne subissent donc pas de modification importante entre 290K et 2K. Par contre, on peut observer des différences notables pour les distances Ba – O (Tableau 7). Les atomes de baryum assurent la cohésion inter chaînes, la diminution des paramètres **a** et **c** de la maille entraîne logiquement une modification des distances Ba-O.

## II – 2.5 Discussion

### II – 2.5.1 Description de la structure en couches

Des travaux récents ont mis en évidence des filiations entre les phases perovskites et des composés proches en terme d'empilement de couches et particulièrement dans les systèmes dérivés BaBiO<sub>3</sub> - BaRuO<sub>3</sub> [11]. De la même manière, la structure de Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> peut être décrite par l'empilement selon la direction  $[\bar{1}01]$  (Fig.8) de couches mixtes baryum-oxygène de deux types et de formule [BaO<sub>7</sub>] et [Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. Les couches [BaO<sub>7</sub>] sont compactes et formées de files BaO séparées par trois files constituées uniquement d'atomes d'oxygène (Fig.9). Les couches [Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] sont non compactes et résultent de la succession de files BaO<sub>2</sub>. Deux couches [BaO<sub>7</sub>] sont séparées par une couche non compacte [Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], la séquence d'empilement est (hhc). Les couches [BaO<sub>7</sub>] ont été mises en évidence dans les structures de titanates de baryum telles que celles de BaTi<sub>13</sub>O<sub>22</sub> (2[BaO<sub>7</sub>] + 1[O<sub>8</sub>]) [12]. La couche [BaO<sub>2</sub>] (ou [Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]) qui alterne avec 2 couches [BaO<sub>7</sub>] est identique à celle que l'on retrouve dans la palmiérite Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [13] (Fig.10). Elle est non compacte et peut se déduire de la couche [BaO<sub>7</sub>] en remplaçant trois atomes d'oxygène par un atome de baryum. Les sites octaédriques créés entre deux couches [BaO<sub>7</sub>] sont partiellement occupés par des atomes de vanadium. Les sites tétraédriques sont créés entre une couche [BaO<sub>7</sub>] et une couche [Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]. Parler d'une séquence (hhc) perd un peu de son sens quand toutes les couches ne sont pas compactes. Cependant, ceci permet de faire le lien avec la structure palmiérite Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> qui résulte de l'empilement de deux couches [BaO<sub>3</sub>] pour une couche [BaO<sub>2</sub>] avec la même séquence d'empilement. La structure de Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> peut alors se déduire de celle de Ba<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> en remplaçant un atome de baryum sur deux d'une couche [BaO<sub>3</sub>] ([Ba<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]) par un atome

d'oxygène O(6) ( $\text{BaO}(6)\text{O}_6$ ). Dans  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , cet atome d'oxygène O(6) permet la création d'un site octaédrique occupé par le vanadium.

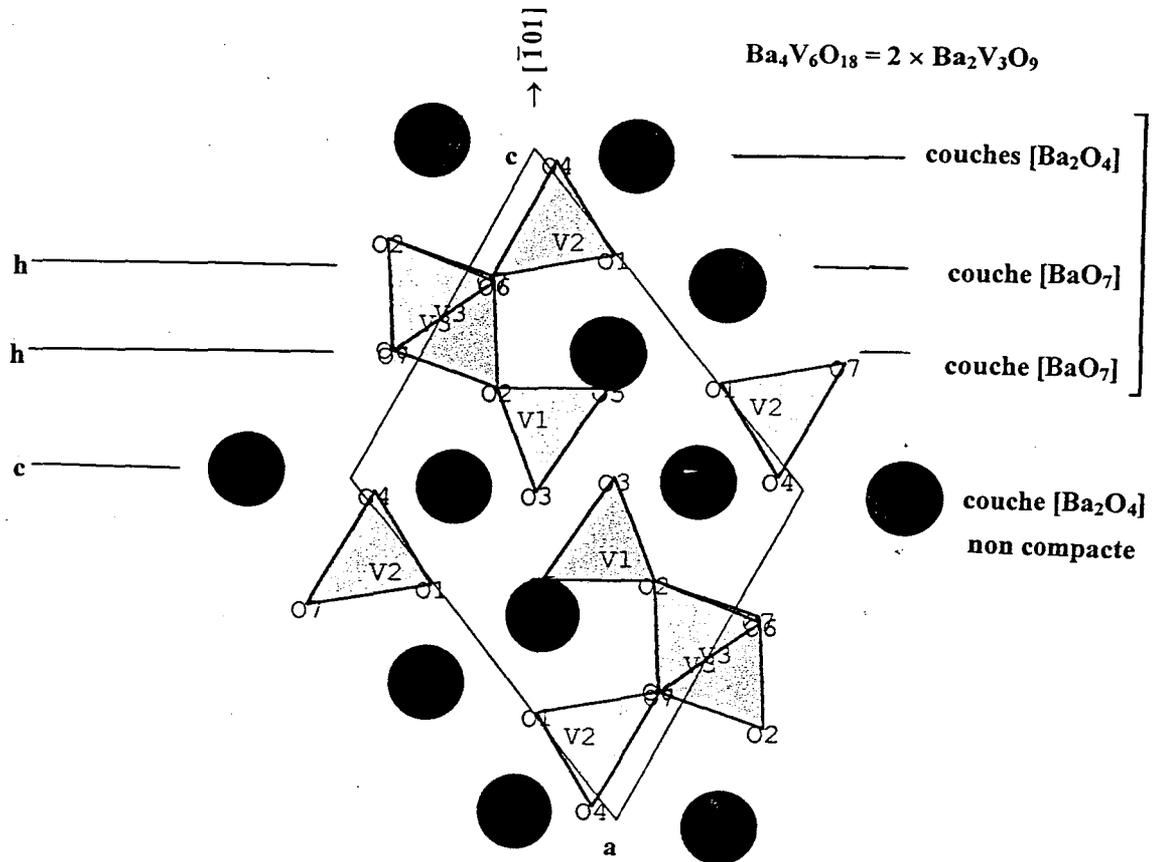


Fig. 8 : empilement suivant  $[\bar{1}01]$  des couches  $[\text{BaO}_7]$  et  $[\text{Ba}_2\text{O}_4]$ .

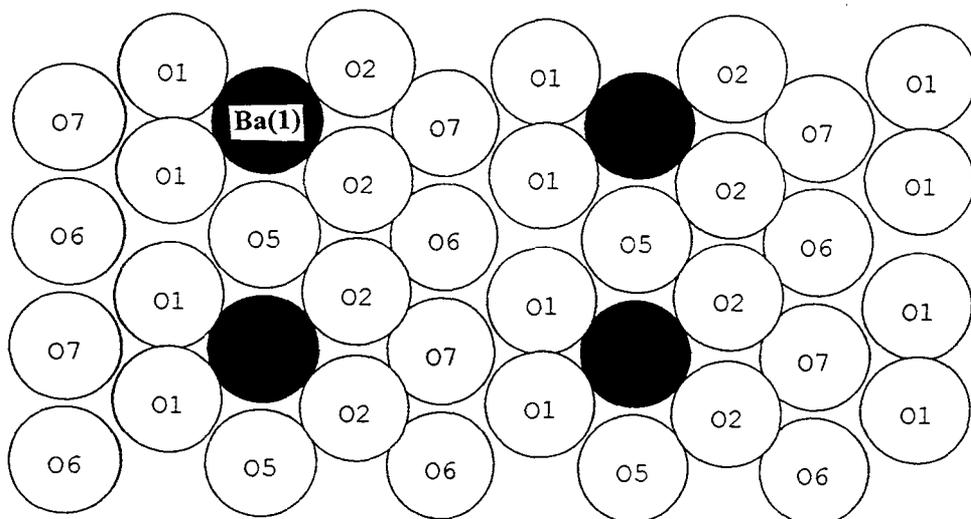


Fig. 9 : couche  $[\text{BaO}_7]$  dans  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .

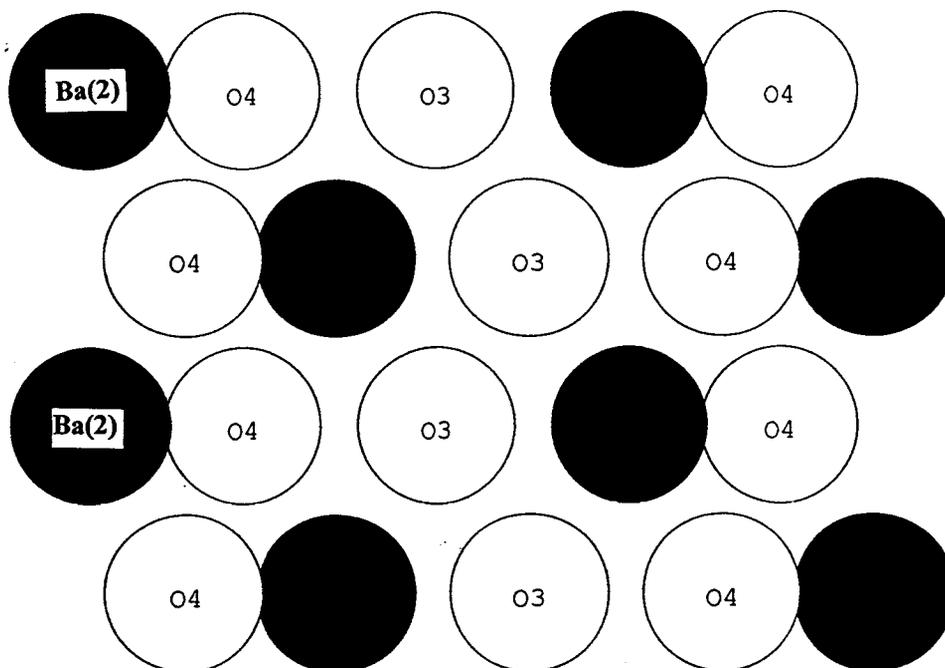


Fig. 10 : couche  $[Ba_2O_4]$  équivalente de la couche  $[BaO_2]$  non compacte des palmiérites.

## II – 2.5.2 Discussion

### II – 2.5.2.1 Valence des atomes de vanadium

La formule du composé et les polyèdres de coordination, V(1) et V(2) en coordination tétraédrique et V(3) en coordination octaédrique, sont en faveur des valences +5 pour V(1) et V(2) et +4 pour V(3). Cette hypothèse est confirmée par les valeurs des sommes des rayons ioniques calculées dans l'hypothèse d'un  $V^{4+}$  pour V(3) en coordination VI et d'un  $V^{5+}$  pour V(1) et V(2) en coordination IV proches des distances moyennes vanadium – oxygène au sein de chaque polyèdre (Tableau 10)

	Somme des rayons ioniques [14]	Moyenne des distances
V(1)	$r V^{5+}(IV) + r O^{2-} = 1,73$	1,71 Å
V(2)	" "	1,72 Å
V(3)	$r V^{4+}(VI) + r O^{2-} = 1,96$	2,0 Å

Tableau 10 : rayons ioniques et moyenne des distances vanadium – oxygène

De plus, le calcul de la somme des valences de liaison effectué en utilisant la méthode de Brown et Shannon [15] et les données de Brown et Altermatt [16] indique une valence +5 pour V(1) et V(2) et une valence +4 pour V(3), que le calcul soit effectué en utilisant les données du vanadium +4 ou du vanadium +5 (Tableau 11).

	V <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>
V(1)	4,88	5,14
V(2)	4,84	5,09
V(3)	3,81	4,01

**Tableau 11 : valences de liaison pour V(1), V(2) et V(3)**

L'ensemble de ces résultats indique que les atomes de vanadium V(1) et V(2) sont pentavalents, le vanadium V(3) tétravalent. Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> peut donc s'écrire sous la forme Ba<sub>2</sub>(V<sup>4+</sup>O)(V<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, il s'agit en fait d'un vanadate de vanadyl et de baryum.

#### II – 2.5.2.2 Comparaison avec VO<sub>2</sub>

L'une des principales particularités de la structure de Ba<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> est la présence de chaînes isolées de type rutile. Dans le dioxyde de vanadium VO<sub>2</sub>, de telles chaînes existent dans les formes haute et basse température. Dans la forme quadratique haute température, le vanadium est centré dans son polyèdre de coordination, la distance V – V vaut 2,87 Å. En dessous de 69°C, VO<sub>2</sub> adopte une symétrie monoclinique dans laquelle les distances V – V sont alternativement courtes (2,62 Å) et longues (3,17 Å) le long des chaînes, créant des zones à haute densité de charge au sein de la structure. Les octaèdres VO<sub>6</sub> présentent des déformations différentes dans les deux cas. Le coefficient  $\alpha$ , défini par le rapport de la distance O – O des oxygènes pontant à la moyenne des liaisons O – O au sein de l'octaèdre considéré peut être calculé pour les deux formes de VO<sub>2</sub>. La valeur de  $\alpha$  est non seulement une indication de l'existence d'une liaison métal-métal, mais aussi de l'ordre de cette liaison [17]. Ce paramètre est proche de 0,9 dans les oxydes de structure rutile où les atomes métalliques n'établissent pas de liaison directe, il vaut approximativement 1 lorsqu'une simple liaison est envisagée et est supérieur à 1,1 dans les oxydes où l'on soupçonne l'existence d'une double liaison. Ce coefficient  $\alpha$  vaut 0,9 et 0,97 pour la forme quadratique et monoclinique respectivement. Dans le premier cas, la distance entre les atomes d'oxygène pontant est diminuée afin de minimiser les répulsions électrostatiques entre les cations V<sup>4+</sup>. Dans le second cas, les atomes d'oxygène pontant sont éloignés l'un de l'autre permettant

ainsi la formation de la liaison V – V suffisamment courte pour engendrer une liaison métallique des atomes deux à deux (caractère isolant). Dans  $Ba_2V_3O_9$ , la valeur de  $\alpha$  est de 0,92, valeur proche de celle obtenue pour la forme quadratique de  $VO_2$ . Le même phénomène est observé ; la distance O(6) – O(7) est alors amoindrie. Par conséquent les interactions dans les chaînes rutile sont essentiellement ioniques.

#### II – 2.5.2.3 Justification du choix du groupe spatial $P2_1/m$

Dans une chaîne rutile, deux atomes V(3) adjacents sont reliés entre eux par un axe  $2_1$ , le déplacement des atomes V(3) se fait de façon coopérative au sein de chacune des chaînes, la distance V(3) – V(3) vaut 3,007(1) Å (Fig.4). Dans le cas contraire, cela conduirait à la formation d'entités V=O=V non envisageable. Le caractère coopératif du déplacement est également suggéré par le calcul de  $\alpha$  présenté ci-dessus, les oxygènes pontants ne se comportant pas comme dans le cas de dimères V – V.

Dans l'éventualité où le déplacement se fait de façon coopérative dans la même direction pour toutes les chaînes, la structure devrait être correctement affinée dans le groupe spatial  $P2_1$ . Dans ce cas, l'atome de vanadium occupe une position unique déplacée du centre de l'octaèdre. L'affinement structural mené dans ce groupe conduit à des facteurs d'accord moins satisfaisant ( $R = 0,036$  ;  $R_w = 0,044$ ) et ce malgré un nombre plus important de paramètres affinés (127 en  $P2_1$  ; 83 en  $P2_1/m$ ). Nous avons donc privilégié la résolution de la structure dans le groupe spatial  $P2_1/m$  ( $R = 0,025$  ;  $R_w = 0,028$ ). Ainsi, nous considérons un déplacement coopératif intra chaîne mais non inter chaînes. L'atome de vanadium octaédrique est alors, en moyenne, statistiquement distribué sur un site déplacé de part et d'autre de la position centrale de l'octaèdre justifiant de ce fait l'existence du miroir. L'étude réalisée par J. Feldmann et Hk. Muller-Buschbaum [8] a été menée à bien dans le groupe spatial  $P2_1$  avec les valeurs finales des facteurs d'accord  $R = 0,042$  et  $R_w = 0,112$ . Dans ce travail, un déplacement coopératif du vanadium octaédrique a donc été considéré. En tenant compte des meilleurs valeurs de R obtenues, dans notre cas, dans le groupe spatial centrosymétrique  $P2_1/m$ , on peut supposer une probable amélioration identique à la notre si cette étude avait considéré la possibilité d'une distribution statistique du déplacement V=O inter chaîne.

#### II – 2.5.2.4 Analogie structurale

$Ba_2(VO)(VO_4)_2$  est le premier exemple de composé de vanadium contenant des chaînes isolées de type rutile. Dans l'oxyde  $VO_2$  [18-19], les chaînes rutiles sont connectées entre elles par des sommets (Fig.11a) ; dans les composés de type hollandite elles sont reliées,

deux par deux, par une arête. Les « doubles » chaînes sont connectées les unes aux autres par des sommets et forment un réseau  $[V_8O_{16}]_\infty$  (Fig.11b). Dans l'oxyde à valence mixte  $Pb_{1,32}V_{8,35}O_{16,7}$  de structure type hollandite [20], des tétraèdres  $VO_4$  occupent les larges tunnels libérés par le réseau  $[V_8O_{16}]$ . Des chaînes isolées de type rutile avec un métal de transition autre que le vanadium ont été répertoriées dans la littérature, ainsi dans les composés  $A_2MO_4$  (par exemple  $Pb_2PtO_4$  [21]), les chaînes rutiles ne sont connectées entre elles que par les ions  $A^{2+}$  (Fig.11c).

Nous pouvons noter que la distance  $V^{4+} = O$  dans le composé  $Ba_2(VO)(VO_4)_2$ , 1,686(3) Å, est sensiblement plus longue que celles répertoriées dans la littérature pour d'autres composés au baryum présentant une liaison vanadyl. En effet, dans  $Ba_2(VO)(PO_4)_2 \cdot H_2O$  [22] et  $Ba_8(VO)_6(HPO_4)_{11} \cdot 3H_2O$  [23], la longueur de la liaison vanadyl vaut 1,580 Å et 1,596 Å, respectivement. Dans l'arsénate et l'hydrogénophosphate de vanadyl et de baryum ( $Ba(VO)_2(AsO_4)_2$  [24] et  $Ba(VO)(PO_4)(H_2PO_4) \cdot H_2O$  [25]), elles valent respectivement 1,59 et 1,605 Å. Enfin, dans  $Ba(VO)_2(PO_4)_2$  [26], deux types de liaisons  $V = O$  sont observées avec des distances vanadium – oxygène de 1,603 et 1,611 Å. Cette remarque est également valable si on compare  $Ba_2V_3O_9$  à d'autres oxydes à valence mixte comme  $CsV_5O_{13}$  [27] ( $V=O$  : 1,607 Å),  $K_2V_3O_8$  [28] ( $V=O$  : 1,582 Å) ou à des composés dérivés de la carnotite tel  $(Na_{1-x}K_x)UO_2(V_2O_8)$  [29] dans lequel la distance  $V = O$  est 1,579 Å.

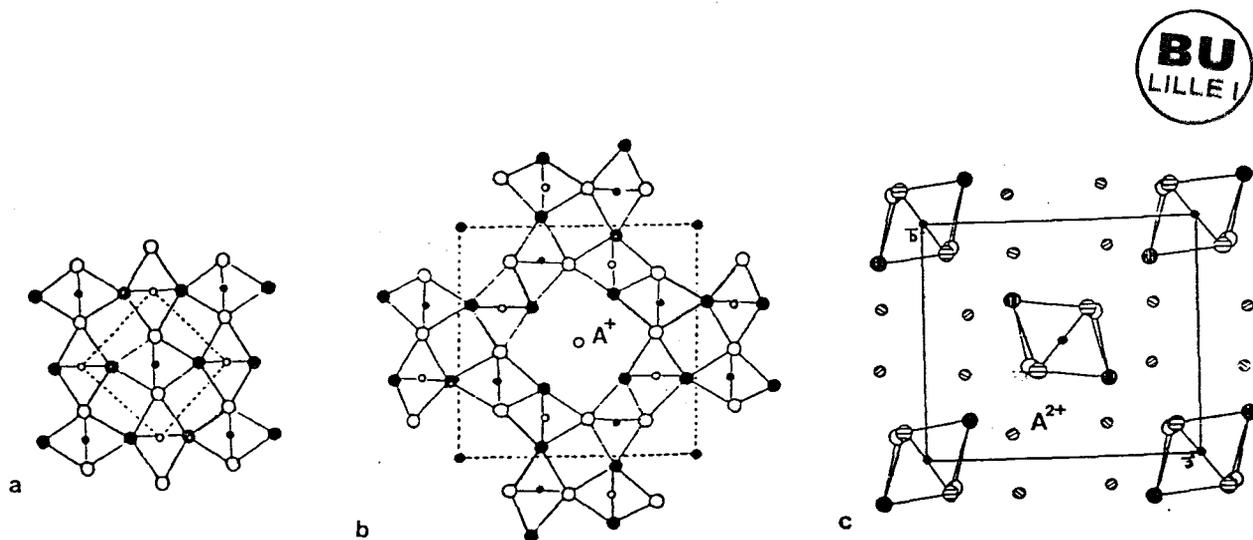


Fig. 11 : Chaînes de type rutile (a) connectées par les sommets ( $VO_2$ ), (b) dans les composés de type hollandite, (c) isolées ( $Pb_2PtO_4$ ).

## II – 2.6 Caractérisation physique

### II – 2.6.1 $Ba_2V_3O_9$ : isolant électrique

La conductivité électrique de  $Ba_2V_3O_9$  a été estimée par la méthode des quatre pointes et révèle un comportement isolant de la température ambiante jusqu'à 30 K. Les longues distances V – V (3,007 Å) ne permettent pas, en effet, un quelconque recouvrement des orbitales. Le vanadium est de surcroît impliqué dans une forte liaison vanadyl V = O non favorable à un phénomène de conduction électronique.

### II – 2.6.2 Etude infrarouge

Le spectre infrarouge de  $Ba_2V_3O_9$  est représenté sur la figure 12. Il a été enregistré de  $1100\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ . Le spectromètre utilisé est un Nicolet-Magna 750 à transformée de Fourier. Les échantillons sont pressés sous forme de disque à matrice KBr. L'étude IR a été menée parallèlement par J. Baran [30]. Seuls les modes de vibration correspondant aux tétraèdres  $VO_4^{3-}$  et à la liaison V = O sont observables dans le domaine enregistré.

Le tableau 12 propose une attribution des modes vibrationnels. Le caractère à retenir est l'apparition du doublet à  $903$  et  $891\text{ cm}^{-1}$  attribué aux modes de vibration de la liaison vanadyl V = O.

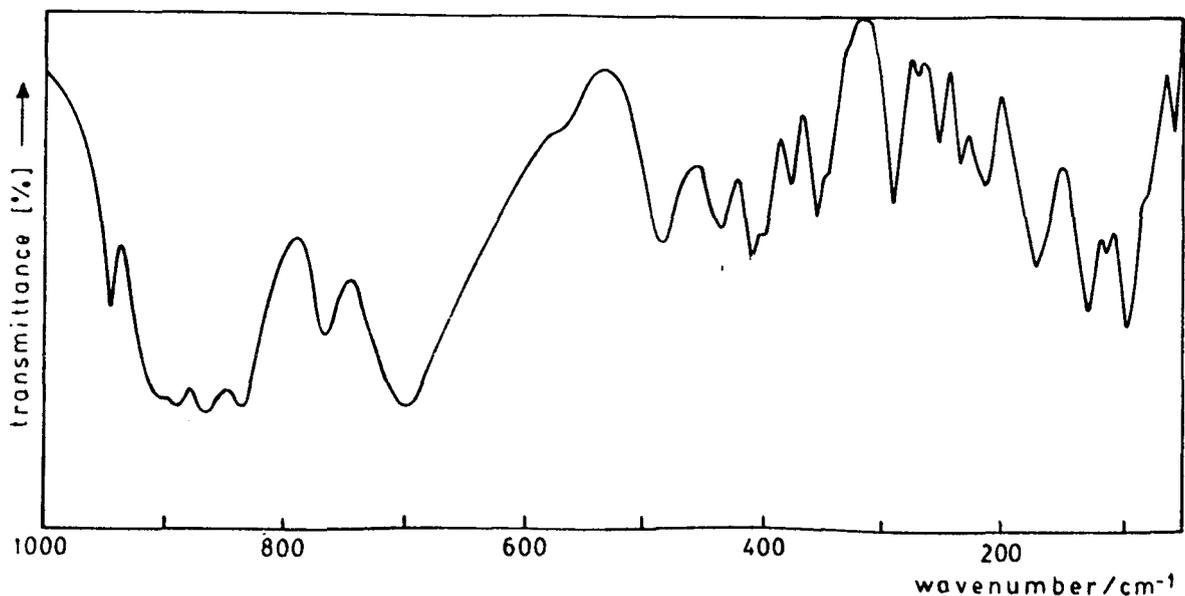


Fig. 12 : spectre infrarouge de  $Ba_2V_3O_9$

Infrared* ν/cm <sup>-1</sup>	Raman* ν/cm <sup>-1</sup>	Assignment
	973 w	ν <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
945 m		
903 sh/891 s	902 vs	ν(V <sup>IV</sup> -O) <sub>short</sub>
864 vs <sup>b</sup>	872 m/860 sh	ν <sub>1</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
835 vs	830 vw	ν <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
800 sh	802 s	ν <sub>1</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
766 s	762 vw	
	737 vw	ν <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
698 vs	696 w/676 sh	
	563 w	
482 s	499 w	
436 s	453 w/435 sh	ν <sub>4</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
411 s		
399 m	397 sh	
378 m	371 m	
345 sh	345 m	ν <sub>2</sub> (VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
293 s	294 m	
271 w	268 m	
255 s		
235 m	243 m	
214 s	212 vw	
172 s	163 m	External modes
129 s	121 m	
116 w		
98 s	85 vs	

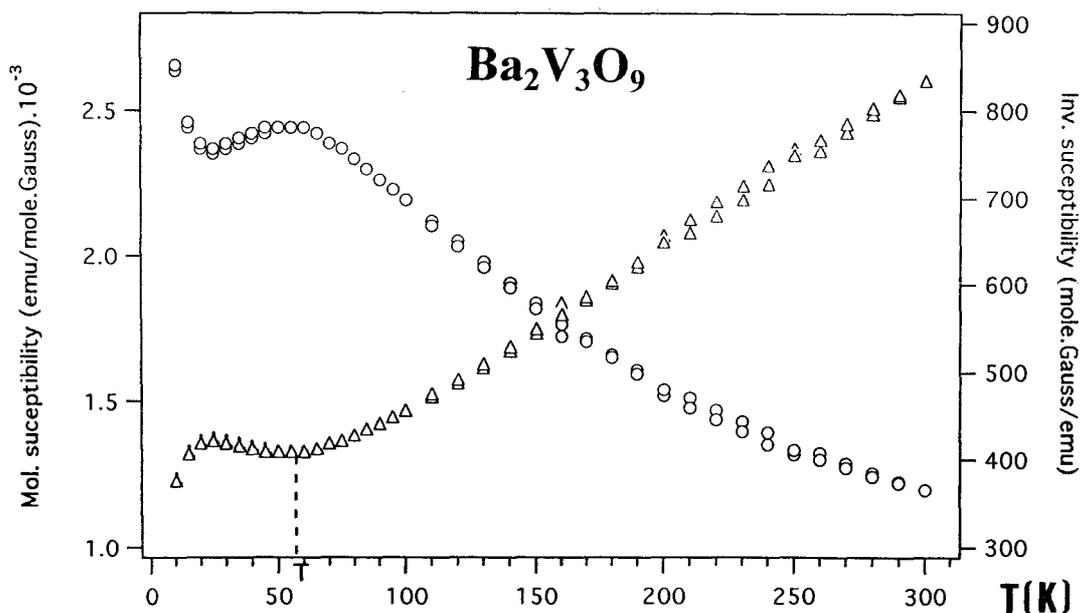
\* s = Strong; m = medium; w = weak; v = very; sh = shoulder.  
<sup>b</sup> Partially overlapped with a ν<sub>3</sub> component.

**Tableau 12 : Attribution des modes de vibration.**

## II – 2.6.3 Etudes magnétiques

### II – 2.6.3.1 Mesures expérimentales

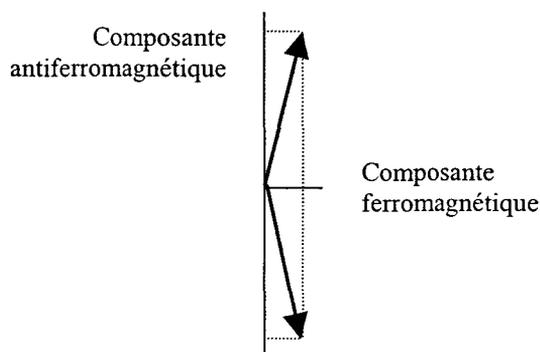
Des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur un magnétomètre SQUID dans la gamme de température 10 – 300 K (ZFC) et 300 – 10 K (FC) sous un champ de 3 kOe (Fig.13). Les courbes ZFC et FC sont superposables et indiquent donc, contrairement au cas traité dans le premier chapitre, l'existence de corrélations antiferromagnétiques à courte portée parfaitement établies et réversibles suivant la température et le champ magnétique imposé.



**Fig. 13 : susceptibilité magnétique  $\chi(0)$  et susceptibilité inverse  $\chi^{-1}$  ( $\Delta$ ) en fonction de la température pour  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$**

De la température ambiante jusqu'à environ 100 K, l'inverse de la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss  $\chi^{-1} = (T - \theta_c) / C$  avec  $C = 0,512 \text{ uem.K/mol.Oe}$  et  $\theta_c = -132,5 \text{ K}$ . La valeur du moment magnétique effectif est de  $2,0 \mu_B$  par unité formulaire. Cette valeur est sensiblement supérieure à celle attendue dans le cas d'un  $V^{4+}$  seul ( $1,73 \mu_B$ ) pour une contribution de spin uniquement. Ce phénomène peut être dû à une contribution du moment orbital dans le moment magnétique total.

$Ba_2V_3O_9$  présente un comportement principalement antiferromagnétique avec une température de 58 K. Le changement dans l'allure de la courbe en dessous de 20 K peut indiquer la présence d'impureté paramagnétique. Le seul ion magnétique étant  $V^{4+}$ , minoritaire au sein du mélange initial par rapport à son homologue pentavalent ( $1 V^{4+} / 2 V^{5+}$ ), l'impureté magnétique ne serait alors présente que sous forme de traces non décelées aux rayons X. Nous pouvons également envisager la possibilité d'un ordre non colinéaire ou « canted spin »- le long des chaînes. Cela se traduit par l'expression, aux très basses températures, de ferromagnétisme parasitant le couplage antiferromagnétique (Fig.14).



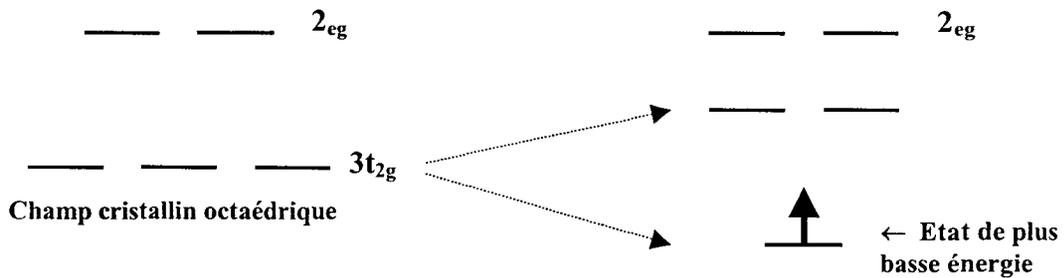
**Fig. 14 : apparition de la composante de faible ferromagnétisme**

Trois phénomènes possibles peuvent induire un tel arrangement des spins :

1 – Un double échange métal – métal via les orbitales  $2p^6$  des oxygènes. Cette éventualité peut toutefois être réfutée en raison de la seule présence de  $V^{4+}$  au sein des chaînes (il faut préciser que le double échange met en œuvre le transfert d'un électron entre deux métaux identiques de valence différentes comme  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ ).

2 – Les interactions de type Dzyaloshinski – Moriya ne sont pas favorables en raison de l'utilisation d'un groupe spatial centrosymétrique [31-32].

3 – La présence d’anisotropie magnétique est l’explication la plus probable de cette non colinéarité des spins. En effet, l’existence de la double liaison vanadyl entraîne le déplacement d’une orbitale  $3t_{2g}$  vers un état de plus basse énergie alors que les deux autres accroissent leur énergie étant donné leur plus courte distance vis à vis de l’orbitale  $e_g$  dirigée vers la double liaison (Fig.15). Cette première orbitale est alors occupée par l’unique électron  $d^1$ . Une forte anisotropie est ainsi induite dans le champ cristallin / magnétique. Ceci peut conduire à un légère inclinaison des spins par rapport à l’axe b.



**Fig. 15 : anisotropie magnétique du champ cristallin.**

II – 2.6.3.2. Affinement de la structure magnétique

Le succès de l’affinement, à basse température, de la phase nucléaire de  $Ba_2V_3O_9$  présentée précédemment nous a permis d’envisager d’affiner la structure magnétique du composé. Cet affinement a été réalisé en utilisant le modèle de coordonnées sphériques et en distinguant le cas où les atomes sont déplacés de façon coopérative au sein des chaînes et celui où ils sont déplacés vers le même oxygène pontant formant ainsi des paires V – V. Dans les deux cas, les deux types d’arrangements possibles des spins ont été traités, à savoir couplage ferromagnétique et antiferromagnétique. Les moments magnétiques ont été fixés à  $1,73 \mu_B$ . Le tableau ci-dessous résume les différents modèles testés et le facteur d’accord auxquels ils ont conduit. Dans tous les cas, les positions atomiques des atomes de vanadium V(3) ne sont pas affinées.

coopératif		Paire V – V	
ferromagnétique	antiferromagnétique	ferromagnétique	antiferromagnétique
Rmagn. = 20,30	12,7	22,84	45,11

A la vue de ces résultats, nous pouvons, en premier lieu, conclure que le déplacement coopératif intra chaîne est privilégié à la formation d’entités V – V. Il semblerait, ensuite, que l’arrangement des spins de manière antiferromagnétique prédomine sur celui de type

ferromagnétique. L'affinement des coordonnées atomiques de tous les atomes et de l'angle d'inclinaison des spins par rapport à l'axe  $b$ , dans les conditions optimisées, a permis d'améliorer le facteur d'accord,  $R_{\text{magn.}} = 9,01$  dans le cas d'un même axe d'inclinaison. Les résultats indiquent que les spins sont déviés colinéairement de  $10^\circ$  par rapport à l'axe  $b$  (Fig.16). Les résultats de l'affinement sont reportés dans le tableau 13. La valeur obtenue dans le cas d'un vrai « canted-spin » est très légèrement supérieure ( $R_{\text{magn.}} = 9,93$ ). Elle est néanmoins privilégiée en considérant l'allure de la réponse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

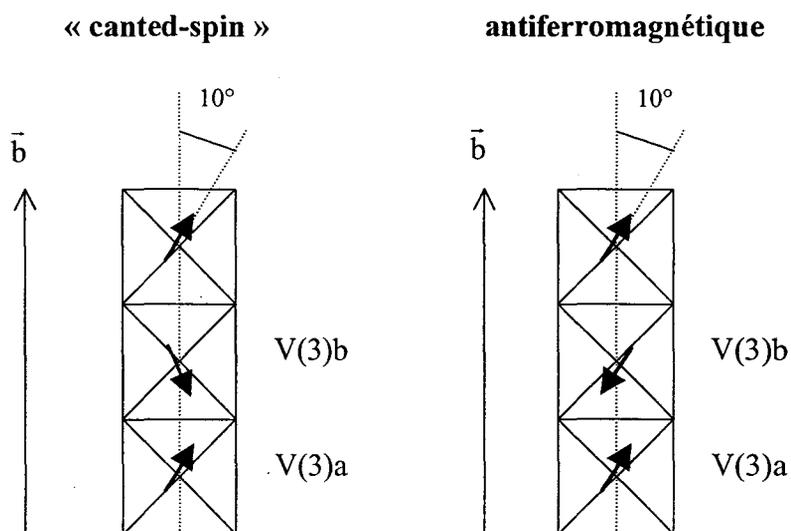


Fig. 16 : inclinaison des spins dans les chaînes d'octaèdres

	x	y	z	$\mu$	spin
V(3)a	0,983(9)	0,025(11)	0,449(9)	1,73	$\nearrow$
V(3)b	-0,983(9)	0,525(11)	-0,449(9)	1,73	$\searrow$

Tableau 13 : coordonnées atomiques, moments magnétiques et orientation des spins des atomes de vanadium V(3) dans la maille.

Les résultats confirment, d'une part, le caractère coopératif du déplacement de l'atome de vanadium V(3) le long des chaînes d'octaèdres annoncé dans la discussion (II – 2.3.) et, d'autre part, l'apparition d'une composante de faible ferromagnétisme due à l'inclinaison des spins résultant de l'anisotropie magnétique du champ cristallin écartant ainsi la présence d'une éventuelle impureté paramagnétique pour expliquer la variation de susceptibilité en dessous de 20K. Il faut néanmoins rester prudent quant aux valeurs des facteurs d'accord  $R_{\text{magn.}}$  de la phase magnétique. En effet, la maille magnétique restant identique à la maille nucléaire, il n'existe pas d'information purement magnétique qui aurait permis un affinement sans ambiguïté.

## II – 3 Les composés $Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9$ ( $0 \leq x \leq 2$ ) [47]

### II – 3.1. Synthèses des phases $Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9$ sous forme pulvérulente

#### II – 3.1.1. Partie expérimentale

La phase  $Sr_2V_3O_9$  a été préparée à partir du divanadate de strontium et d'oxyde de vanadium IV selon la réaction :



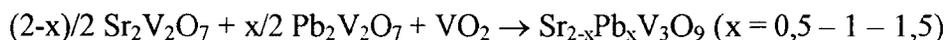
Le mélange stœchiométrique est introduit dans un tube d'or placé en tube de silice scellé sous vide d'air et chauffé à 900°C pendant 5 jours.

$Pb_2V_3O_9$  a été synthétisé, dans les mêmes conditions expérimentales, à partir de divanadate de plomb. L'équation de la réaction est la suivante :



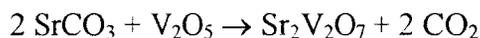
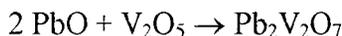
La préparation est portée à 600°C pendant 5 jours.

L'obtention des phases mixtes  $Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9$  a été réalisé à partir des divanadates de plomb et de strontium et de  $VO_2$  :



Les préparations sont chauffées en tube d'or placé dans un tube de silice scellé sous vide dans un intervalle de température compris entre 700 et 900°C suivant le taux de substitution. Un broyage intermédiaire est nécessaire pour l'obtention de phases pures sous forme de poudre.

Le divanadate de plomb et de strontium ont préalablement été préparés à partir d'oxyde de plomb, de carbonate de strontium et d'oxyde de vanadium  $V_2O_5$  suivant les réactions :

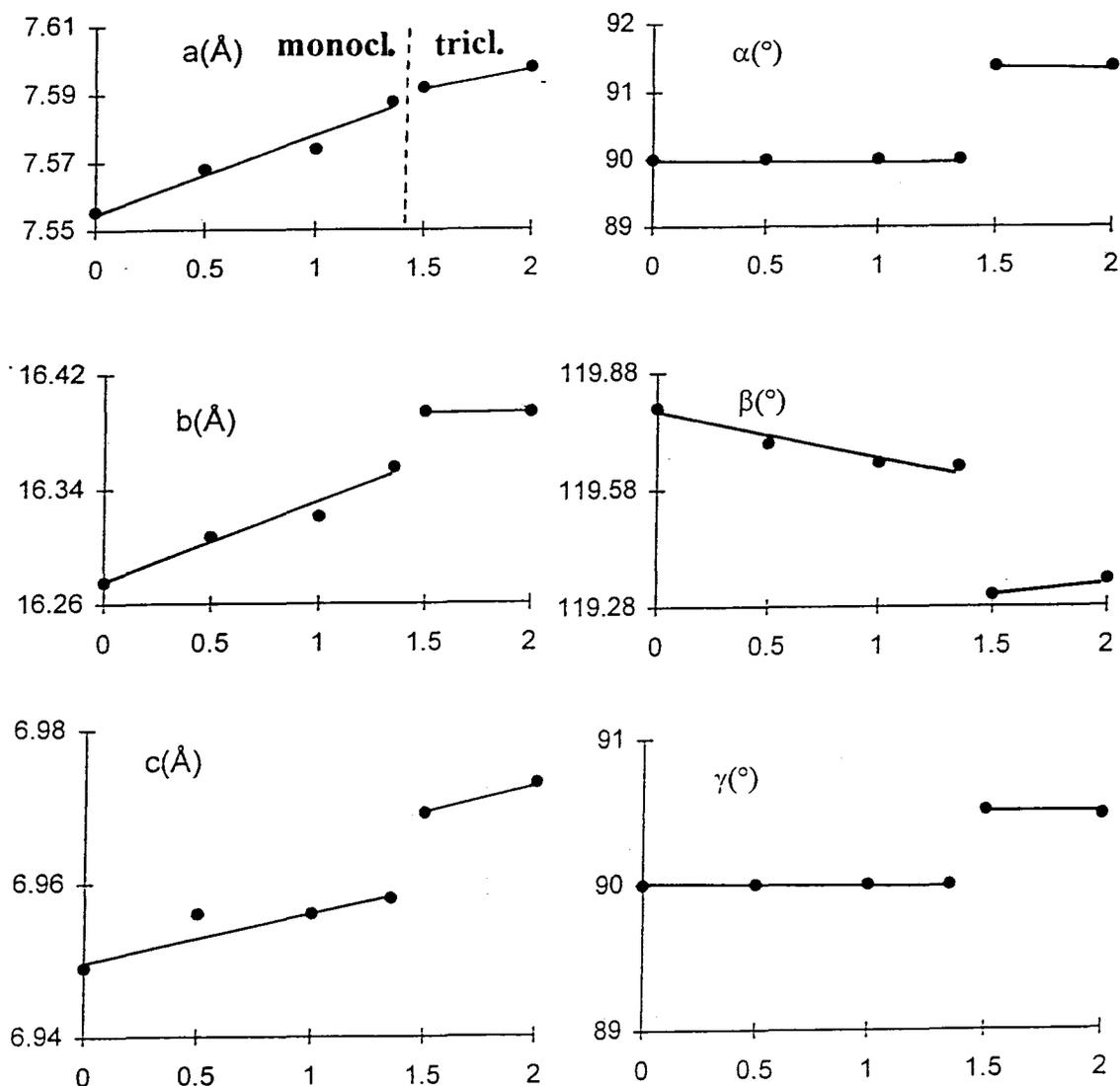


Les mélanges stœchiométriques sont portés à 700°C pendant 3 jours.

L'oxyde de vanadium  $VO_2$  a été synthétisé à partir du mélange  $V_2O_3 - V_2O_5$  (1 : 1), placé dans un tube de silice scellé sous vide et chauffé à 800°C pendant 4 jours.

Enfin, l'oxyde de vanadium III a été préalablement préparé par réduction de  $V_2O_5$  sous un flux d'hydrogène à 850°C.





**Fig. 18 : Evolution des paramètres de maille de la solution solide  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$**

Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  augmentent avec le taux de substitution du strontium par le plomb tandis que  $\beta$  diminue avec  $x$ . L'examen des diagrammes de diffraction montre qu'à partir de  $x$  égal à 1,5 une distorsion triclinique apparaît. Cette distorsion est clairement mise en évidence par l'éclatement de certaines réflexions  $hkl$  en deux raies distinctes  $hkl$  et  $\bar{h}\bar{k}l$ . Les intensités intégrées des réflexions ont été mesurées pour la phase monoclinique  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  et la phase triclinique  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Les résultats sont présentés dans le tableau 15. Les intensités des réflexions ont été calculées à l'aide du programme LAZYPULVERIX [9] en utilisant les résultats des études structurales présentées dans les paragraphes suivants.

hkl		Sr <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>9</sub>				Pb <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>9</sub>		
Sr <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	Pb <sub>2</sub> V <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	2θ <sub>obs.</sub>	2θ <sub>calc.</sub>	I <sub>obs./I<sub>o</sub></sub>	I <sub>calc./I<sub>o</sub></sub>	2θ <sub>obs.</sub>	2θ <sub>calc.</sub>	I <sub>obs./I<sub>o</sub></sub>
0 2 0	0 2 0	n.o.	10.86	n.o.	1.3	10.79	10.79	40.3
0 2 1	0 2 $\bar{1}$	n.o.	18.30	n.o.	3.7	17.88	17.88	30.9
	0 2 1					18.45	18.45	43.5
1 3 0	1 $\bar{3}$ 0	21.25	21.24	3.5	4.7	20.82	20.83	18.8
	1 3 0					21.31	21.31	24.3
0 4 0	0 4 0	21.82	21.83	7.4	4.5	21.68	21.68	36.1
1 1 1	1 $\bar{1}$ 1	25.12	25.11	25.2	32.9	24.68	24.68	13.0
	1 1 1					25.02	25.02	20.3
2 2 $\bar{1}$	2 $\bar{2}$ $\bar{1}$	n.o.	26.01	n.o.	0.0	n.o.	25.81	7.3
	2 2 $\bar{1}$					25.94	25.94	n.o.
0 4 1	0 4 $\bar{1}$	26.40	26.40	4.5	6.9	25.81	25.82	28.2
	0 4 1					26.62	26.62	11.0
2 0 0	2 0 0	27.17	27.18	41	46.1	26.92	26.91	60.9
2 0 $\bar{2}$	2 0 $\bar{2}$	28.55	28.56	100	88.6	28.50	28.50	100
2 2 0	2 $\bar{2}$ 0	29.35	29.35	19.7	21	28.84	28.83	12.2
	2 2 0					29.29	29.31	5.1
0 0 2	0 0 2	29.60	29.60	42.6	49.8	29.39	29.38	60.4
1 3 1	1 $\bar{3}$ 1	n.o.	29.58	n.o.	24.2	n.o.	28.85	7.9
	1 3 1					29.74	29.75	n.o.
1 5 0	1 $\bar{5}$ 0	30.65	30.64	19.8	19.7	30.13	30.12	17.3
	1 5 0					30.69	30.70	23.6
2 2 $\bar{2}$	2 $\bar{2}$ $\bar{2}$	n.o.	30.64	n.o.	0.1	30.25	30.43	9.3
	2 2 $\bar{2}$					n.o.	30.67	n.o.
1 5 $\bar{1}$	1 $\bar{5}$ $\bar{1}$	30.95	30.95	98.4	100	30.63	30.62	58.2
	1 5 $\bar{1}$					30.92	30.92	60.5
0 2 2	0 2 $\bar{2}$	31.61	31.62	8.1	14.3	n.o.	31.04	n.o.
	0 2 2					n.o.	31.72	n.o.
2 4 $\bar{1}$	2 $\bar{4}$ $\bar{1}$	n.o.	32.34	n.o.	2.1	32.03	32.04	4.4
	2 4 $\bar{1}$					32.26	32.25	5.6
0 6 0	0 6 0	33.01	33.00	6.4	3.4	32.77	32.77	9.1
2 4 0	2 $\bar{4}$ 0	35.12	35.12	25	30.2	34.41	34.41	9.1
	2 4 0					35.22	35.22	6.8
2 4 $\bar{2}$	2 $\bar{4}$ $\bar{2}$	36.23	36.23	10.3	10.7	n.o.	35.88	8.0
	2 4 $\bar{2}$					36.29	36.29	n.o.
3 1 $\bar{1}$	3 $\bar{1}$ $\bar{1}$	36.49	36.49	3.3	3.5	n.o.	36.16	n.o.
	3 1 $\bar{1}$					n.o.	36.31	n.o.
1 5 1	1 $\bar{5}$ 1	37.07	37.07	31	41.3	36.13	36.13	22.0
	1 5 1					37.35	37.35	26.8
1 5 $\bar{2}$	1 $\bar{5}$ $\bar{2}$	37.86	37.86	14.3	17.6	37.16	37.17	13.2
	1 5 $\bar{2}$					n.o.	38.14	n.o.

n.o. : non observé

**Tableau 15 : diagramme de poudre théorique et observé pour Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )**

## II – 3.2. Structure des phases monocliniques $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$ ( $x < 1,5$ )

### II – 3.2.1. Obtention des monocristaux

Des monocristaux de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  ont été préparés par chauffage du mélange des produits de départ à  $1020^\circ\text{C}$  pendant 4 jours suivi d'un refroidissement lent ( $4^\circ\text{C}/\text{h}$ ) jusqu'à  $850^\circ\text{C}$ . Une plaquette parallélépipédique orange de dimension  $400 \times 60 \times 80 \mu\text{m}$  a été isolée et utilisée pour la détermination structurale.

Les phases  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$  avec  $x$  égal à 1 et 1,5 préparées sous forme pulvérulentes sont rechauffées à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 4 jours. Là encore, un refroidissement lent ( $5^\circ\text{C}/\text{h}$ ) s'est avéré nécessaire à l'obtention de monocristaux semblables à ceux obtenus pour  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .

### II – 3.2.2. Affinement des structures par diffraction X sur monocristal

La structure de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  a été décrite parallèlement à notre étude par J. Feldmann et Hk. Müller-Buschbaum [33] dans le groupe spatial non conventionnel  $I2/a$  avec les paramètres  $a_1 = 6,929 \text{ \AA}$ ,  $b_1 = 16,246 \text{ \AA}$ ,  $c_1 = 7,260 \text{ \AA}$ ,  $\beta_1 = 115,82^\circ$ . Nous avons préféré utiliser le groupe spatial conventionnel  $C2/c$  correspondant aux paramètres de maille du tableau 14. Le passage de la maille I à la maille C s'effectue à l'aide de la matrice :

$$\begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

Une étude préliminaire par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg confirme la symétrie de Laüe  $2/m$ . L'absence systématique des réflexions  $hkl$  avec  $h+k = 2n+1$  indique un réseau de Bravais C ; l'absence des réflexions  $h0l$  avec  $l = 2n+1$  limite les groupes spatiaux possibles à  $Cc$  et  $C2/c$  ; résultats concordant avec ceux annoncés antérieurement par Bouloux *et al.* [7] pour  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Les intensités des réflexions sont ensuite mesurées à l'aide des diffractomètres Philips PW1100 pour  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  et  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{1,5}\text{V}_3\text{O}_9$  et Enraf-Nonius CAD-4 pour le composé  $\text{SrPbV}_3\text{O}_9$ . Dans le cas de  $\text{Sr}_{0,5}\text{Pb}_{1,5}\text{V}_3\text{O}_9$ , la maille obtenue sur monocristal est de symétrie monoclinique ; d'après l'étude sur poudre, elle devrait être triclinique. En fait, l'étude structurale révélera que la composition du monocristal étudié est  $\text{Sr}_{0,67}\text{Pb}_{1,33}\text{V}_3\text{O}_9$ .

Les conditions de mesures, pour les trois composés, sont rassemblées dans le tableau 16. Dans les trois cas, un demi espace réciproque a été exploré en se limitant à  $\theta \leq 36^\circ$  soit

$-12 \leq h \leq 12$ ,  $-26 \leq k \leq 26$  et  $0 \leq l \leq 11$ . Les intensités des réflexions ont été corrigées du facteur de Lorentz et de la polarisation. Les facteurs de diffusion atomique extraits des Tables Internationales de Radiocristallographie [34] ont été introduits pour les atomes neutres. Les corrections de la dispersion anormale ont été appliquées en utilisant les données de Cromer et Liberman [35]. Les corrections d'absorption ont été appliquées en utilisant la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [10], dans un premier temps à partir de la stœchiométrie attendue et ont ensuite été améliorées avec les stœchiométries déduites de l'affinement.

Pour les trois composés, l'étude structurale a été menée à terme dans le groupe spatial centrosymétrique  $C2/c$  en appliquant la méthode de l'atome lourd.

### *Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>*

Les conditions de collecte des intensités ont conduit à l'enregistrement de 3647 réflexions; parmi celles-ci 2480, d'intensité telles que  $I > 3\sigma(I)$  ( $\sigma(I)$ , écart-type sur l'intensité), sont considérées comme significatives. Elles sont regroupées en 1254 groupes de réflexions équivalentes dans le groupe de Laue  $2/m$ .

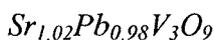
L'étude de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes de strontium dans deux sites (4e) indépendants (0,y,1/4) conduisant aux facteurs d'accord  $R = 0,46$  et  $R_w = 0,49$ . La synthèse de Fourier différence suivante conduit à la localisation des atomes de vanadium dans deux sites (4e) (0,y,1/4) et un site (4d) (1/4,3/4,0) permettant une baisse sensible des facteurs d'accord ( $R = 0,22$  et  $R_w = 0,25$ ). La synthèse de Fourier différence suivante permet de localiser 36 atomes d'oxygène, pour la maille complète, répartis sur quatre sites (8f) (x,y,z) et un site (4e) (0,y,1/4). L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope conduit aux facteurs d'accord  $R = 0,152$  et  $R_w = 0,154$ .

Cependant, la synthèse de Fourier différence consécutive met en évidence des maxima de densité dans le plan (010), autour de la position (1/4,3/4,0) occupée par les atomes de vanadium V(3). L'occupation à 50% du site général (8f) (x,y,z) a donc été privilégiée à l'occupation totale du site (4e) central et permet un abaissement notable des facteurs d'accord ( $R = 0,086$  et  $R_w = 0,107$ ).

L'introduction, dans les derniers cycles d'affinement, des paramètres d'agitation thermique anisotrope, de l'extinction secondaire et d'un schéma de pondération permet d'accéder aux valeurs finales  $R = 0,050$  et  $R_w = 0,057$ .

**Tableau 16 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour les composés  $Sr_{2-x}Pb_xV_3O_9$**

	$Sr_2V_3O_9$	$Sr_{1,02}Pb_{0,98}V_3O_9$	$Sr_{0,67}Pb_{1,33}V_3O_9$
<b><u>Données cristallographiques</u></b>			
Symétrie	monoclinique	monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c	C2/c	C2/c
Paramètres de maille (Å)	a = 7,555(1) b = 16,275(2) c = 6,948(1) $\beta = 119,78(1)^\circ$	a = 7,574(2) b = 16,321(5) c = 6,956(2) $\beta = 119,65(1)^\circ$	a = 7,588(1) b = 16,35(2) c = 6,958(8) $\beta = 119,64(5)^\circ$
Volume (Å <sup>3</sup> )	741,5	747,3	750,5
Densité (calc., g.cm <sup>-3</sup> )	4,20	5,260	5,61
Z	4	4	4
<b><u>Collecte des intensités</u></b>			
Equipement	Philips PW1100	CAD-4 Enraf-Nonius	Philips PW1100
$\lambda(MoK\alpha)$ (monochromateur au graphite)	0,7107 Å	0,7107 Å	0,7107 Å
Mode de balayage	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage	1,2	1,6 + 0,34 tan $\theta$	1,1
Domaine angulaire	2 - 36	2 - 36	2 - 36
Réflexions de référence	002, 221, 202	1 3 $\bar{2}$ , $\bar{1}$ 5 1, $\bar{1}$ 5 0, 2 0 $\bar{2}$ , 0 2 $\bar{2}$	$\bar{2}$ 0 0, 0 0 $\bar{2}$ , 20 $\bar{2}$
Espace réciproque exploré	-12 $\leq h \leq 12$ -26 $\leq k \leq 26$ 0 $\leq l \leq 11$	-12 $\leq h \leq 12$ -26 $\leq k \leq 26$ 0 $\leq l \leq 11$	-12 $\leq h \leq 12$ -26 $\leq k \leq 26$ 0 $\leq l \leq 11$
Nombre de réflexions mesurées	3647	2859	3653
nombre de réflexions I > 3 $\sigma$ (I)	2480	2421	1267
nombre de réflexions indépendantes	1254	1212	698
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> ) (pour $\lambda K\alpha=0.7107$ Å)	188,97	336,54	379,44
faces délimitant le cristal et distances par rapport à l'origine (mm)	$\left. \begin{matrix} 101 \\ \bar{1}0\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.200$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}01 \\ 10\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.030$ $\left. \begin{matrix} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{matrix} \right\} 0.040$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}11 \\ \bar{1}\bar{1}\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.030$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 11\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.040$	$\left. \begin{matrix} 101 \\ \bar{1}0\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.100$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}01 \\ 10\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.020$ $\left. \begin{matrix} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{matrix} \right\} 0.035$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 11\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.030$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}\bar{1}\bar{1} \\ 11\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.021$	$\left. \begin{matrix} 101 \\ \bar{1}0\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.20$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}01 \\ 10\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.008$ $\left. \begin{matrix} 010 \\ 0\bar{1}0 \end{matrix} \right\} 0.010$ $\left. \begin{matrix} \bar{1}11 \\ \bar{1}\bar{1}\bar{1} \end{matrix} \right\} 0.005$
facteur de transmission min. et max.	0,21 - 0,36	0,12 - 0,30	0,26 - 0,53
facteur de regroupement (Rint)	0,048	0,036	0,050
<b><u>affinement</u></b>			
nombre de paramètres affinés	72	71	75
$R = \sum [  Fo  -  Fc  ] / \sum Fo$	0,050	0,037	0,060
$Rw = [\sum w ( Fo  -  Fc )^2 / \sum w Fo^2]^{1/2}$	0,057	0,036	0,050
avec $w = 1/\sigma(Fo)$			

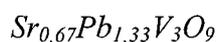


2421 réflexions significatives ( $I > 3\sigma(I)$ ) ont été utilisées. Elles sont regroupées dans le groupe de Laue 2/m. La moyenne des réflexions équivalentes conduit à 1212 réflexions indépendantes ; le facteur de regroupement interne vaut 0,032.

L'affinement de la structure a été mené de la même manière que précédemment. Les atomes de strontium et de plomb se partagent les deux sites (4e) (0,y,1/4) en considérant en premier lieu une répartition Sr/Pb de 1/2 / 1/2 dans chacun des sites. Les atomes de vanadium se répartissent sur deux sites (4e) et un site (8f) occupé à moitié. Les atomes d'oxygène occupent quatre sites (8f) et un site (4e). L'affinement des taux d'occupation Sr/Pb, des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope converge jusqu'aux valeurs  $R = 0,087$  et  $R_w = 0,087$ . Les taux d'occupation Sr/Pb s'affinent aux valeurs 0,54/0,46 et 0,48/0,52 pour les sites mixtes (4e) conduisant à la stœchiométrie  $Sr_{1,02}Pb_{0,98}V_3O_9$  très proche de la composition du mélange réactionnel.

La synthèse de Fourier différence suivante révèle toutefois des maxima de densité autour des positions des sites mixtes. Dans un premier temps, nous avons attribué ce phénomène à un désordre statistique des cations  $Pb^{2+}$ . Toutefois, l'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope a permis de corriger ce phénomène. L'affinement structural conduit aux facteurs d'accord  $R = 0,037$  et  $R_w = 0,043$ .

En introduisant un schéma de pondération dans les derniers cycles, l'affinement structural converge aux valeurs finales  $R = 0,037$  et  $R_w = 0,036$ .



3653 réflexions ont été mesurées. Seules 1267 sont considérées comme significatives. Les réflexions équivalentes sont regroupées dans le groupe de Laue 2/m puis moyennées, il résulte 698 réflexions indépendantes.

L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope de tous les atomes, y compris les deux sites mixtes Sr/Pb occupés à 3/4 / 1/4 (répartition arbitraire correspondant à la stœchiométrie du mélange initial), conduit aux facteurs d'accord  $R = 0,148$  et  $R_w = 0,166$ . Comme pour  $Sr_{1,02}Pb_{0,98}V_3O_9$ , des maxima de densité électronique apparaissent de part et d'autre des positions des sites mixtes. Cependant, l'agitation thermique anisotrope ne permet pas de corriger ce phénomène. Nous avons donc privilégié, pour nos sites mixtes, deux sites (8f) occupés à moitié aux positions particulières (0,y,1/4). L'affinement des taux d'occupation de ces sites Sr/Pb conduit à la répartition 0,35/0,65 et 0,70/0,30 dans les deux sites menant ainsi à la stœchiométrie  $Sr_{0,67}Pb_{1,33}V_3O_9$ . L'introduction

des coefficients d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes permet une convergence des facteurs d'accord aux valeurs  $R = 0,075$  et  $R_w = 0,091$ .

Il est intéressant de préciser que nos tentatives pour distinguer l'espèce  $Pb^{2+}$  de  $Sr^{2+}$  d'un même site en délocalisant uniquement les atomes de plomb en position générale tout en conservant le strontium dans sa position particulière, ont échouées. En effet, un tel arrangement augmente très fortement les facteurs de température isotropes des atomes de strontium ainsi que les facteurs d'accord.

La moyenne de la densité électronique calculée à la suite de la synthèse de Fourier différence suivante met en évidence des maxima de densité apparaissant de part et d'autre des sites tétraédriques  $(0,y,1/4)$  occupés par les atomes de vanadium  $V(1)$  et  $V(2)$ . Une délocalisation partielle de ces atomes en position générale  $(8f)$  autour de la position particulière centrale a été nécessaire. L'affinement des taux d'occupation de ces atomes simultanément à leur coefficient d'agitation thermique n'a pas pu être réalisé de manière concluante. Par contre les meilleurs facteurs d'accord ( $R = 0,06$  et  $R_w = 0,05$ ) sont obtenus pour une occupation de 30% de la position générale, avec un facteur de température isotrope fixé à  $0,4 \text{ \AA}^2$ , et de 70% de la position particulière. Ces répartitions pourraient traduire une déformation triclinique de la maille et/ou l'utilisation d'un cristal mâclé. Cependant il est remarquable de constater que les paramètres de maille affinés à partir des angles  $\theta$  des 25 réflexions de la procédure de recherche automatique correspondent parfaitement, sur les courbes de la figure 20, à la composition  $x = 1,33$  déduite de l'affinement des taux d'occupation. On peut donc admettre que la composition du cristal étudié dévie sensiblement de la composition du mélange initial.

Les positions atomiques, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents sont regroupés, pour les trois composés étudiés, dans le tableau 17. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont reportés dans le tableau 18. Les distances métal-oxygène et les angles dans les différents polyèdres de coordination sont présentés dans le tableau 19. Par simplification nous n'avons pas reportés les valeurs correspondant à  $V(1)$  et  $V(2)$ , les distances V-O sont alors comprises entre  $1,56$  et  $1,94 \text{ \AA}$ .

Atome	site	Occ.	x	y	z	Beq(Å <sup>2</sup> )
Sr(1)/Pb(1)	a 4e	1	0	-.12735(4)	1/4	1.07(2)
	b 4e	.540(5) / .46	0	-.12554(3)	1/4	1.62(2)
	c 8f(1/2)	.36(1) / .64	.0079(39)	-.1249(1)	.2361(41)	1.67(21)
Sr(2)/Pb(2)	4e	1	0	.45161(4)	1/4	0.96(2)
	4e	.484(5) / .52	0	.45223(3)	1/4	1.74(2)
	8f(1/2)	.31(1) / .69	-.0247(18)	.4525(1)	.2369(39)	1.59(25)
V(1)	4e	1	0	.65981(7)	1/4	0.57(3)
	4e	1	0	.6602(1)	1/4	0.63(4)
	4e	.70(n.a.)	0	.6589(8)	1/4	0.53(12)
V(1)'	-	-	-	-	-	-
	8f(1/2)	.30(n.a.)	.0361(29)	.6633(22)	.2890(30)	0.40(n.a.)
V(2)	4e	1	0	.07930(7)	1/4	0.62(3)
	4e	1	0	.07986(8)	1/4	0.73(4)
	4e	.70(n.a.)	0	.0793(11)	1/4	0.73(14)
V(2)'	-	-	-	-	-	-
	8f(1/2)	.30(n.a.)	.0290(36)	.0826(27)	.2844(35)	0.40(n.a.)
V(3)	8f	1/2	.28453(3)	.75531(2)	.0339(3)	0.59(6)
	8f	1/2	.2897(3)	.7553(1)	.0399(3)	0.52(7)
	8f	1/2	.2961(8)	.7558(4)	.0478(10)	1.55(20)
O(1)	8f	1	.1691(6)	.7241(2)	.2250(7)	1.01(10)
	8f	1	.1669(7)	.7234(3)	.2221(8)	1.33(13)
	8f	1	.1637(19)	.7225(7)	.2187(21)	1.93(45)
O(2)	8f	1	.1630(6)	.0200(3)	.2197(8)	1.37(11)
	8f	1	.1622(7)	.0202(3)	.2198(8)	1.46(14)
	8f	1	.1632(20)	.0207(7)	.2212(24)	2.46(51)
O(3)	8f	1	.3864(6)	.0977(2)	.0247(6)	1.02(10)
	8f	1	.3857(7)	.0974(3)	.0253(8)	1.30(13)
	8f	1	.3888(20)	.0971(7)	.0248(21)	1.90(45)
O(4)	8f	1	.8573(6)	.1393(2)	.0096(6)	0.96(10)
	8f	1	.8581(7)	.1394(3)	.0113(8)	1.11(12)
	8f	1	.8552(18)	.1397(6)	.0092(21)	1.32(38)
O(5)	4e	1	0	.2871(3)	1/4	0.90(13)
	4e	1	0	.2869(3)	1/4	0.99(17)
	4e	1	0	.2837(6)	1/4	1.65(33)

remarque : la notation n.a. signifie non affiné

**Tableau 17 : Positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique isotropes équivalents pour les composés : (a)  $Sr_2V_3O_9$ , (b)  $Sr_{1.02}Pb_{0.98}V_3O_9$ , (c)  $Sr_{0.67}Pb_{1.33}V_3O_9$**

		$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Pb(1)/Sr(1)	a	.0053(1)	.00083(2)	.0098(2)	0	.0038(1)	0
	b	.0116(1)	.00126(2)	.01555(2)	0	.0084(1)	0
	c	.013(1)	.00116(6)	.022(2)	.0003(2)	.0174(8)	.00015(28)
Pb(2)/Sr(2)		.0065(1)	.00061(2)	.0081(2)	0	.0041(1)	0
		.0143(1)	.00101(1)	.0132(1)	0	.0095(1)	0
		.009(2)	.00133(6)	.0172(2)	.0001(2)	.011(2)	-.00001(29)
V(1)		.0031(2)	.00045(3)	.0036(2)	0	.0009(2)	0
		.0042(3)	.00051(4)	.0050(3)	0	.0032(4)	0
		.002(1)	.0005(1)	.0027(9)	0	.002(5)	0
V(2)		.0061(4)	.0060(5)	.0075(5)	0	.006(4)	0
		.0038(3)	.00049(4)	.0065(4)	0	.0028(3)	0
		.0005(11)	.0007(2)	.006(1)	0	.008(4)	0
V(3)		.0030(5)	.00043(5)	.0042(6)	.00003(14)	.0008(4)	-.00007(15)
		.0019(6)	.00044(6)	.0043(7)	.0003(1)	.0014(5)	.0002(1)
		.002(2)	.0003(2)	.007(2)	.0002(5)	.004(1)	.00002(64)

Tableau 18 : facteurs d'agitation thermique anisotropes pour les composés : (a)  $Sr_2V_3O_9$ , (b)  $Sr_{1.02}Pb_{0.98}V_3O_9$ , (c)  $Sr_{0.67}Pb_{1.33}V_3O_9$

Tableau 19 : distances inter atomiques (Å) et angles (°) par diffraction X sur monocristal dans  $Sr_2V_3O_9$ ,  $Sr_{1.02}Pb_{0.98}V_3O_9$ ,  $Sr_{0.67}Pb_{1.33}V_3O_9$

**Environnement de Sr(1)/Pb(1)**

	$Sr_2V_3O_9$	$Sr_{1.02}Pb_{0.98}V_3O_9$	$Sr_{0.67}Pb_{1.33}V_3O_9$
Sr(1)/Pb(1)-O(1) <sup>i</sup>	2.780(4)	2.821(5)	2.81(2)
Sr(1)/Pb(1)-O(1) <sup>iii</sup>	2.780(4)	2.821(5)	2.88(2)
Sr(1)/Pb(1)-O(2) <sup>i</sup>	2.735(4)	2.73(1)	2.71(2)
Sr(1)/Pb(1)-O(2) <sup>iii</sup>	2.735(4)	2.73(1)	2.77(2)
Sr(1)/Pb(1)-O(3) <sup>ii</sup>	2.620(4)	2.622(4)	2.63(3)
Sr(1)/Pb(1)-O(3) <sup>iv</sup>	2.620(4)	2.622(4)	2.66(3)
Sr(1)/Pb(1)-O(4) <sup>ii</sup>	2.527(5)	2.538(7)	2.45(4)
Sr(1)/Pb(1)-O(4) <sup>iv</sup>	2.527(5)	2.538(7)	2.64(4)
<Sr(1)/Pb(1)>	2.67	2.68	2.69

**Environnement de Sr(2)/Pb(2)**

Sr(2)/Pb(2)-O(2) <sup>v</sup>	2.685(5)	2.699(8)	2.57(2)
Sr(2)/Pb(2)-O(2) <sup>vii</sup>	2.685(5)	2.699(8)	2.84(2)
Sr(2)/Pb(2)-O(3) <sup>v</sup>	2.740(9)	2.732(5)	2.69(2)
Sr(2)/Pb(2)-O(3) <sup>vi</sup>	2.579(6)	2.591(6)	2.63(3)
Sr(2)/Pb(2)-O(3) <sup>vii</sup>	2.740(9)	2.732(5)	2.78(2)
Sr(2)/Pb(2)-O(3) <sup>viii</sup>	2.579(6)	2.591(6)	2.53(3)
Sr(2)/Pb(2)-O(4) <sup>vi</sup>	2.809(4)	2.832(4)	2.69(1)
Sr(2)/Pb(2)-O(4) <sup>viii</sup>	2.809(4)	2.832(4)	2.96(2)
Sr(2)/Pb(2)-O(5)	2.677(5)	2.699(5)	2.766(2)
<Sr(2)/Pb(2)>	2.72	2.71	2.72

### V(1) tétraédrique

V(1)-O(1)	1.725(5)	1.715(6)	1.72(2)
V(1)-O(1) <sup>iii</sup>	1.725(5)	1.715(6)	1.72(2)
V(1)-O(3) <sup>v</sup>	1.695(7)	1.704(5)	1.70(1)
V(1)-O(3) <sup>vii</sup>	1.695(7)	1.704(5)	1.70(1)
<V(1)-O>	1.71	1.71	1.71
O(1)-V(1)-O(1) <sup>iii</sup>	105.3(6)	106.1(8)	105(2)
2xO(1)-V(1)-O(3) <sup>v</sup>	109.2(6)	109.0(5)	108(1)
2xO(1)-V(1)-O(3) <sup>vii</sup>	113.2(7)	113.5(6)	115(2)
O(3) <sup>v</sup> -V(1)-(3) <sup>vii</sup>	106.8(6)	106.0(6)	107(2)
moyenne	109.5	109.5	109.7

### V(2) tétraédrique

V(2)-O(2)	1.665(5)	1.661(9)	1.66(2)
V(2)-O(2) <sup>iii</sup>	1.665(5)	1.661(9)	1.66(2)
V(2)-O(4)	1.765(3)	1.758(5)	1.78(2)
V(2)-O(4) <sup>iii</sup>	1.765(3)	1.758(5)	1.78(2)
<V(2)-O>	1.72	1.71	1.72
O(2)-V(2)-O(2) <sup>iii</sup>	107.8(7)	108(1)	109(2)
2xO(2)-V(2)-O(4)	110.6(4)	110.4(8)	111(2)
2xO(2)-v(2)-O(4) <sup>iii</sup>	107.5(5)	107.5(8)	107(2)
O(4)-V(2)-O(4) <sup>iii</sup>	112.8(5)	112.9(6)	113(2)
moyenne	109.7	109.7	110.0

### V(3) octaédrique

V(3)-O(1)	1.983(6)	1.977(7)	1.98(2)
V(3)-O(1) <sup>vi</sup>	2.025(6)	2.035(7)	2.05(2)
V(3)-O(4) <sup>ii</sup>	1.965(4)	1.985(5)	1.99(1)
V(3)-O(4) <sup>v</sup>	1.997(4)	1.997(5)	1.99(1)
V(3)-O(5) <sup>ii</sup>	2.185(2)	2.231(2)	2.270(5)
V(3)-O(5) <sup>v</sup>	1.657(2)	1.623(2)	1.558(5)
<V(3)-O(1)>	1.97	1.98	1.97
O(1)-V(3)-O(4) <sup>ii</sup>	86.5(3)	86.6(4)	86.7(9)
O(1)-V(3)-O(4) <sup>v</sup>	92.6(4)	92.4(5)	92(1)
O(1)-V(3)-O(5) <sup>ii</sup>	87.8(2)	86.2(3)	84.5(7)
O(1)-V(3)-O(5) <sup>v</sup>	92.0(3)	94.0(4)	96(1)
O(1) <sup>vi</sup> -V(3)-O(4) <sup>ii</sup>	92.3(4)	91.1(4)	90(1)
O(1) <sup>vi</sup> -V(3)-O(4) <sup>v</sup>	84.5(3)	84.7(4)	84.2(9)
O(1) <sup>vi</sup> -V(3)-O(5) <sup>ii</sup>	77.1(2)	76.5(3)	75.3(6)
O(1) <sup>vi</sup> -V(3)-O(5) <sup>v</sup>	103.1(4)	103.3(4)	104(1)
O(4) <sup>ii</sup> -V(3)-O(5) <sup>ii</sup>	85.4(2)	83.8(3)	81.3(5)
O(4) <sup>ii</sup> -V(3)-O(5) <sup>v</sup>	94.7(3)	95.8(3)	98.4(8)
O(4) <sup>v</sup> -V(3)-O(5) <sup>ii</sup>	79.3(2)	78.7(2)	78.1(5)
O(4) <sup>v</sup> -V(3)-O(5) <sup>v</sup>	100.6(3)	101.7(4)	102.2(8)
moyenne	89.7	89.6	82.7

### Distances V - V

V(3)-V(1)	3.535(3)	3.540(3)	3.56(1)
V(3)-V(1) <sup>vi</sup>	3.416(3)	3.418(3)	3.44(1)
V(3)-V(2) <sup>ii</sup>	3.398(2)	3.426(2)	3.47(2)
V(3)-V(2) <sup>v</sup>	3.268(2)	3.250(2)	3.25(2)
V(3)-V(3) <sup>viii</sup>	3.651(1)	3.666(1)	3.671(1)

Codes de symétrie : ii = x,y,z ; iii = x,y,½ - z ; iv = x,y,½ + z ; v = ½ + x,½ + y,z ; vi = ½ - x,½ - y,z ;  
vii = ½ - x, ½ + y, ½-z ; viii = ½ +x,½ - y, ½ + z

**Tableau 19 : (suite)**

### II – 3.2.3. Diffraction des neutrons sur poudre pour le composé $Sr_2V_3O_9$

Le diagramme de diffraction des neutrons a été enregistré à 290K et à 2K en utilisant une longueur d'onde  $\lambda = 1,5938 \text{ \AA}$  et un large domaine angulaire compris entre 0 et  $160^\circ$  avec un pas de mesure de 0,05 en  $2\theta$ . La structure de  $Sr_2V_3O_9$  a été affinée à partir des données cristallographiques issues de l'étude sur monocristal et en utilisant la méthode de Rietveld (programme FULLPROF97).

L'affinement structural conduit aux facteurs d'accord suivants :

$\chi^2$	R <sub>Bragg</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
2,35	6,00	3,90	10,7	11,2

Ces facteurs témoignent d'une très bonne qualité d'affinement comme le montre l'excellente corrélation entre le profil calculé et celui observé (Fig. 19).

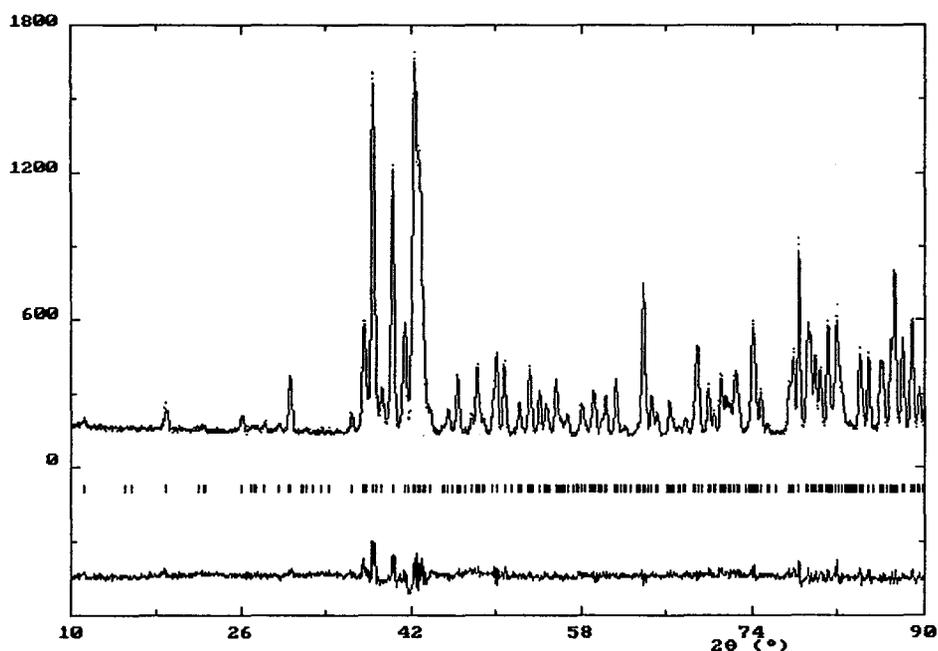


Fig. 19 : diagramme de diffraction des neutrons sur poudre à 290K de  $Sr_2V_3O_9$ .

Les paramètres de maille résultant de l'affinement sont présentés dans le tableau 20. Ils sont en accord avec ceux issus de la diffraction X sur poudre.

	Rayons X	Neutrons
a (Å)	7,555(1)	7,5566(1)
b (Å)	16,275(2)	16,2748(2)
c (Å)	6,948(1)	6,9492(1)
$\beta$ (°)	119,78(1)	119,81(1)

Tableau 20 : paramètres de maille de  $Sr_2V_3O_9$ , affinés en diffraction des neutrons à 290K comparés à ceux issus de la diffraction X.

atome	site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )*
Sr(1)	4e	1	<b>0</b>	<b>-0.12735(4)</b>	<b>1/4</b>	<b>1.07(2)</b>
			0	-0.1271(2)	1/4	0.52(4)
			<i>0</i>	<i>-0.1274(2)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.23(5)</i>
Sr(2)	4e	1	<b>0</b>	<b>0.45161(4)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.96(2)</b>
			0	0.4510(2)	1/4	0.70(5)
			<i>0</i>	<i>0.4515(2)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.16(6)</i>
V(1)	4e	1	<b>0</b>	<b>0.65981(7)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.57(3)</b>
			0	0.65981	1/4	1
			<i>0</i>	<i>0.65981</i>	<i>1/4</i>	<i>1</i>
V(2)	4e	1	<b>0</b>	<b>0.07930(7)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.62(3)</b>
			0	0.07930	1/4	1
			<i>0</i>	<i>0.07930</i>	<i>1/4</i>	<i>1</i>
V(3)	8f	0.5	<b>0.28453(3)</b>	<b>0.75531(2)</b>	<b>0.0339(3)</b>	<b>0.59(6)</b>
			0.28453	0.75531	0.0339	1
			<i>0.2790(80)</i>	<i>0.7550(10)</i>	<i>0.0310(100)</i>	<i>1</i>
O(1)	8f	1	<b>0.1691(6)</b>	<b>0.7241(2)</b>	<b>0.2250(7)</b>	<b>1.01(10)</b>
			0.1699(4)	0.7243(2)	0.2252(5)	1.02(4)
			<i>0.1696(3)</i>	<i>0.7245(1)</i>	<i>0.2245(3)</i>	<i>0.40(4)</i>
O(2)	8f	1	<b>0.1630(6)</b>	<b>0.0200(3)</b>	<b>0.2197(8)</b>	<b>1.37(11)</b>
			0.1633(5)	0.0191(2)	0.2199(5)	1.04(5)
			<i>0.1645(3)</i>	<i>0.0181(1)</i>	<i>0.2203(4)</i>	<i>0.25(5)</i>
O(3)	8f	1	<b>0.3864(6)</b>	<b>0.0977(2)</b>	<b>0.0247(6)</b>	<b>1.02(10)</b>
			0.3850(4)	0.0978(2)	0.0245(4)	0.67(4)
			<i>0.3866(3)</i>	<i>0.0975(1)</i>	<i>0.0248(3)</i>	<i>0.17(5)</i>
O(4)	8f	1	<b>0.8573(6)</b>	<b>0.1393(2)</b>	<b>0.0096(6)</b>	<b>0.96(10)</b>
			0.8574(3)	0.1389(2)	0.0092(4)	0.75(4)
			<i>0.8566(2)</i>	<i>0.1390(1)</i>	<i>0.0091(3)</i>	<i>0.23(4)</i>
O(5)	4e	1	<b>0</b>	<b>0.2871(3)</b>	<b>1/4</b>	<b>0.90(13)</b>
			0	0.2870(2)	1/4	0.61(6)
			<i>0</i>	<i>0.2871(2)</i>	<i>1/4</i>	<i>0.18(7)</i>

\*Beq sont définis par  $Beq = 4/3 \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$

**Tableau 21 : coordonnées atomiques et facteurs de température isotropes de Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, obtenus à partir des données issues de la diffraction des rayons X (gras), des neutrons à 290K (normal) et des neutrons à 2K (italique).**

Il est encore une fois futile de vouloir affiner les coordonnées atomiques des atomes de vanadium. Nous avons donc introduit dans l'affinement les positions atomiques de ces atomes issues de l'étude sur monocristal en fixant les facteurs d'agitation thermique isotrope à la valeur arbitraire de  $1 \text{ \AA}^2$ . Les positions atomiques sont reportées dans le tableau 21, les distances interatomiques dans le tableau 22. La corrélation entre les résultats issus de la diffraction neutronique et ceux de la résolution structurale par diffraction X sur monocristal est excellente.

#### Environnement de Sr(1)

	<i>Rayons X 290 K</i>	<i>Neutrons 290 K</i>	<i>Neutrons 2 K</i>
Sr(1) – O(1)	2,780(4)	2,783(4)	2,768(3)
Sr(1) – O(1)	2,780(4)	2,783(4)	2,768(3)
Sr(1) – O(2)	2,735(4)	2,736(5)	2,722(3)
Sr(1) – O(2)	2,735(4)	2,736(5)	2,722(3)
Sr(1) – O(3)	2,620(4)	2,610(3)	2,617(2)
Sr(1) – O(3)	2,620(4)	2,610(3)	2,617(2)
Sr(1) – O(4)	2,527(5)	2,524(3)	2,526(2)
Sr(1) – O(4)	2,527(5)	2,524(3)	2,526(2)
<i>&lt; Sr – O &gt;</i>	2,67	2,68	2,66

#### Environnement de Sr(2)

Sr(2) – O(2)	2,685(5)	2,686(4)	2,663(3)
Sr(2) – O(2)	2,685(5)	2,686(4)	2,663(3)
Sr(2) – O(3)	2,740(9)	2,751(4)	2,732(3)
Sr(2) – O(3)	2,579(6)	2,583(3)	2,575(2)
Sr(2) – O(3)	2,740(9)	2,751(4)	2,732(3)
Sr(2) – O(3)	2,579(6)	2,583(3)	2,575(2)
Sr(2) – O(4)	2,809(4)	2,800(3)	2,795(2)
Sr(2) – O(4)	2,809(4)	2,800(3)	2,795(2)
Sr(2) – O(5)	2,677(5)	2,671(5)	2,667(4)
<i>&lt; Sr – O &gt;</i>	2,70	2,73	2,69

**Tableau 22 : Comparaison des distances Sr-O (Å) dans Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, obtenues par diffraction X sur monocristal et par diffraction des neutrons sur poudre à 290 K et à 2K.**

### II – 3.2.4. Description de la structure

La structure de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  est constituée de chaînes infinies d'octaèdres  $\text{V}(3)\text{O}_6$  reliés entre eux par leur sommet O(5) parallèles à la direction [101]. Les atomes de vanadium V(1) et V(2) sont en environnement tétraédrique (Fig.20). Un tétraèdre  $\text{V}(2)\text{O}_4$  relie deux octaèdres consécutifs d'une chaîne par mise en commun des atomes d'oxygène O(4). Les tétraèdres  $\text{V}(2)\text{O}_4$  sont situés alternativement au dessus et en dessous de la chaîne. Ces chaînes sont centrées en  $y = \frac{1}{4}$  et  $y = \frac{3}{4}$ . Elles sont connectées entre elles par l'intermédiaire des tétraèdres  $\text{V}(1)\text{O}_4$  pour former des couches parallèles au plan (010) (Fig.21). Un tétraèdre  $\text{V}(1)\text{O}_4$  échange ses deux atomes d'oxygène O(1) avec deux octaèdres  $\text{V}(3)\text{O}_6$  de deux chaînes parallèles. Les atomes de strontium « compensent » les charges électroniques de part et d'autre d'une chaîne infinie. Ainsi, les atomes Sr(1) se situent à l'aplomb des tétraèdres  $\text{V}(1)\text{O}_4$  d'une chaîne et les atomes Sr(2) sont localisés à la verticale des tétraèdres  $\text{V}(2)\text{O}_4$  (Fig.20). La cohésion entre les couches est assurée par les interactions strontium–oxygène de l'espace inter couche.

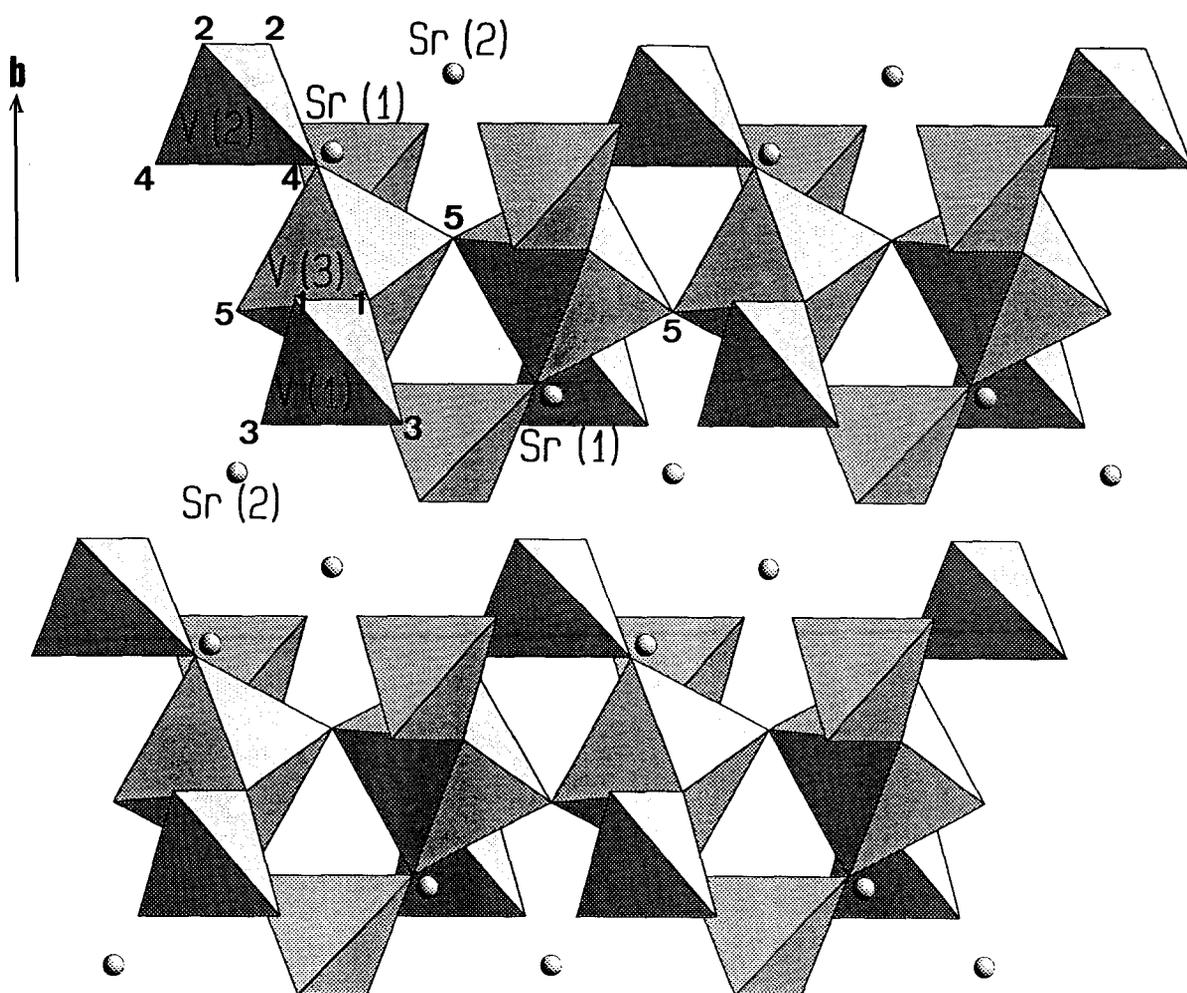
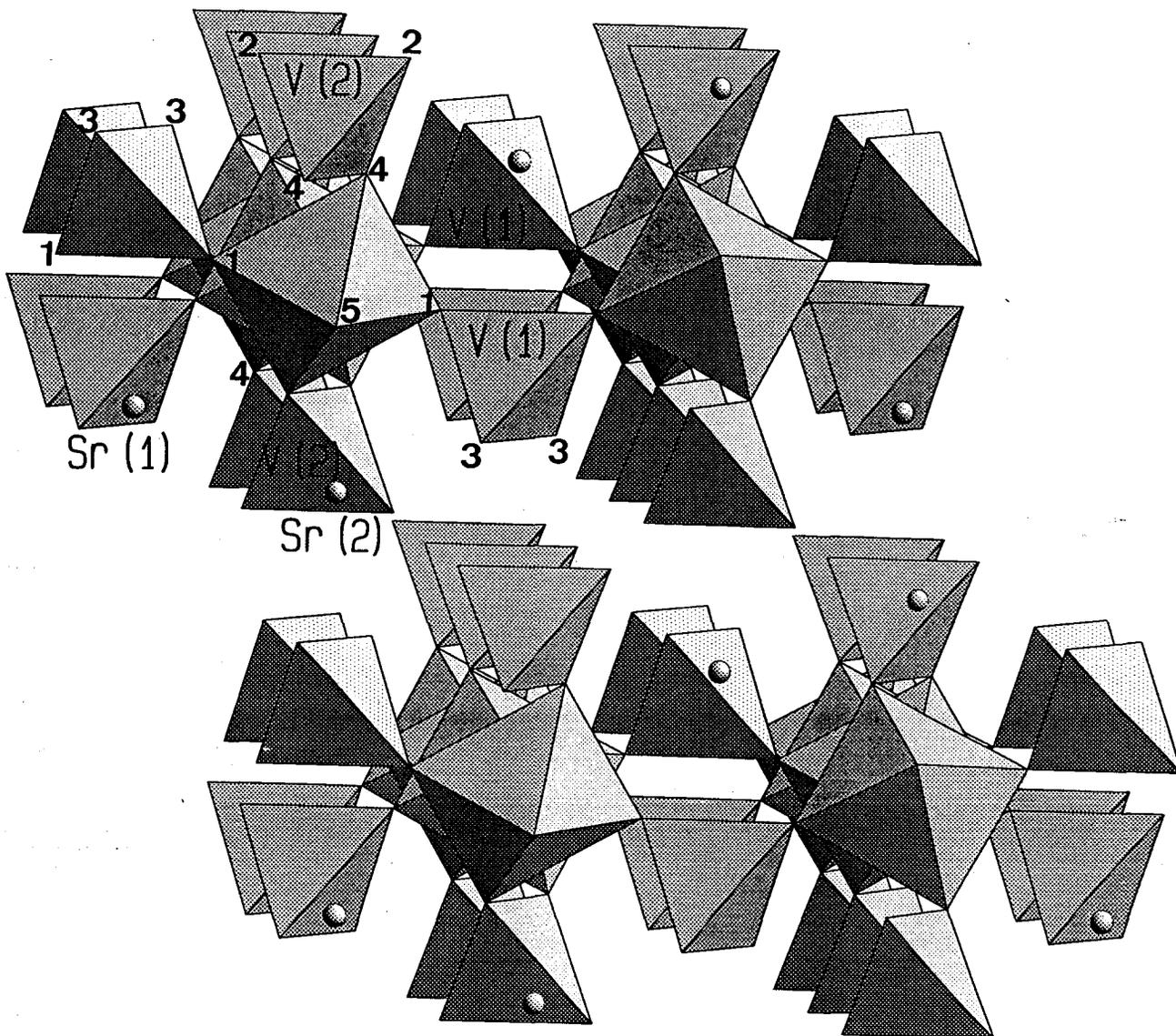


Fig. 20 : projection de la structure de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  dans le plan (101).



**Fig. 21 : projection de la structure dans le plan  $(10\bar{1})$ .**

Au sein des chaînes d'octaèdres, comme pour  $Ba_2V_3O_9$ , l'atome de vanadium V(3) est déplacé du centre de l'octaèdre vers l'oxygène O(5) pour former une liaison vanadyl V=O caractérisée par une distance V(3) – O(5) très courte, 1,657(2) Å, la distance avec l'oxygène O(5) opposé étant évidemment plus longue (2,185(2) Å) (Fig.22). Cet atome d'oxygène O(5) n'est commun qu'aux octaèdres V(3)O<sub>6</sub>. Les atomes de strontium Sr(1) et Sr(2) ont une coordination 8 et 9, respectivement (Fig. 23). Les distances Sr – O varient de 2,5 à 2,8 Å.

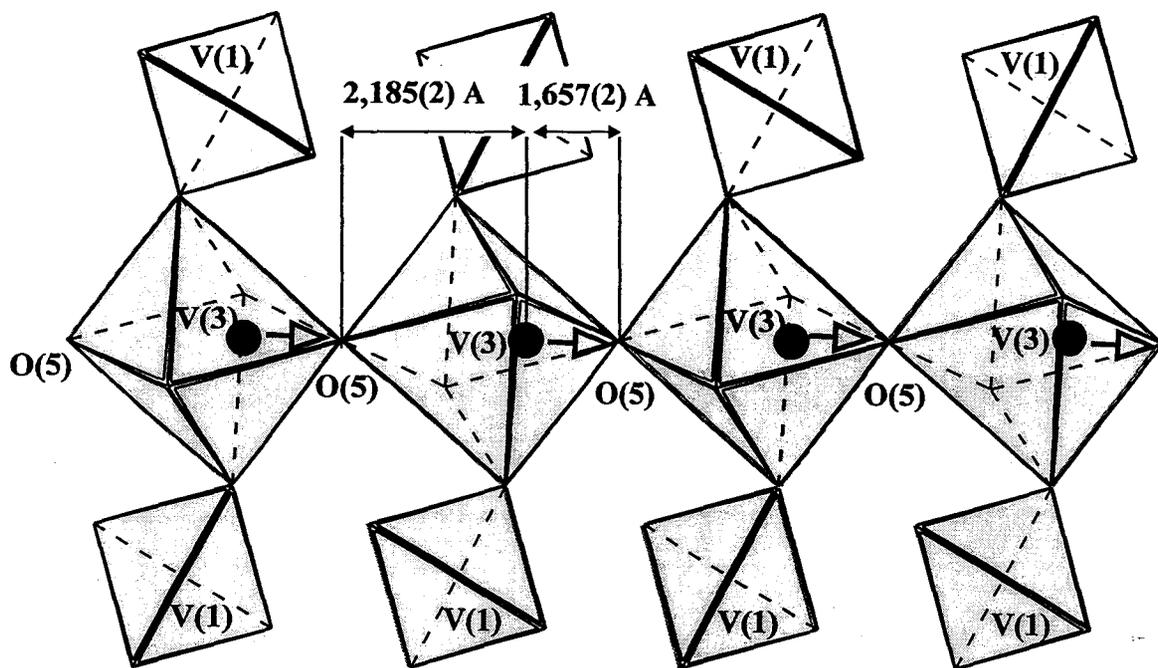


Fig. 22 : liaison vanadyl dans les octaèdres de la structure de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .

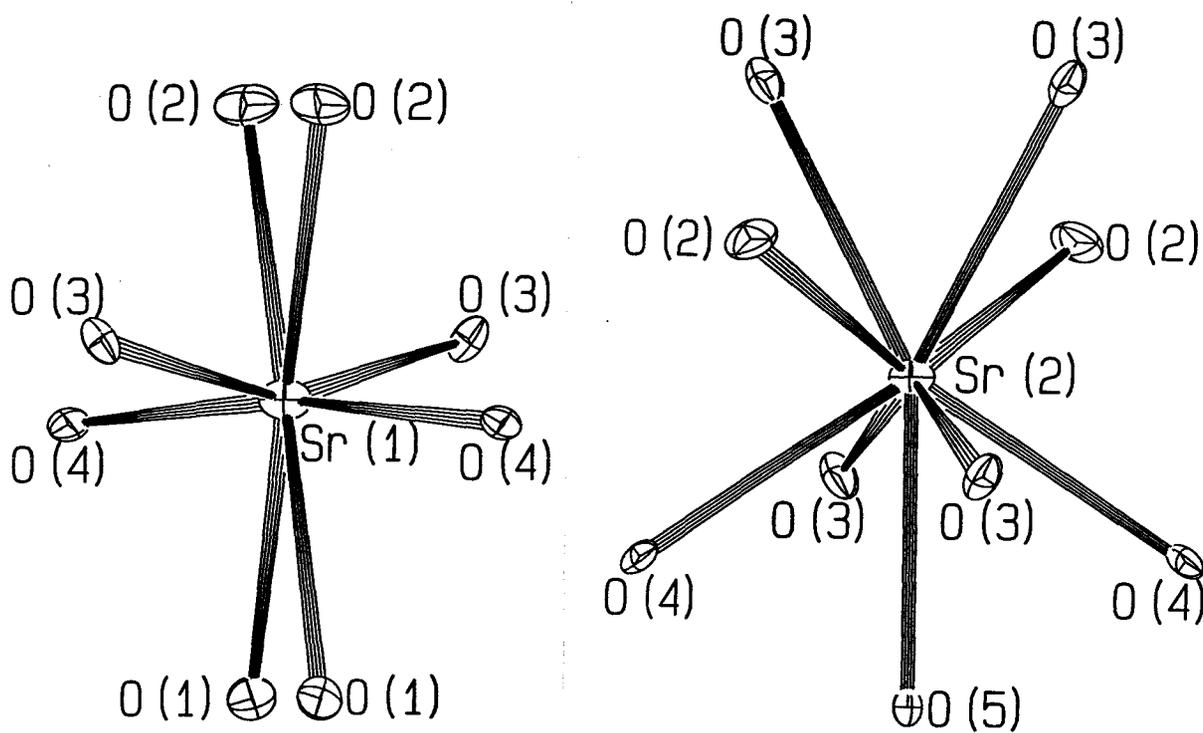


Fig. 23 : Environnement des atomes Sr(1) et Sr(2).

Comme pour la phase de baryum décrite précédemment, il s'agit encore d'un vanadate de vanadyl que nous pouvons formuler  $\text{Sr}_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$ . Il faut cependant souligner que les structures sont totalement différentes : chaînes d'octaèdres reliés par les arêtes de type rutile pour  $\text{Ba}_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$  et chaînes d'octaèdres reliés uniquement par les sommets pour  $\text{Sr}_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$ .

La différence de structure semble liée à la taille du cation divalent. En effet, le rayon ionique du baryum est, quelle que soit la coordinence, sensiblement plus élevé que celui du strontium (tableau 23) lui même voisin de celui de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

$r\text{Ca}^{2+}(\text{VIII}) : 1,12$	$r\text{Sr}^{2+}(\text{VIII}) : 1,26$	$r\text{Pb}^{2+}(\text{VIII}) : 1,29$	$r\text{Ba}^{2+}(\text{VIII}) : 1,42$
$r\text{Ca}^{2+}(\text{IX}) : 1,18$	$r\text{Sr}^{2+}(\text{IX}) : 1,31$	$r\text{Pb}^{2+}(\text{IX}) : 1,35$	$r\text{Ba}^{2+}(\text{IX}) : 1,47$

**Tableau 23: rayons ioniques des atomes de strontium, plomb, calcium et baryum en coordinence VIII et IX.**

Nous avons envisagé l'existence de phases mixtes  $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$ . Elles ont été préparées pour  $x = 0,5 - 1$  et  $1,5$ . La structure est du type  $\text{Ba}_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$ ; la substitution se traduit par une nette diminution des paramètres  $a$  et  $c$ . Nous avons affiné à partir des données de diffraction X sur monocristal les structures des phases correspondant aux compositions nominales  $x = 1$  et  $x = 1,5$ ; les résultats obtenus sont en tous points comparables à ceux de  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  et ne nous les reporterons dans le cadre de ce mémoire pour éviter de trop « l'alourdir ». Signalons cependant que les compositions déduites des affinements des taux d'occupation sont sensiblement différentes des stœchiométries des mélanges de départ :  $\text{Ba}_{1,11}\text{Sr}_{0,89}\text{V}_3\text{O}_9$  et  $\text{Ba}_{0,7}\text{Sr}_{1,3}\text{V}_3\text{O}_9$ . Enfin, des essais de substitution des ions vanadates par des ions phosphates dans  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  ont échoué alors que Müller-Buschbaum a pu préparer  $\text{Sr}_2(\text{VO})(\text{PO}_4)_2$  [36].

Avec le calcium, de rayon ionique nettement plus petit, aucune phase de stœchiométrie  $\text{Ca}_2\text{V}_3\text{O}_9$  n'a pu être préparée.

### *II – 3.2.5. Structure basse température*

Le diagramme de diffraction des neutrons a été enregistré, pour le composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , à 2K. L'affinement de la phase nucléaire a été mené parallèlement à la phase magnétique à partir des données issues de l'affinement à température ambiante. A basse température, même s'ils portent l'information magnétique, les atomes de vanadium sont néanmoins délicats à

affiner comme en témoigne la valeur élevée des écart-types sur les coordonnées. L'affinement a toutefois conduit aux facteurs d'accord finaux :

$\chi^2$	R <sub>Bragg</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
2,46	4,44	2,95	8,36	9,07

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope sont rassemblés dans le tableau 21. Les diagrammes de diffraction enregistrés à 290K et à 2K montrent un déplacement de certaines raies (Fig. 24). Les valeurs des paramètres de maille sont sensiblement plus faibles à basse température, signe de la contraction thermique (Tableau 24).

	290 K	2 K
a (Å)	7,5566(1)	7,5394(1)
b (Å)	16,2748(2)	16,2241(2)
c (Å)	6,9492(1)	6,9487(1)
$\beta$ (°)	119,81(1)	119,78(1)

**Tableau 24 : Paramètres de maille du composé Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> issus de la diffraction des neutrons à 290 K et à 2 K.**

Les distances strontium – oxygène sont en général légèrement inférieures à celles calculées à température ambiante (Tableau 22).

Les chaînes (V(3)O<sub>6</sub>)V(2)O<sub>4</sub> sont parallèles à la direction [101], les feuillets résultant de l'association des chaînes par les tétraèdres V(1)O<sub>4</sub> sont parallèles au plan (010); ces chaînes et ces feuillets sont rigides, les paramètres a et c évoluent donc très peu lorsque la température baisse. Par contre, les feuillets s'empilent selon la direction [010] et la cohésion interfeuillets est assurée par les ions Sr<sup>2+</sup>, il s'en suit une diminution sensible du paramètre b.

Comme on peut le remarquer sur les diagrammes de diffraction neutronique à 290K et à 2K, de nombreuses réflexions aux grands angles (pas de facteur de forme vis à vis des neutrons) sont, à basse température, plus intenses (Fig.25). Ce phénomène est caractéristique d'une faible agitation thermique de l'ensemble des atomes qui se traduit par une valeur plus faible à 2K, de 0,4 Å<sup>2</sup>, des facteurs d'agitation thermique B.

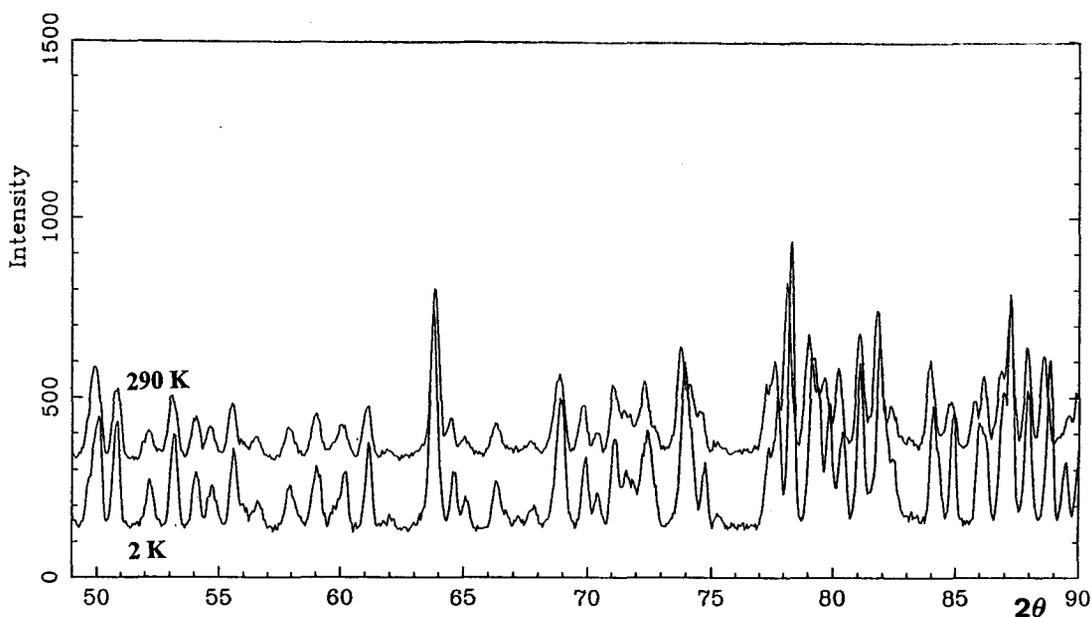


Fig. 24 : Diagrammes de diffraction des neutrons de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  enregistrés à 290K et à 2K.

## II – 3.2.6 Discussion

### II – 3.2.6.1. $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$

Un calcul de valence de liaison a été effectué pour le composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  en utilisant la méthode de Brown et Shannon [15] et les données de Brown et Altermatt [16] dans l'hypothèse d'ions  $\text{V}^{5+}$  et d'ions  $\text{V}^{4+}$  (Tableau 25).

	$\text{V}^{4+}$	$\text{V}^{5+}$
V(1)	4,89	5,15
V(2)	4,86	5,12
V(3)	4,03	4,24

Tableau 25 : valences de liaison des atomes de vanadium dans  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$

L'ensemble de ces résultats indiquent que les atomes de vanadium V(1) et V(2) sont pentavalents, en plein accord avec leur environnement tétraédrique, le vanadium V(3) est tétravalent. La formule de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  peut donc s'écrire, en tenant compte de la liaison vanadyl,  $\text{Sr}_2(\text{V}^{4+}\text{O})(\text{V}^{5+}\text{O}_4)_2$ .

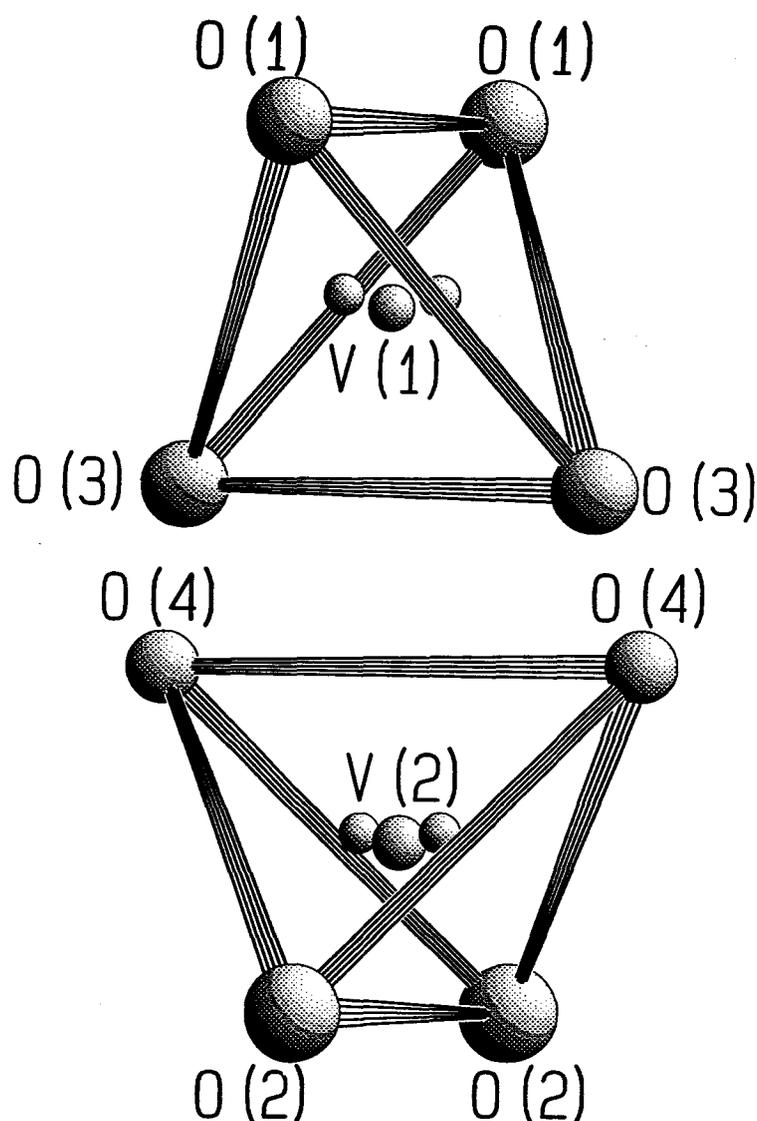
L'ion  $V^{4+}$  est souvent rencontré en coordination octaédrique mais certaines exceptions ont cependant été reportées. Par exemple, le composé  $Sr_2VO_4$  [37] présente des tétraèdres  $V^{4+}O_4$  isolés. Dans les composés  $MV_3O_7$  ( $M = Cd, Ca, Sr$ ) [38], adoptant une structure en feuillets, on trouve deux sortes de pyramides à base carrée  $V^{4+}O_5$  reliées entre elles par des arêtes dans lesquelles les distances  $V=O$  sont de 1,57 et 1,64 Å. Dans d'autres oxydes comme  $SrVO_3$  [39], le site octaédrique ne présente pas de liaison vanadium – oxygène courte en raison de la délocalisation des électrons  $d^1$  sur plusieurs sites cristallographiques qui conduit à un comportement de type semi-conducteur ou métallique. Dans le composé  $Ba_8V_7^{+3/+4/+5}O_{22}$  [40], l'octaèdre  $V^{4+}O_6$  est parfaitement symétrique avec des distances égales à 1,942(1) Å. Dans  $Sr_2V_3O_9$ , la liaison vanadyl est plus longue que dans certains composés comme  $\beta$ - $Ba_2VO(PO_4)_2 \cdot H_2O$  [22] (1,580 Å) ou dans  $A(VO)_2(AsO_4)_2$  [24] ( $A = Ba, Sr$ ) (1,590(6) Å) mais est sensiblement plus courte que celle de  $Ba_2V_3O_9$ . Comme dans le cas de  $Ba_2V_3O_9$ , nous envisageons un déplacement coopératif des atomes de vanadium au sein des octaèdres d'une même chaîne pour éviter la formation peu probable d'entités  $V=O=V$ .

#### II – 3.2.6.2. Substitution partielle de $Sr^{2+}$ par $Pb^{2+}$

L'étude structurale menée sur les composés substitués partiellement au plomb montre que, jusqu'à la composition  $Sr_{1,02}Pb_{0,98}V_3O_9$ , on n'observe pas de différence structurale significative avec le composé au strontium ; les distances  $Sr/Pb-O$  et  $V-O$  demeurent sensiblement les mêmes. Cependant,  $Sr_{1,02}Pb_{0,98}V_3O_9$  se caractérise par une nette augmentation des facteurs d'agitation thermique isotrope pour les sites mixtes  $Sr(1)/Pb(1)$  et  $Sr(2)/Pb(2)$  (1,62(2) Å<sup>2</sup> et 1,74(2) Å<sup>2</sup> respectivement) par rapport à ceux de la phase au strontium (1,07(2) Å<sup>2</sup> et 0,96 Å<sup>2</sup> respectivement). Ce phénomène ne peut pas être attribué aux rayons ioniques des atomes de plomb puisque ces derniers sont quasi identiques, pour une même coordinence, aux rayons ioniques des atomes de strontium (Tableau 23).

On peut donc penser que, là encore, l'effet de la paire libre  $6s^2$  est responsable d'un tel comportement. L'effet du doublet non liant d'un cation tel que  $Pb^{2+}$  ou  $Bi^{3+}$  a largement été discuté par de nombreux auteurs [41-42]. Dans le premier chapitre, nous avons vu que, pour le composé  $PbV_6O_{11}$  [20], ce doublet libre réduisait la symétrie du groupe spatial centrosymétrique  $P6_3/mmc$  au groupe spatial non centrosymétrique  $P6_3mc$ . Dans le composé  $\alpha$ - $PbO$ , le doublet non liant est responsable de l'existence de structures modulées incommensurables [43]. Dans notre cas, la valeur élevée des facteurs d'agitation thermique isotrope peut s'expliquer par une délocalisation du plomb de part et d'autre d'une position centrale (4e). Ce phénomène se confirme lorsque le taux de plomb augmente. Dans

$\text{Sr}_{0,67}\text{Pb}_{1,33}\text{V}_3\text{O}_9$ , le plomb occupe majoritairement le site et est distribué statistiquement autour de la position  $(0,y,1/4)$ . La principale conséquence d'une telle distribution est la délocalisation partielle des atomes de vanadium en environnement tétraédrique de part et d'autre de la position centrale. Cette occupation statistique de deux sites est également responsable de l'augmentation des facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes d'oxygène des tétraèdres qui passent des valeurs 1,01(10), 1,37(11), 1,02(10) et 0,96(10) Å<sup>2</sup> pour  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  à 1,9(5), 2,5(5), 1,9(4) et 1,3(4) Å<sup>2</sup> respectivement pour  $\text{Sr}_{0,67}\text{Pb}_{1,33}\text{V}_3\text{O}_9$ . Ces valeurs élevées sont représentatives d'une position moyenne résultant de la superposition de trois atomes d'oxygène légèrement déplacés les uns des autres correspondant aux trois sites possibles des tétraèdres  $\text{V}(1) + 2 \text{V}(1)'$  et  $\text{V}(2) + 2 \text{V}(2)'$  (Fig.25).



**Fig.25 : Occupation statistique des différents sites par les atomes de vanadium  $\text{V}(1)$  et  $\text{V}(2)$  selon la direction  $[101]$ .**

## II – 3.3. Etude structurale de $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$

### II – 3.3.1 Etude sur monocristal

#### II – 3.3.1.1. Obtention des cristaux

Des cristaux correspondant à la formulation  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  ont été préparés par réduction électrochimique de  $\text{PbV}_2\text{O}_6$  à  $650^\circ\text{C}$  dans un creuset d'alumine. L'électrolyse a été poursuivie pendant 6 heures sous azote en utilisant des électrodes de nickel. Le potentiel appliqué aux électrodes est fixé à 3 V; l'intensité du courant en début d'expérience vaut 200 mA et augmente progressivement pour atteindre 500 mA après 6 heures d'électrolyse. Ce changement de l'intensité s'explique par l'apparition d'une nouvelle phase et par une faible diffusion possible du nickel au sein du mélange résultant de l'oxydation de l'anode. des cristaux noirs de forme parallélépipédique ont été isolés du mélange fondu et testés par diffraction X. Cependant, comme nous le verrons par la suite, les cristaux préparés se sont révélés être systématiquement maclés.

#### II – 3.3.1.2. Macle des monocristaux

Une étude préliminaire a été menée par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg, l'axe de rotation étant parallèle à la direction de la plus grande dimension du cristal. Les résultats indiquent une symétrie triclinique pseudo-monoclinique avec les extinctions systématiques  $h+k+l = 2n+1$  correspondant au réseau de Bravais I, l'axe de rotation étant  $a_1$ . Les paramètres de maille valent  $a_1 \sim 7,21 \text{ \AA}$ ,  $b_1 \sim 16,46 \text{ \AA}$ ,  $c_1 \sim 6,93 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_1 \sim 91^\circ$ ,  $\beta_1 \sim 116^\circ$ ,  $\gamma_1 \sim 90^\circ$ . La maille I peut évidemment être transformée en maille P ou mieux, pour comparer à la maille monoclinique de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , en maille C à l'aide de la matrice de passage :

$$\begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix}$$

Cela conduit aux paramètres  $a_c \sim 7,49 \text{ \AA}$ ,  $b_c \sim 16,46 \text{ \AA}$ ,  $c_c \sim 6,93 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_c \sim 91^\circ$ ,  $\beta_c \sim 120^\circ$ ,  $\gamma_c \sim 90^\circ$  très proches de ceux de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Néanmoins, une longue exposition met en évidence l'existence de faibles réflexions  $h0l$  avec  $l = 2n+1$ , induite par la déformation triclinique, révélant la disparition du miroir c. Malheureusement, tous les cristaux étudiés présentent le même type de macle caractérisée par un dédoublement de  $c_1^*$  alors que  $a_1^*$  et  $b_1^*$  restent uniques (Fig. 26-27).

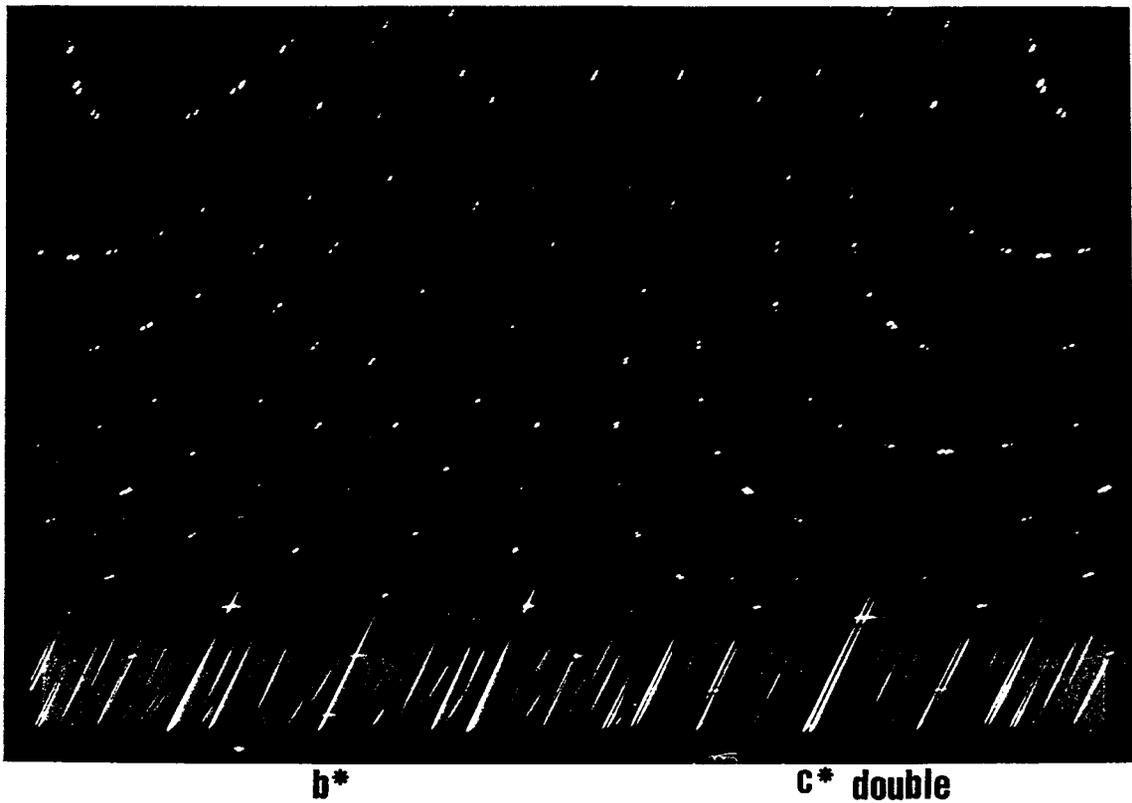


Fig. 26 : cliché de Weissenberg

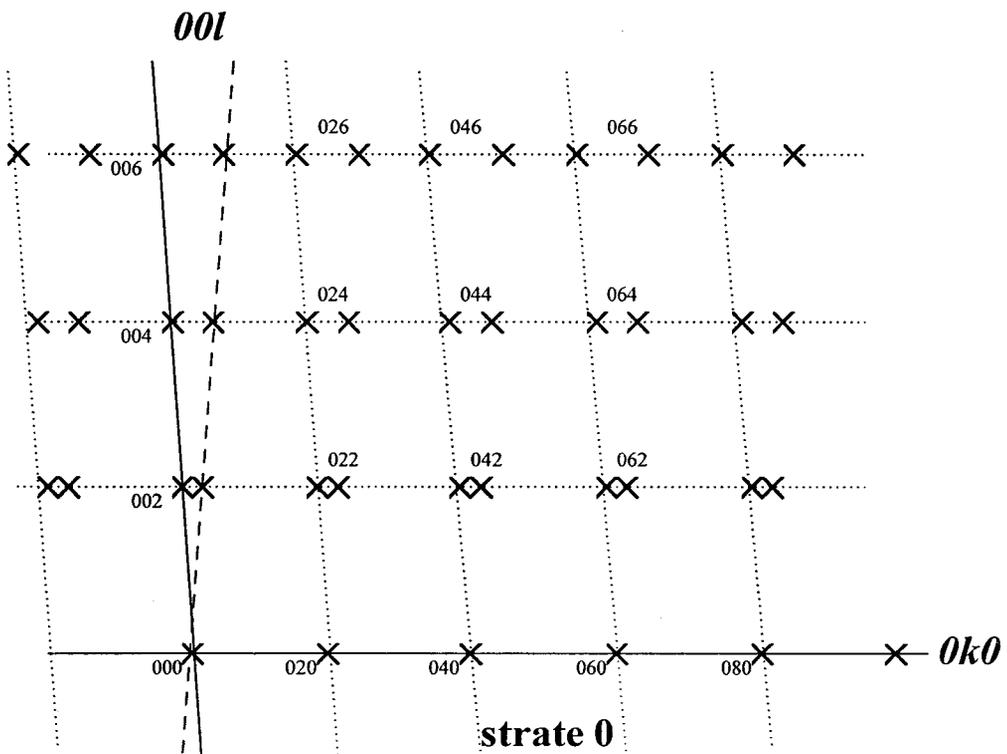


Fig. 27 : reconstruction du réseau réciproque mettant en évidence les deux individus.

Un tel défaut ne peut s'expliquer que par l'existence, entre les deux cristaux antagonistes, d'une opération de symétrie de type miroir perpendiculaire à  $b_1$  (et à  $b_1^*$ ). La valeur de  $\alpha_1 = 91^\circ$  très proche de  $90^\circ$  est favorable à l'assemblage de tels cristaux et conduit en effet à la diffraction d'un axe unique  $b_1$  (les taches  $0k_10$  sont, en fait, la superposition de  $0k_{11}0$  et  $0\bar{k}_{12}0$ ). L'axe  $c_1^*$  est en revanche dédoublé ( $c_{11}^*$  et  $c_{12}^*$ ) et apparaîtra à  $89^\circ$  et  $91^\circ$  de l'axe  $b_1^*$  (Fig. 28).

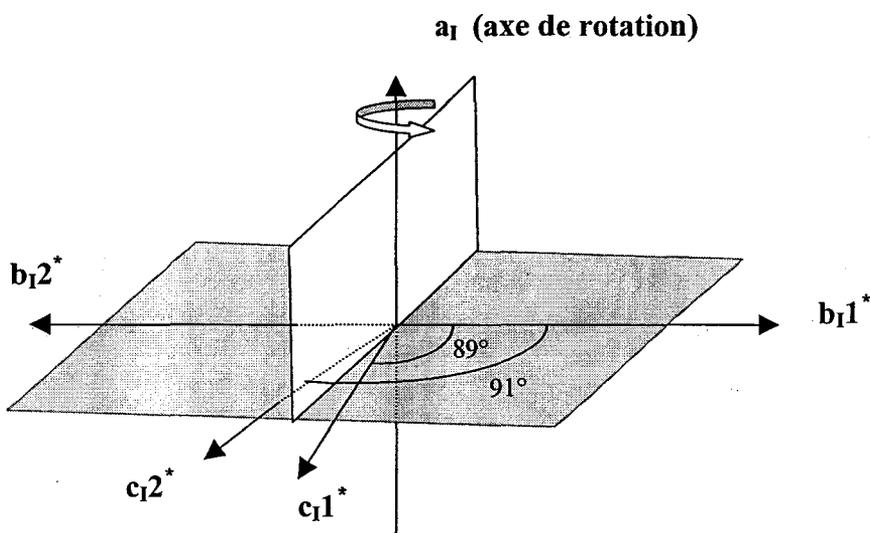


Fig. 28 : Représentation schématisée de l'effet du miroir induisant la macle.

Ce phénomène est lié à la symétrie pseudo-monoclinique engendrée par la distorsion triclinique. Il nous faut donc considérer qu'un cristal ① associé à une maille  $a_1, b_1, c_1$  est systématiquement accompagné d'une entité ②  $a_1', b_1', c_1'$  de volume différent (Fig. 29).

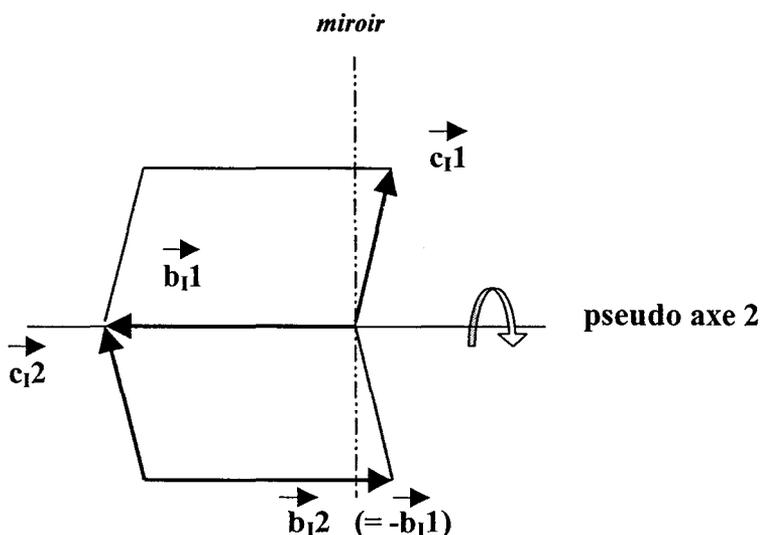


Fig 29 : Représentation schématisée de la macle.

Il est clair que la phase  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  est « quasi isostructurale » de la phase  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , cependant l'introduction du plomb, donc du doublet non liant  $6s^2$ , induit des distorsions significatives au sein de la structure cristalline. Connaissant les caractéristiques du défaut, nous avons essayé d'affiner la structure de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  à l'aide d'un programme local d'affinement de macles. Cette méthode, basée sur le programme classique d'affinement sur monocristal affine le rapport des volumes  $V_1/V_2$  des deux individus. Il faut cependant disposer d'un fichier d'entrée contenant la contribution des deux cristaux sur chaque réflexion. La mesure a donc été effectuée en utilisant une large fente de collection ainsi qu'une grande largeur de balayage de chaque réflexion. Nos essais se sont révélés toutefois infructueux. Nous avons donc entrepris d'utiliser des données de diffraction neutronique et des rayons X sur poudre.

## ***II – 3.3.2. Etude sur poudre***

### ***II – 3.3.2.1 Problématique***

De part la légère distorsion triclinique que subit  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , il apparaît, à premier abord, délicat d'entreprendre la résolution de sa structure par la méthode de Rietveld. Ceci est d'autant plus vrai que l'effet de la paire libre de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  a pour conséquence une dissymétrie locale de ce cation comme nous l'avons constaté dans le cas du composé  $\text{Sr}_{0,67}\text{Pb}_{1,33}\text{V}_3\text{O}_9$ . De plus, la diffraction des rayons X et des neutrons ont été nécessaires de part leur rôle complémentaire. En diffraction neutronique nous pourrions clairement distinguer les atomes de plomb et d'oxygène mais les atomes de vanadium, de part leur valeur de  $b_j$  proche de 0, ne seront pas détectables. En diffraction des rayons X nous distinguerons mal les atomes d'oxygène puisqu'ils sont en présence d'atomes de plomb beaucoup plus lourds. La détermination complète et satisfaisante de la structure cristalline de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  passe donc par l'exploitation simultanée de ces deux techniques.

### ***II – 3.3.2.2. Choix d'un groupe spatial non conventionnel***

Le réseau cristallin de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  peut évidemment être décrit à l'aide d'une maille triclinique primitive à partir de la matrice :

$$\begin{pmatrix} a_p \\ b_p \\ c_p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_c \\ b_c \\ c_c \end{pmatrix}$$

Les paramètres de maille valent alors approximativement  $a_p = 7,59 \text{ \AA}$ ,  $b_p = 9,00 \text{ \AA}$ ,  $c_p \sim 6,97 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_p = 100,9^\circ$ ,  $\beta_p = 119,3^\circ$ ,  $\gamma_p = 65,5^\circ$ .

Pour pouvoir comparer facilement les résultats de l'affinement avec ceux obtenus pour  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , celui-ci a été mené parallèlement dans les groupes spatiaux non conventionnels  $C 1$  et  $C \bar{1}$ . Il a été mené à terme dans le groupe spatial centrosymétrique  $C \bar{1}$ . Les positions équivalentes et particulières dans le groupe spatial  $C \bar{1}$  s'obtiennent à partir de celles du groupe  $P \bar{1}$  en ajoutant tout simplement la translation  $(1/2, 1/2, 0)$  (Tableau 26).

	$C \bar{1}$	$\bar{1}$ triclinique
		$(0,0,0; 1/2, 1/2, 0) +$
		Origine au centre $\bar{1}$
4i	1	x, y, z $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$
2h	$\bar{1}$	$1/2, 1/2, 1/2$
2g	"	$1/2, 1/2, 0$
2f	"	$0, 1/2, 1/2$
2e	"	$1/2, 0, 0$
2d	"	$1/4, 1/4, 0$
2c	"	$1/4, 1/4, 1/2$
2b	"	$1/4, 3/4, 0$
2a	"	$1/4, 3/4, 1/2$

**Tableau 26 : positions équivalentes dans le groupe spatial non conventionnel  $C \bar{1}$**

	$C2/c$		$C \bar{1}$						
M(1)	4e	→	4e	M(1)	O(4)	8f	→	4e	O(7)
M(2)	4e	→	4e	M(2)			↘	4e	O(8)
O(1)	8f	→	4e	O(1)	O(5)	4e	→	4e	O(9)
		↘	4e	O(2)	V(1)	4e	→	4e	V(1)
O(2)	8f	→	4e	O(3)	V(2)	4e	→	4e	V(2)
		↘	4e	O(4)	V(3)	8f	→	4e	V(3)
O(3)	8f	→	4e	O(5)			↘	4e	V(4)
		↘	4e	O(6)					

**Tableau 27 : atomes indépendants dans le groupe  $C \bar{1}$ .**

Les atomes de plomb sont localisés sur deux sites (4i). Les atomes d'oxygène d'un site (8f) en  $C2/c$  occupent deux sites (4i) en  $C \bar{1}$  ; les 36 atomes d'oxygène sont donc répartis sur 9 sites (4i). Les atomes de vanadium V(1) et V(2) occupent deux sites (4i). L'atome de vanadium V(3), occupant à moitié le site (8f) en  $C2/c$ , est délocalisé sur deux sites (4i)

occupés à moitié dans  $C\bar{1}$ , donnant naissance à deux types d'atomes de vanadium V(3) et V(4) indépendants (Tableau 27).

#### II – 3.3.2.3. Affinement à partir des données de diffraction neutronique

Dans les conditions expérimentales présentées en II-2.2.2., 1448 réflexions indépendantes ont été collectées. Compte tenu de l'isotypie avec le composé au strontium, l'affinement de  $Pb_2V_3O_9$  à partir des données de diffraction neutronique à 290K a été réalisé avec la méthode de Rietveld à partir des paramètres de maille issus de la diffraction X sur poudre et des données cristallographiques de la phase  $Sr_2V_3O_9$ .

La synthèse de Fourier différence calculée après avoir affiné les positions atomiques des atomes révèle des maxima de densité autour des atomes de plomb. Nos tentatives de délocalisation des atomes de plomb de part et d'autre de leur position centrale ont échoué. Toutefois, les maxima disparaissent totalement après l'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour les atomes de plomb et d'oxygène dans les derniers cycles d'affinement. Les valeurs finales des facteurs d'accord sont :

$\chi^2$	R <sub>Bragg</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
6,64	8,67	5,74	13,1	14,9

#### II – 3.3.2.4. Diffraction des rayons X

Les données de diffraction X utilisées pour l'affinement structural ont été enregistrées au moyen du diffractomètre SIEMENS D5000 dans le domaine angulaire  $0 - 120^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de mesure assez petit de  $0,025^\circ$  et un temps d'intégration relativement élevé de 47s. Cependant l'examen de plusieurs diagrammes de diffraction enregistrés dans des conditions de préparation différentes met en évidence un phénomène d'orientation préférentielle des cristallites (Fig.30) caractérisé par une augmentation de l'intensité des réflexions  $0k0$ . L'étude structurale a donc été menée en introduisant l'affinement, en plus des positions atomiques, d'une correction de l'orientation préférentielle suivant (010) en utilisant la fonction de March.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope des atomes de plomb et de vanadium ont tout d'abord été affinés. Ceux des atomes d'oxygène ont entraîné la divergence de l'affinement, ils ont donc été fixés aux valeurs issues de la diffraction neutronique. Cependant, l'examen de la synthèse de Fourier différence suivante révèle des

maxima formant des « couronnes » de densité électronique autour de la position centrale des atomes de plomb Pb(1) et Pb(2) (Fig.31a). L'introduction d'une agitation thermique anisotrope pour ces deux atomes ne corrige qu'en partie ce phénomène puisque de faibles pics résiduels de densité sont encore observés (Fig.31b). Nos tentatives quant à délocaliser les atomes de plomb ont échoué de la même manière que lors du traitement des données neutroniques. Les facteurs d'accord finaux sont :

$\chi^2$	R <sub>Bragg</sub>	R <sub>f</sub>	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>
2,75	9,27	7,23	16,1	18,2

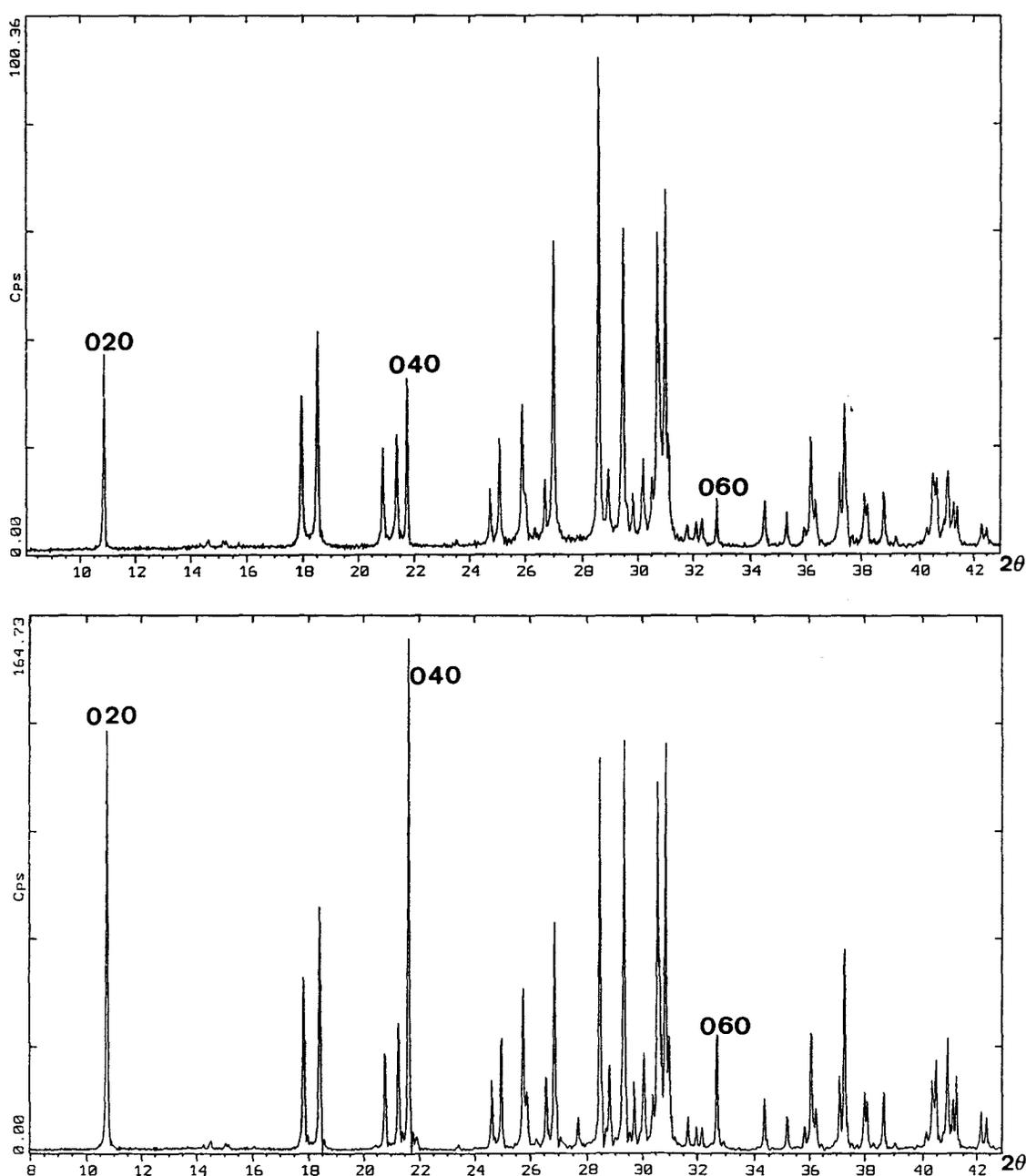
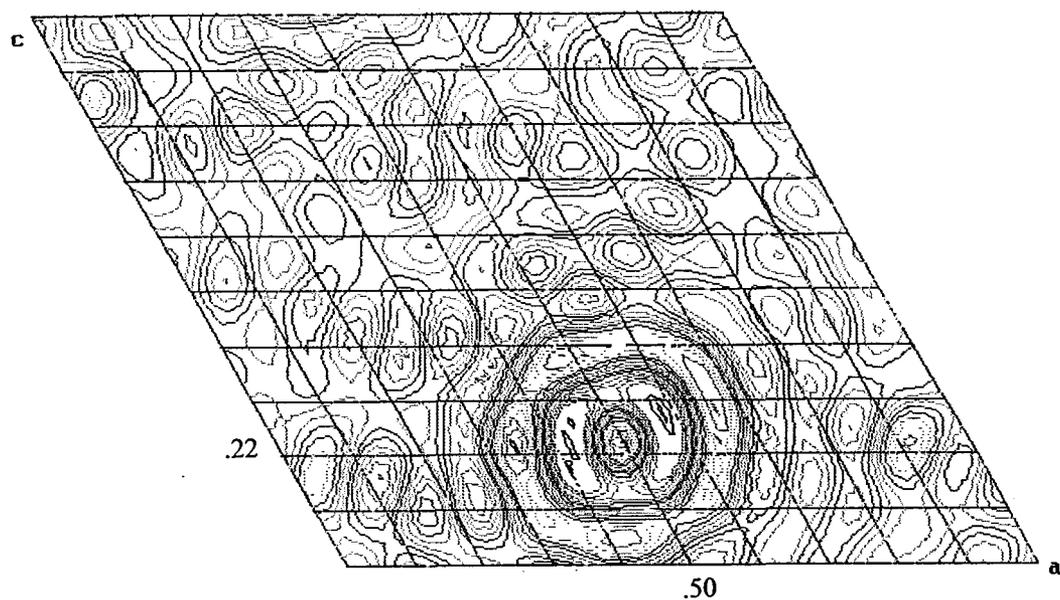
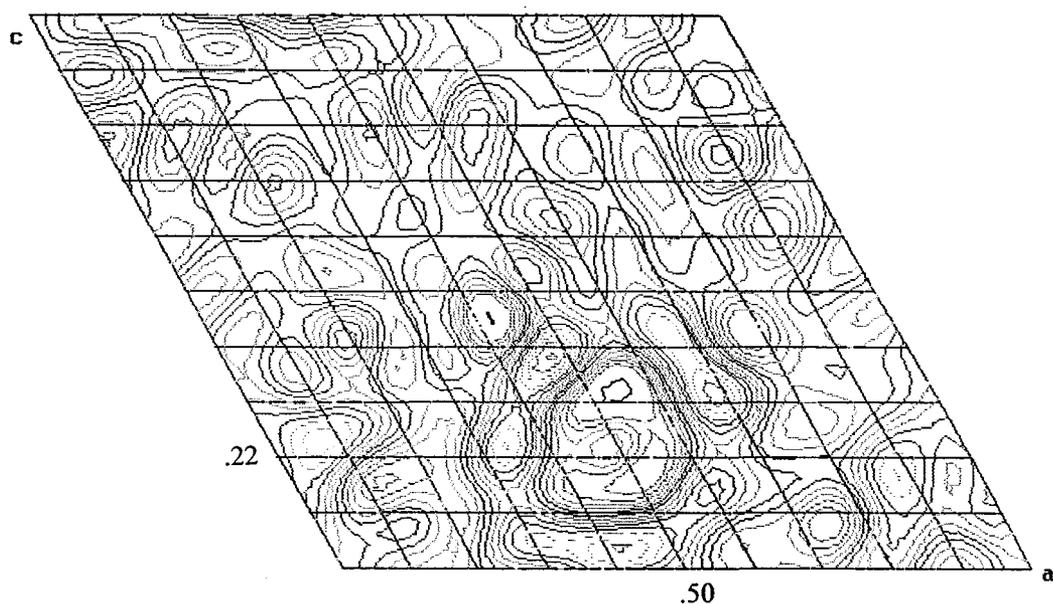


Fig. 30 :phénomène d'orientation préférentielle des cristallites selon  $0k0$  dans  $Pb_2V_3O_9$ .



**Fig. 31a : carte de Fourier différence ( $y = 0.38$ ) représentant le maxima de densité électronique autour de la position de Pb(2) ( $1/2, y, .22$ ) avant l'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotrope.**



**Fig. 31b: carte de Fourier différence ( $y = 0.38$ ) représentant les pics résiduels de densité électronique autour de la position de Pb(2) ( $1/2, y, .22$ ) après l'introduction de coefficients d'agitation thermique anisotrope.**

### II – 3.3.2.5. Comparaison neutrons / rayons X

Nous pouvons tout d'abord remarquer l'excellente cohérence entre les paramètres de maille affinés par les deux techniques (Tableau 28).

	Neutrons 290K	Rayons X 290K
a (Å)	7,5935(1)	7,5956(3)
b (Å)	16,3898(3)	16,3927(4)
c (Å)	6,9696(1)	6,9707(2)
$\alpha$ (°)	91,41(1)	91,38(1)
$\beta$ (°)	119,34(1)	119,34(1)
$\gamma$ (°)	90,49(1)	90,48(1)

**Tableau 28 : affinement des paramètres de maille du composé  $Pb_2V_3O_9$  en diffraction des neutrons et des rayons X sur poudre.**

Dans les tableaux 29 et 30, les coordonnées atomiques et les distances interatomiques concernant les atomes de plomb et d'oxygène sont celles déterminées d'après l'étude par diffraction neutronique. Leur poids vis à vis des facteurs totaux est, en effet, plus important dans ce cas. Leur plus grande précision est également renforcée par l'utilisation du diagramme brut, sans correction des orientations préférentielles. Les données concernant les atomes de vanadium sont, quant à elles, extraites du traitement du diagramme de diffraction des rayons X.

atome	site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Pb(1)	4i	1	-0.0063(8)	-0.1233(3)	0.2241(8)	2.09
Pb(2)	4i	1	0.0111(9)	0.4513(3)	0.2469(7)	2.98
O(1)	4i	1	0.1478(10)	0.7334(4)	0.2058(11)	1.64
O(2)	4i	1	0.8275(9)	0.7108(4)	0.2811(10)	1.67
O(3)	4i	1	0.1635(9)	0.0251(5)	0.2239(11)	2.09
O(4)	4i	1	0.8346(9)	0.0143(5)	0.2870(10)	2.91
O(5)	4i	1	0.4193(10)	0.0880(4)	0.0461(11)	2.05
O(6)	4i	1	0.6547(11)	0.1064(4)	0.4941(10)	1.88
O(7)	4i	1	0.8409(12)	0.1358(4)	0.0211(12)	2.06
O(8)	4i	1	0.1302(10)	0.1448(4)	0.4978(10)	1.97
O(9)	4i	1	0.0043(8)	0.2855(3)	0.2536(10)	1.29
V(1)	4i	1	0.0084(31)	0.6614(8)	0.2649(23)	5.53
V(2)	4i	1	-0.0045(21)	0.0857(7)	0.2537(25)	2.29
V(3)	4i	.5	0.2645(90)	0.7594(30)	-0.0220(82)	0.97(7)
V(4)	4i	.5	0.7102(59)	0.7521(25)	0.4726(69)	1.38(6)

**Tableau 29 : positions atomiques, taux d'occupation des sites et facteurs d'agitation thermique dans le composé  $Pb_2V_3O_9$  affinés par diffraction des neutrons (Pb et O) et des rayons X (V) sur poudre.**

**Environnement de Pb(1)**

Pb(1) – O(1)	2,661(9)
Pb(1) – O(3)	2,744(9)
Pb(1) – O(4)	2,594(10)
Pb(1) – O(5)	2,830(8)
Pb(1) – O(6)	2,426(8)
Pb(1) – O(7)	2,575(12)
Pb(1) – O(8)	2,566(11)
< Pb(1) – O >	2,63

**Environnement de Pb(2)**

Pb(2) – O(3)	2,847(10)
Pb(2) – O(4)	2,540(10)
Pb(2) – O(5)	2,588(8)
Pb(2) – O(5)	2,421(11)
Pb(2) – O(6)	2,918(8)
Pb(2) – O(6)	2,833(11)
Pb(2) – O(7)	2,753(8)
Pb(2) – O(8)	2,920(8)
Pb(2) – O(9)	2,719(7)
< Pb(2) – O >	2,73

**Environnement de V(1)**

V(1) – O(1)	1,76(2)
V(1) – O(2)	1,65(2)
V(1) – O(5)	1,76(2)
V(1) – O(6)	1,72(2)
< V(1) – O >	1,72

**Environnement de V(2)**

V(2) – O(3)	1,71(2)
V(2) – O(4)	1,78(2)
V(2) – O(7)	1,70(1)
V(2) – O(8)	1,75(2)
< V(2) – O >	1,74

**Environnement de V(3)**

V(3) – O(1)	2,21(7)
V(3) – O(1)	1,72(8)
V(3) – O(7)	2,10(5)
V(3) – O(7)	1,90(6)
V(3) – O(9)	1,93(4)
V(3) – O(9)	2,00(5)
< V(3) – O >	1,98

**Environnement de V(4)**

V(4) – O(2)	2,04(6)
V(4) – O(2)	1,96(5)
V(4) – O(8)	1,90(4)
V(4) – O(8)	2,02(4)
V(4) – O(9)	1,67(4)
V(4) – O(9)	2,18(4)
< V(4) – O >	1,96

**Tableau 30 : distances métal – oxygène dans les polyèdres de coordination du composé  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , calculées à partir des données issues de la diffraction des neutrons et des rayons X à 290 K.**

### II – 3.3.3. Description de la structure

La structure de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  est isotype de celle de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , néanmoins la déformation triclinique induit des changements dans l'environnement des cations  $\text{Pb}^{2+}$  et des atomes de vanadium. Ainsi, les distances Pb–O sont plus « dispersées », les distances Pb(1)–O sont comprises entre 2,426(8) Å et 2,830(8) Å contre 2,524(3) Å et 2,78(4) Å pour Sr(1)–O ; de même, les 9 distances Pb(2)–O se trouvent entre 2,421(1) Å et 2,920(8) Å par rapport à celles de Sr(2)–O (2,579(6) – 2,809(4) Å) (Fig.32). En limitant à 2,52 Å les distances Pb(2)–O, on retrouve un type d'environnement assez classique du cation  $\text{Pb}^{2+}$ . Il s'agit d'une pyramide à base triangulaire déformée Pb(2)O(4)O(5)O(5) dont l'environnement doit être complété par la paire libre  $6s^2$  de l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  du côté diamétralement opposé aux liaisons Pb–O. Ce phénomène est moins évident au niveau de l'atome Pb(1) qui possède ses trois plus courtes liaisons Pb–O(6), Pb–O(7) et Pb–O(8) quasiment dans un même plan.

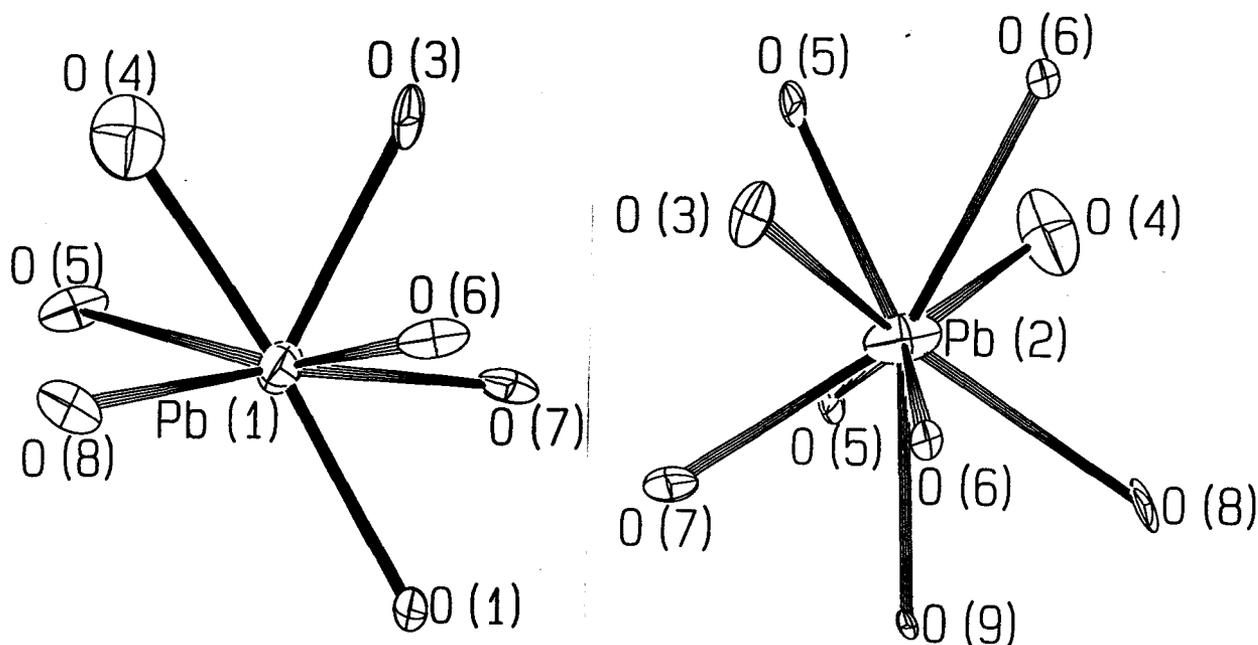
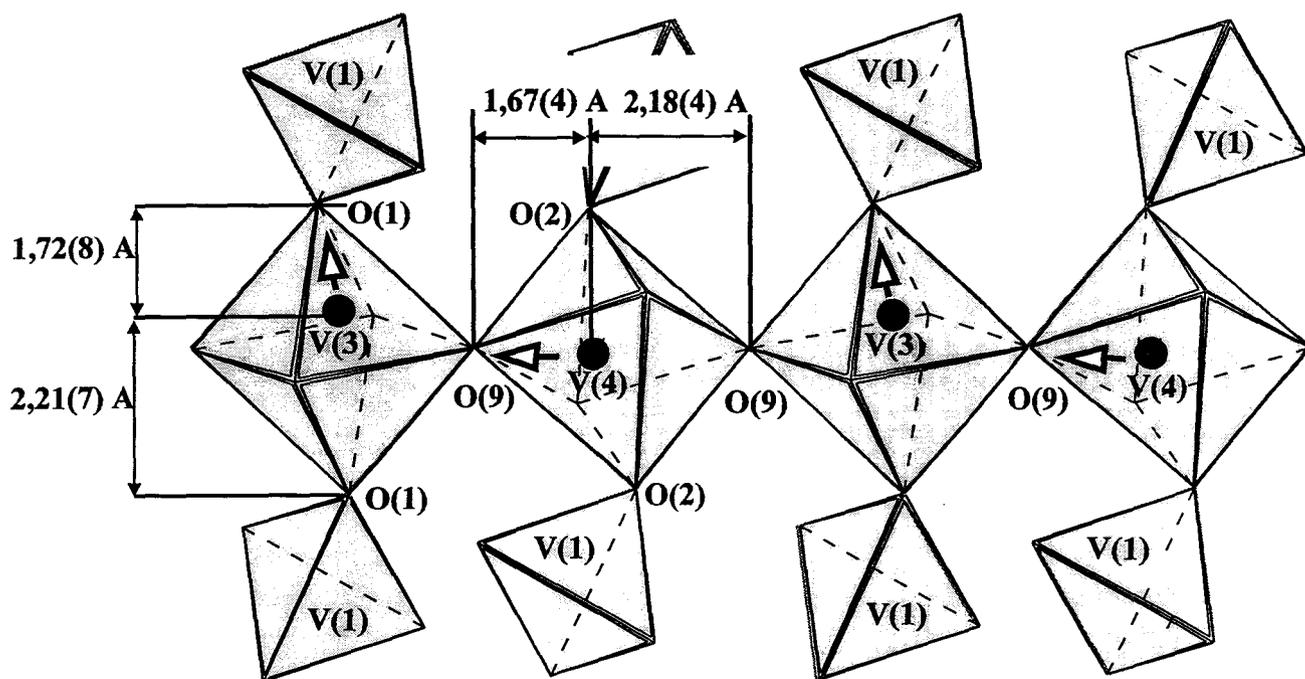


Fig. 32 : Environnement des atomes Pb(1) et Pb(2).

Cette dissymétrie est également accentuée autour des atomes de vanadium. En effet, la caractéristique structurale fondamentale de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , par rapport aux composés  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  et  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  étudiés précédemment, réside dans la liaison vanadyl. Dans ces composés, l'atome de vanadium octaédrique est déplacé vers l'oxygène pontant et ce, de façon coopérative afin d'éviter des liaisons  $\text{V}=\text{O}=\text{V}$  improbables. Dans  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , nous sommes en présence de deux vanadium octaédriques indépendants V(3) et V(4) dont les polyèdres de coordination sont

reliés entre eux par le sommet O(9). Cependant, les atomes de vanadium sont déplacés différemment du centre de l'octaèdre. Ainsi, l'atome V(4) est déplacé classiquement vers l'oxygène O(9) pour former alternativement une liaison courte (1,67(4) Å) et une autre plus longue (2,18(4) Å). Cette liaison courte est caractéristique d'une liaison vanadyl V=O. Par contre, l'atome de vanadium V(3) est, lui, déplacé non pas comme on pouvait s'y attendre vers l'oxygène pontant O(9), mais vers l'oxygène O(1) relié au tétraèdre contenant l'atome de vanadium V(1) et assurant la liaison inter chaînes via les tétraèdres V(1)O<sub>4</sub>. L'atome de vanadium V(3) forme une liaison vanadyl V=O(1) caractérisée par une distance courte de 1,72(8) Å (Fig.33), la distance avec l'atome d'oxygène O(1) opposé est de 2,21(7) Å. Cette particularité structurale explique fort certainement la réduction de la symétrie.



**Fig. 33 : représentation schématisée des liaisons vanadyl dans les octaèdres V(3) et V(4) de  $Pb_2V_3O_9$ .**

#### II – 3.3.4. Discussion

Les atomes de plomb Pb(2) qui assurent la cohésion entre deux couches d'octaèdres présentent une forte anisotropie suivant l'axe d'orientation des chaînes parallèlement à la diagonale ( $\bar{a} + \bar{c}$ ) (Fig.34). Cette anisotropie est également marquée sur les atomes d'oxygène O(3) et O(4) des tétraèdres V(2)O<sub>4</sub> proches de ces atomes de plomb ( $Beq(O(4)) = 2,91 \text{ \AA}^2$  ;  $Beq(O(3)) = 2,09 \text{ \AA}^2$ ). De la même manière, les atomes de vanadium sont affectés d'une agitation thermique élevée. Ces symptômes sont comparables au désordre local régnant dans la phase  $SrO_{0,67}Pb_{1,33}V_3O_9$ . La réduction de symétrie du système monoclinique au système

triclinique n'a pas complètement « soigné » ces dissymétries locales. En fait, ces larges ellipses de vibration pourraient être liées, soit à un désordre statistique sur deux sites voisins, soit à un réel désordre dynamique autour d'une position centrale. Pour trancher entre ces deux hypothèses, il était judicieux d'utiliser les données de diffraction neutronique collectées à 2K. En effet, la faible valeur des coefficients de Debye-Waller observée à cette température dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  permettrait, dans le cas du composé au plomb, de nous affranchir des phénomènes liés à la température.

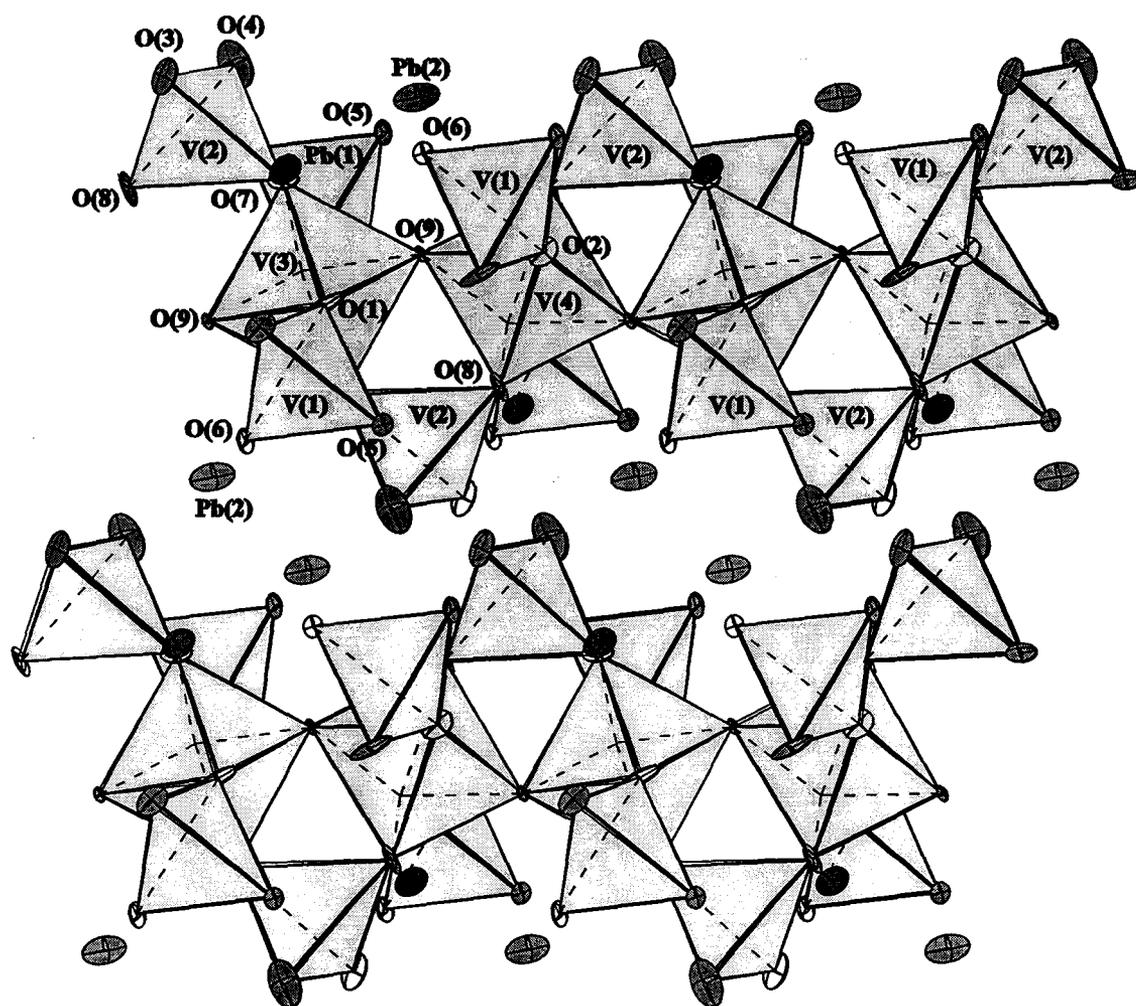


Fig. 34 : projection de la structure de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  dans le plan (101).

*II – 3.3.5. Structure à partir des données de diffraction des neutrons à basse température*

L'affinement de la phase nucléaire a été menée à 2 K parallèlement à celui de la phase magnétique à partir des résultats d'affinement obtenus par diffraction neutronique à 290 K. Comme dans le cas des composés précédemment étudiés, il est très difficile de localiser les atomes de vanadium même si ces derniers, à 2K, portent l'information magnétique. Les positions atomiques sont regroupées dans le tableau 31. L'affinement a conduit aux valeurs finales des facteurs d'accord :

$\chi^2$	<b>R<sub>Bragg</sub></b>	<b>R<sub>f</sub></b>	<b>R<sub>p</sub></b>	<b>R<sub>wp</sub></b>
19,0	10,2	5,57	13,7	20,4

atome	site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
<b>Pb(1)</b>	4e	1	0.0026(7)	-0.1213(3)	0.2172(9)	1.26
<b>Pb(2)</b>	4e	1	0.0165(7)	0.4530(3)	0.2487(7)	1.06
<b>O(1)</b>	4e	1	0.1498(12)	0.7358(5)	0.2056(13)	1.14(13)
<b>O(2)</b>	4e	1	0.8134(12)	0.7071(5)	0.2786(13)	1.35(14)
<b>O(3)</b>	4e	1	0.1579(10)	0.0220(4)	0.2251(11)	0.57(11)
<b>O(4)</b>	4e	1	0.8359(11)	0.0158(5)	0.2912(3)	1.18(13)
<b>O(5)</b>	4e	1	0.4258(11)	0.0858(4)	0.0501(12)	0.85(11)
<b>O(6)</b>	4e	1	0.6554(12)	0.1116(5)	0.4978(13)	0.90(11)
<b>O(7)</b>	4e	1	0.8398(11)	0.1340(4)	0.0228(12)	0.82(12)
<b>O(8)</b>	4e	1	0.1187(11)	0.1439(5)	0.5014(13)	1.02(13)
<b>O(9)</b>	4e	1	0.0096(11)	0.2880(5)	0.2565(12)	0.99(12)
<b>V(1)</b>	4e	1	0.0004	0.6609	0.25003	1
<b>V(2)</b>	4e	1	0.0004	0.0802	0.25013	1
<b>V(3)</b>	4e	.5	0.287(10)	0.7544(4)	0.021(11)	1
<b>V(4)</b>	4e	.5	0.730(11)	0.7582(4)	0.482(11)	1

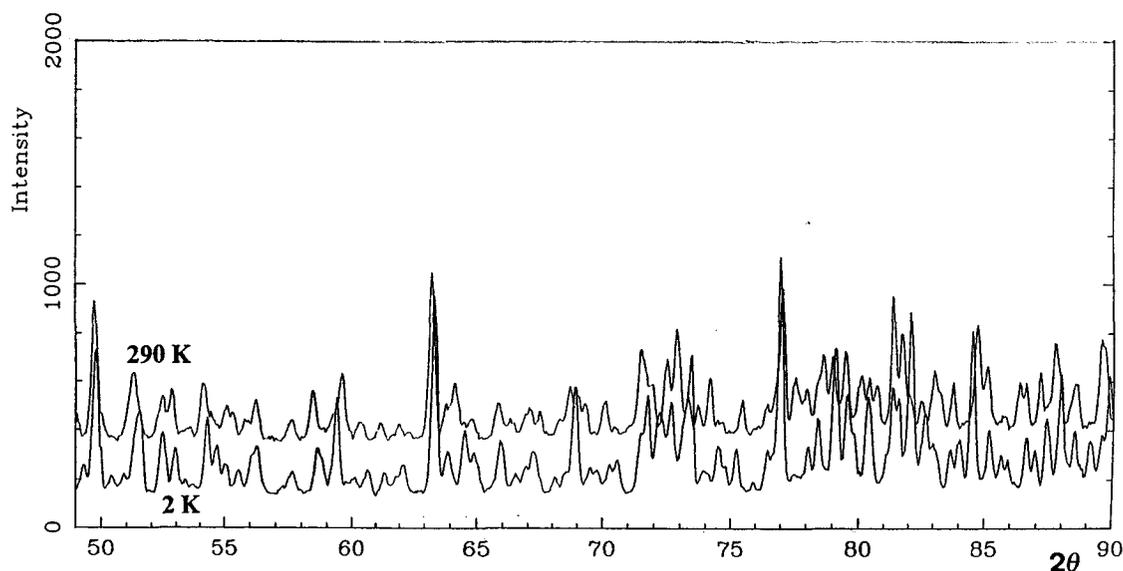
**Tableau 31 : positions atomiques, taux d'occupation des sites et facteurs d'agitation thermique dans le composé Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> issus de la diffraction des neutrons à 2K.**

Les paramètres de maille issus de l'affinement sont présentés dans le tableau 32 et comparés à ceux obtenus à 290K.

	290 K	2 K
<b>a (Å)</b>	7,5935(1)	7,5839(2)
<b>b (Å)</b>	16,3898(3)	16,3349(3)
<b>c (Å)</b>	6,9696(1)	6,9547(2)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	91,41(1)	91,64(1)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	119,34(1)	119,24(1)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90,49(1)	90,80(1)

**Tableau 32 : paramètres de maille affinés par diffraction des neutrons à 290 K et à 2 K.**

Comme dans le cas de la phase au strontium, les paramètres a et c restent inchangés alors qu'une légère diminution du paramètre b est observée à 2K. La figure 35 montre les diagrammes de diffraction des neutrons à 2K et à 290K. L'étude des distances Pb – O (Tableau 33) montre que ces dernières sont relativement différentes de celles mesurées à 290K même si la moyenne des distances Pb(1)-O (2,62 Å à 2K, 2,63 Å à 290K) et Pb(2)-O (2,73 Å à 2 et 290 K) reste sensiblement la même. Là encore, ces variations de la cohésion inter couche justifient la variation du paramètre b.



**Fig. 35 : diagrammes de diffraction des neutrons de  $Pb_2V_3O_9$  à 290K et 2K.**

### Environnement de Pb(1)

	2 K	290 K
Pb(1) – O(1)	2,619(10)	2,661(9)
Pb(1) – O(3)	2,593(9)	2,744(9)
Pb(1) – O(4)	2,744(10)	2,594(10)
Pb(1) – O(5)	2,926(11)	2,830(8)
Pb(1) – O(6)	2,373(11)	2,426(8)
Pb(1) – O(7)	2,489(11)	2,575(12)
Pb(1) – O(8)	2,569(11)	2,566(11)
< Pb(1) – O >	2,62	2,63

### Environnement de Pb(2)

Pb(2) – O(3)	2,891(10)	2,847(10)
Pb(2) – O(4)	2,493(11)	2,540(10)
Pb(2) – O(5)	2,523(9)	2,588(8)
Pb(2) – O(5)	2,394(10)	2,421(11)
Pb(2) – O(6)	2,950(10)	2,918(8)
Pb(2) – O(6)	2,871(11)	2,833(11)
Pb(2) – O(7)	2,765(10)	2,753(8)
Pb(2) – O(8)	2,960(10)	2,920(8)
Pb(2) – O(9)	2,698(9)	2,719(7)
< Pb(2) – O >	2,73	2,73

**Tableau 33 : distances plomb – oxygène dans le composé  $Pb_2V_3O_9$ , issues de la diffraction des neutrons sur poudre à 2 K et à 290 K.**

Les résultats de l'affinement montrent une très nette diminution de l'ensemble des facteurs d'agitation thermique à basse température. Leur valeur importante affinée à 290 K n'est donc pas attribuable à un désordre statistique sur deux sites voisins dans le domaine triclinique. Nous pouvons donc conclure qu'une telle délocalisation imposée par la nature même du cation  $Pb^{2+}$  apparaît dans le domaine monoclinique à partir d'un certain rapport Pb/Sr. Comme nous l'avons supposé dans le composé  $Sr_{0,67}Pb_{1,33}V_3O_9$ , ce désordre génère également une perturbation au niveau du squelette vanadium-oxygènes. A partir du taux  $Pb/Sr \cong 1,5/0,5$ , la symétrie monoclinique est rompue (suppression de l'axe 2) conduisant à des sites uniques pour les atomes Pb(1) et Pb(2).

## II – 3.4. Caractérisation physique

### II – 3.4.1. Etude infrarouge

Les spectres infrarouges des composés  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$  ( $x = 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2$ ) sont représentés sur la figure 36. Ils ont été enregistrés de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectromètre utilisé est un Perkin-Elmer 1730 à transformée de Fourier.

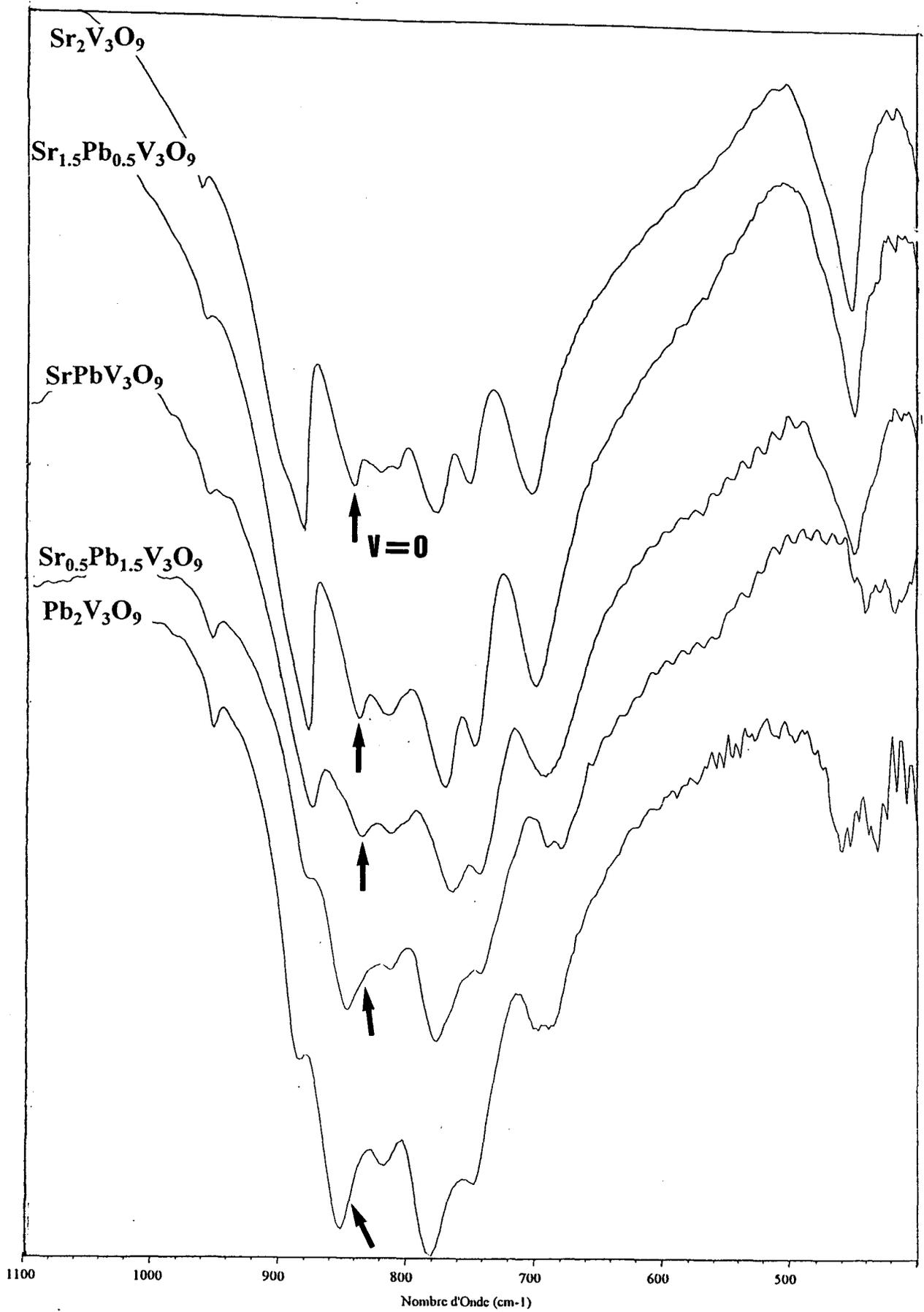
Les échantillons sont pressés sous forme de disque à matrice KBr. Les spectres mettent en évidence une évolution progressive des pics, de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  à  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Seuls les modes de vibration des tétraèdres  $\text{VO}_4$  et de la liaison vanadyl  $\text{V}=\text{O}$  sont accessibles dans le domaine d'enregistrement considéré. Récemment, J. Baran a caractérisé la spectroscopie vibrationnelle de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  [44]. A partir de l'analyse des vibrations internes du tétraèdre  $\text{VO}_4^{3-}$  et de mesures effectuées en spectroscopie Raman et infrarouge, il propose une attribution des modes de vibration. Les résultats sont présentés dans le tableau 34. Le pic situé à  $831 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la liaison vanadyl. Cette liaison  $\text{V}=\text{O}$  est caractérisée en diffusion Raman par un pic très intense à  $831 \text{ cm}^{-1}$ .

Infrared*	Raman*	$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Assignment
914 sh	912 m	}	$\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$
901 vs	893 m		
872 vw	870 sh	}	$\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$
860 vw	860 s		
831 m	831 vs		$\nu(\text{V}^{\text{IV}}-\text{O})_{\text{short}}$
802 m	791 w	}	$\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$
769 w	772 m		
745 sh	—		
721 s	720 vw		
465 vs	468 w	}	$\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$
	430 s		
	400 w		
	370 sh	}	$\nu_2(\text{VO}_4^{3-})$
	358 w		

\* s = Strong; m = medium; w = weak;  
v = very; sh = shoulder.

**Tableau 34 : Attribution des modes de vibration du composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  effectuée par J. Baran [44].**

A partir de ces résultats, nous avons pu attribuer les bandes de vibration relevées sur les spectres des composés de la solution solide (Tableau 35). Des mesures complémentaires en diffusion Raman ont été effectuées sur le composé  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Elles mettent en évidence un pic intense à  $844 \text{ cm}^{-1}$  que nous avons attribué à la liaison vanadyl (Fig.37).

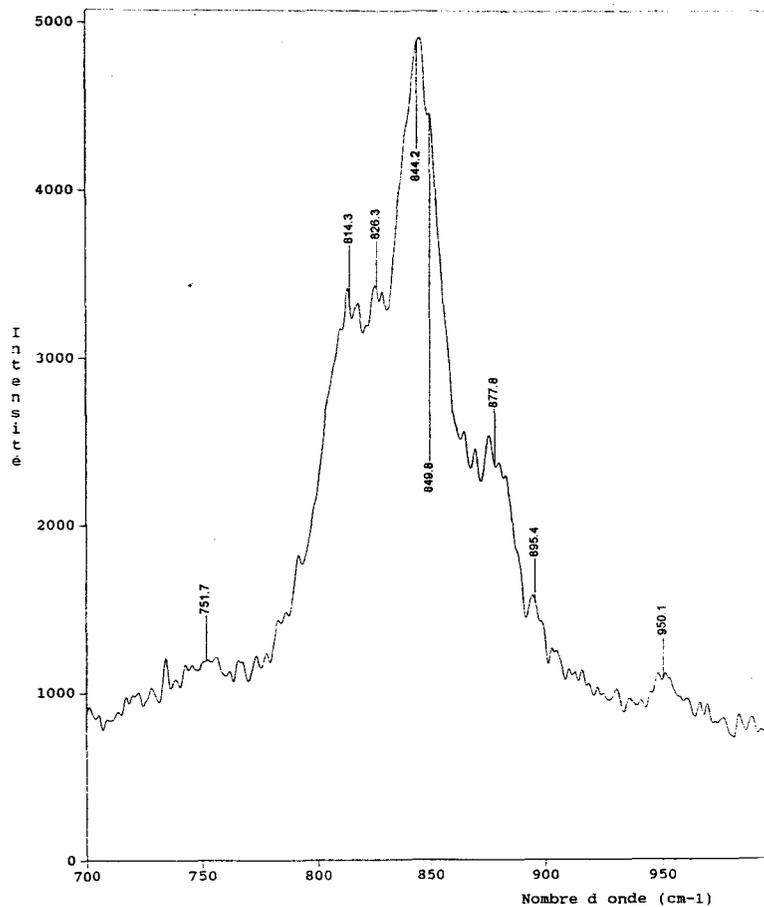


**Fig. 36 : spectre infrarouges de la solution solide  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$   
( $x=0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2$ ).**

x = 0	x = 0.5	x = 1	x = 1.5	x = 2	attribution
914 sh	-	-	-	-	$\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$
902 vs	899 vs	894 s	885 w	882 w	
858 s	857 s	856 m	849 s	850 vs	$\nu_1(\text{VO}_4^{3-})$
837 w	835 w	834 w	840 sh	-	$\nu(\text{V=O})$
824 w	-	821 w	817 vw	819 w	
798 vs	793 vs	791 s	781 vs	783 vs	$\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$
770 s	766 s	766 m	744 w	744 w	
719 vs	717 vs	712 vs	686 w	687 vw	
465 vs	461 vs	461 vs	459 m	461 m	$\nu_4(\text{VO}_4^{3-})$
-	-	-	434 m	430 m	

\* s = strong ; m = medium ; w = weak ; v = very ; sh = shoulder

**Tableau 35 : attribution des modes de vibration du composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$**



**Fig. 37 : spectre Raman du composé  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .**

L'étude des spectres infrarouges montre que le pic attribué au mode de vibration de la liaison V=O se déplace de  $837\text{ cm}^{-1}$ , pour le composé au strontium, à  $844\text{ cm}^{-1}$  pour celui au plomb. Dans ce dernier, elle fait partie d'un large massif observé à  $850\text{ cm}^{-1}$  attribué aux modes de vibrations  $\nu_1$ . En considérant l'ensemble des spectres, deux caractéristiques principales sont observables :

- (1) – l'extinction progressive de la composante  $\nu_3$  de forte intensité apparaissant à  $902\text{ cm}^{-1}$  dans le cas du composé au strontium. Ce phénomène est accompagné de l'apparition d'une faible bande d'absorption à  $882\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  et de l'augmentation simultanée de l'intensité du mode de vibration  $\nu_1$  avec la substitution par l'ion  $\text{Pb}^{2+}$ .
- (2) – les différents massifs appartenant à  $\nu_4$  observables aux faibles nombres d'onde s'éclatent progressivement en un ensemble complexe de faibles bandes d'absorption jusqu'à  $x = 2$ . Cette observation est en bon accord avec la plus faible symétrie locale des atomes de vanadium dans le système triclinique, qui peut conduire à une levée de dégénérescence des modes vibrationnels. Il est, par ailleurs, intéressant de constater que la bande caractéristique de la liaison vanadyl est déplacée vers les plus hautes énergies dans  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  par rapport à celle de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  ( $903$  et  $891\text{ cm}^{-1}$  pour le composé au baryum et  $837\text{ cm}^{-1}$  pour celui au strontium).

## ***II – 3.4.2. Etude magnétique***

### ***II – 3.4.2.1. Mesures de susceptibilité magnétique***

Elles ont été effectuées, pour les composés  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  et  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  sur un magnétomètre Quantum Design DC SQUID dans un domaine de température 8-300 K pour le zéro field cooling (ZFC) et de 300 à 8 K pour le field cooled (FC), sous un champ magnétique de 1 kOe. La susceptibilité des composés intermédiaires  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$  ( $x = 0,5 - 1 - 1,5$ ) a également été enregistrée de 6 à 200 K lors d'un ZFC sous un même champ. Les mesures de susceptibilité mettent en évidence une évolution progressive d'un composé à l'autre (Fig.38). Les mesures magnétiques ont été réalisées au Laboratoire de Chimie des Solides (URA 446) à Orsay.

#### *$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$*

Un couplage de type antiferromagnétique peut être déduit du maximum de la courbe  $\chi = f(T)$  apparaissant à  $T = 55\text{ K}$ . Au dessus de  $T$ , la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss,  $\chi^{-1} = (T - \theta_c)/C$  ou  $C$  est la constante de Curie,  $T$  la température (K) et  $\theta_c$  la

température de Curie paramagnétique. Elle conduit aux valeurs  $\theta_c = -118,3$  K et  $\mu_{\text{eff}} = 1,96 \mu_B$ . Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur théorique attendue ( $1,73 \mu_B$ ) dans le cas d'un vanadium 4+ et d'une approximation de contribution de spin unique sur le moment effectif total. Elle est tout à fait comparable à celle obtenue pour  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  ( $2\mu_B$ )

Outre le maximum observé à 55 K, la courbe obtenue pour le composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  est caractérisée par la brusque augmentation de la susceptibilité en dessous de 20 K. Un même phénomène avait été observé pour le composé  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  (Fig.13). On ne peut pas totalement exclure la possibilité de présence d'une faible quantité d'impureté paramagnétique, toutefois l'évolution progressive de l'allure des courbes de susceptibilité de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$  à  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  indique probablement un comportement intrinsèque au matériau. Nous préférons donc, pour le composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , associer à l'allure de  $\chi = f(T)$  l'existence de « canted-spin » le long des chaînes d'octaèdres. Comme pour le composé  $\text{Ba}_2\text{V}_3\text{O}_9$  précédemment étudié, ce phénomène peut résulter d'une forte anisotropie cristalline induite par l'influence de la liaison vanadyl sur le champ cristallin octaédrique. Le caractère ouvert de l'hystérèse enregistré à 5 K renforce l'hypothèse de ferromagnétisme parasite (Fig.39).

### *$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$*

La loi de Curie-Weiss s'établit dans le domaine paramagnétique apparaissant au dessus de  $T = 20$  K. Celui-ci est caractérisé par une température de Curie  $\theta_c$  égale à  $-21,2$  K et un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 1,75 \mu_B$ . Dans ce cas, la valeur du moment magnétique effectif est en parfait accord avec la valeur calculée. En dessous de 20 K, nous sommes en présence d'un comportement antiferromagnétique « pur » caractérisé par une forte diminution de la susceptibilité jusqu'aux faibles températures. Néanmoins, la courbe obtenue diffère de celle d'un composé antiferromagnétique classique dans lequel la chute de susceptibilité jusqu'aux températures proches de 0 ne doit pas être inférieure à la moitié environ du maximum. Le caractère pointu du maximum ressemble plus à un modèle d'Heisenberg pour une chaîne alternée proposé par Bleaney et Bowers [45]. Dans notre cas, la forme du maximum et la décroissance de  $\chi$  à basse température peuvent indiquer que le comportement est de type Ising (anisotrope); une chaîne alternée de spin isotrope (Heisenberg) donnerait également le même type de comportement. Cela signifie que l'on ne peut plus considérer un couplage antiferromagnétique linéaire tout au long de la chaîne mais qu'une dimérisation des atomes de vanadium par paire  $\text{V}^{4+}-\text{V}^{4+}$  semble se produire. L'environnement de deux cations V(1)a et V(1)b consécutifs dans une chaîne étant différent (liaison vanadyl orientée différemment), cela peut justifier ce phénomène. De manière comparable, la dimérisation des ions  $\text{V}^{4+}$  à 340 K le long de chaînes de type rutile dans l'oxyde  $\text{VO}_2$  induit une transition diamagnétique  $\rightarrow$  paramagnétique [18-19].

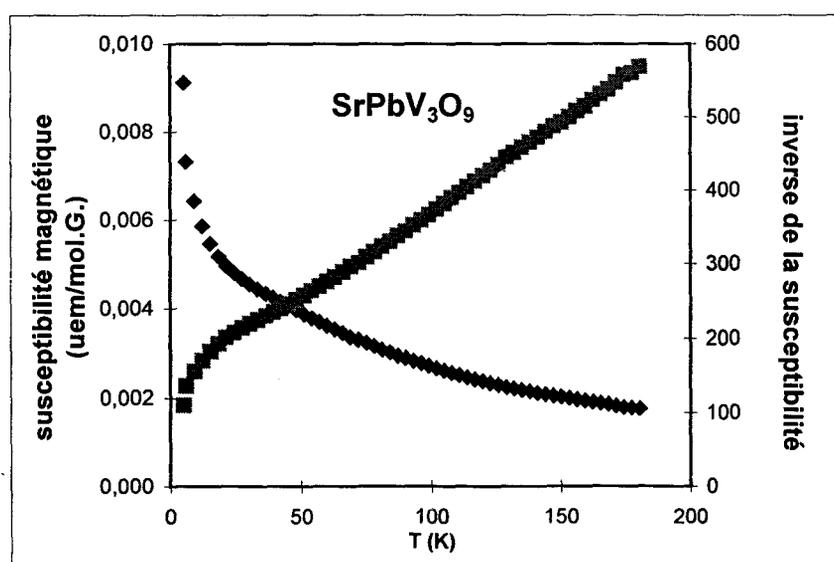
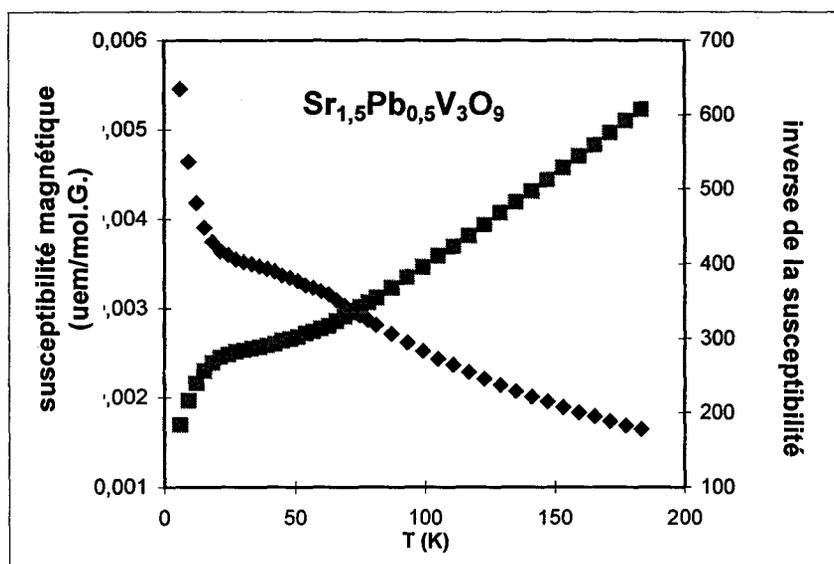
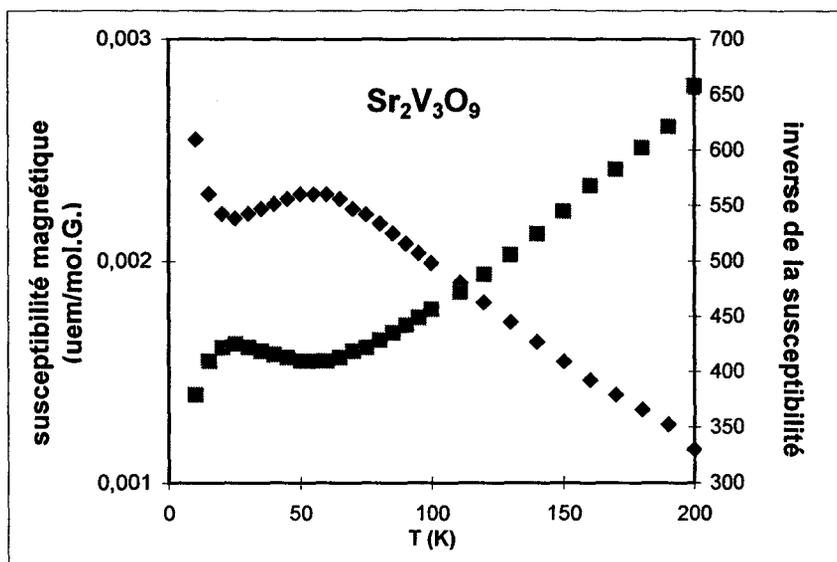


Fig. 38 : susceptibilité magnétique ( $\blacklozenge$ ) et inverse de la susceptibilité ( $\blacksquare$ ) pour les composés  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$ .

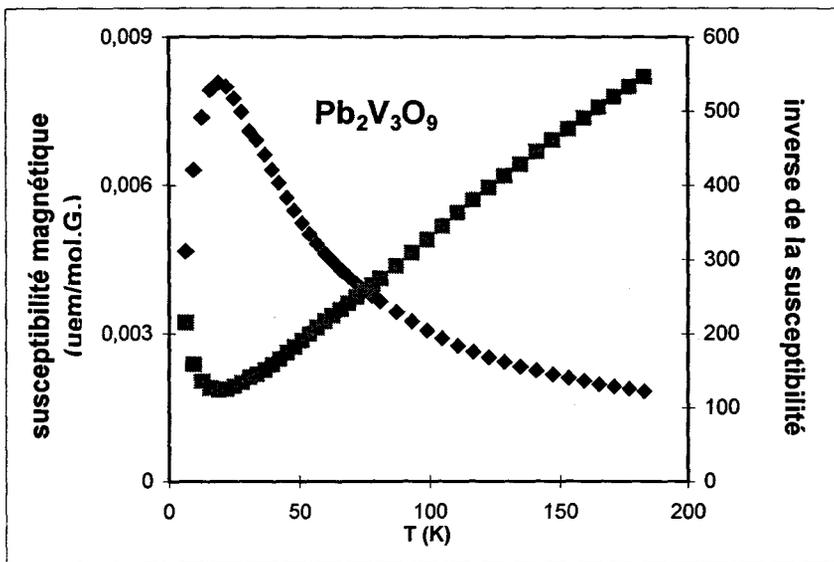
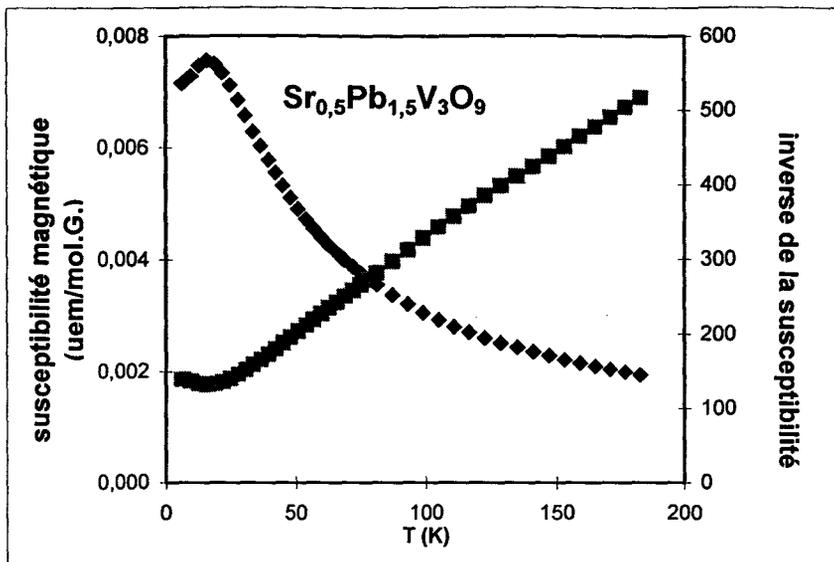


Fig. 38 (suite)

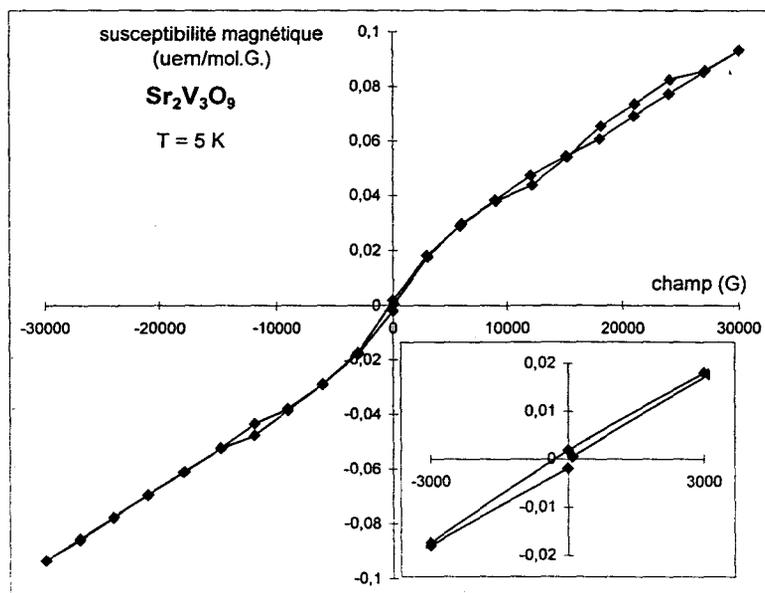


Fig. 39 : cycle d'hystérésis réalisé à 5 K pour le composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$

### Composés intermédiaires

Les courbes obtenues pour  $x = 0,5 - 1$  et  $1,5$  sont présentées sur la figure 38. Les valeurs de température de Curie et du moment effectif sont reportées dans le tableau 36 et juxtaposées à celles des composés non substitués.

	$\mu_{\text{eff}}$ calculé expérimentalement	$\theta_c$ (K)
$\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$	1,75	-32
$\text{Pb}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{V}_3\text{O}_9$	1,86	-46
$\text{PbSrV}_3\text{O}_9$	1,77	-49
$\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{V}_3\text{O}_9$	1,75	-53
$\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$	1,96	-118

**Tableau 36 : moments effectifs et température de Curie pour l'ensemble de la solution solide  $\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{V}_3\text{O}_9$**

On remarque, pour le composé  $\text{Pb}_{1,5}\text{Sr}_{0,5}\text{V}_3\text{O}_9$ , riche en plomb, une allure de la susceptibilité magnétique similaire à son homologue  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Néanmoins, le pic de Néel est nettement moins marqué et l'hypothèse de dimérisation des ions  $\text{V}^{4+}$  le long des chaînes est moins évidente. Il faut pourtant rappeler que cette phase cristallise dans le système triclinique mais la distorsion doit être telle qu'un comportement antiferromagnétique s'établit de manière linéaire le long des chaînes. Le seul indice d'un comportement antiferromagnétique observable pour le composé mixte  $\text{SrPbV}_3\text{O}_9$  est sa température de Curie négative (-49 K). Aux basses températures, l'augmentation de la susceptibilité implique l'apparition de « canted spin » le long des chaînes. Néanmoins, comme dans le cas de la phase  $\text{Sr}_{1,5}\text{Pb}_{0,5}\text{V}_3\text{O}_9$ , le couplage antiferromagnétique n'est pas clairement marqué par une nette transition et un maximum à la température de Néel correspondante. On peut donc supposer l'existence d'un ordre à courte distance seulement, vraisemblablement ponctué par la rencontre ou non d'un cation  $\text{Pb}^{2+}$  dans le proche environnement des ions  $\text{V}^{4+}$ . Etrangement, il semble, pour l'ensemble des composés étudiés, que les plus basses températures de Curie soient associées à des symptômes de moindre antiferromagnétisme.

#### II – 3.4.2.2. affinement de la structure magnétique

Nous avons vu précédemment que, bien que  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  soit isotype de  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ , quoique déformé, les deux composés présentent un comportement magnétique différent. L'affinement de la phase nucléaire à 2 K par diffraction des neutrons de ces deux composés nous a permis

d'affiner parallèlement leur structure magnétique. Cette étude nous permet de confirmer, en partie, les hypothèses avancées dans la section précédente.

Pour  $Sr_2V_3O_9$ , nous avons considéré deux cas. Dans le premier, les atomes de vanadium sont déplacés de façon coopérative au sein des chaînes, dans le second, ils s'unissent pour former des paires  $V^{4+}-V^{4+}$ . Dans le cas de  $Pb_2V_3O_9$ , les atomes de vanadium étant cristallographiquement indépendants, ils ont été placés au centre de leur octaèdre et affinés sans contrainte entre leurs deux positions. Dans chacun des deux cas, l'affinement a été mené en considérant les spins orientés, d'une part, de manière ferromagnétique, d'autre part, de manière antiferromagnétique.

### $Sr_2V_3O_9$

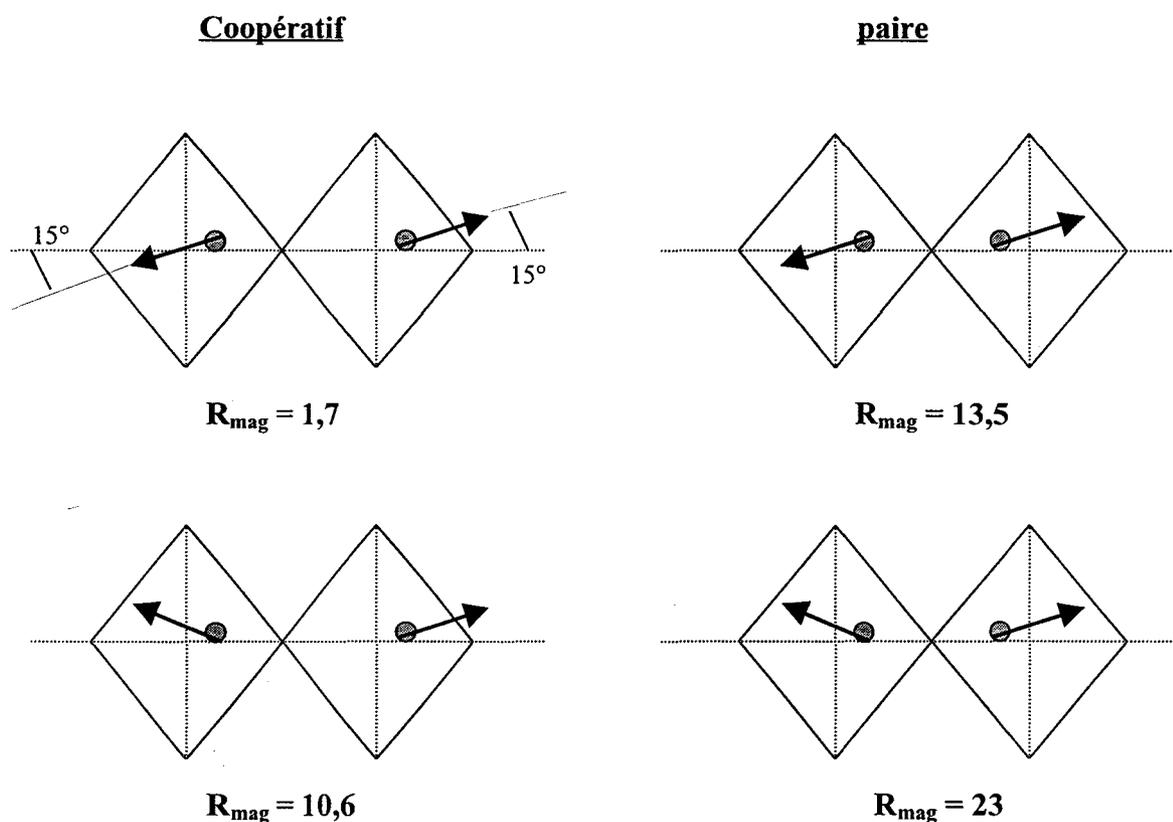
Le tableau 37 résume les différents modèles étudiés et donne le facteur d'accord  $R_{\text{magn}}$  relatif à chacun des cas envisagés. A ce stade, les positions atomiques des atomes de vanadium V(3) portant l'information magnétique sont issues des données structurales à température ambiante et ne sont pas affinées. Le moment magnétique de l'ion  $V^{4+}$  est fixé à  $1,73\mu_B$ .

Coopératif		Paire	
ferromagnétique	antiferromagnétique	ferromagnétique	antiferromagnétique
$R_{\text{magn}} = 58$	3,2	31,1	17,5

**Tableau 37 : modèles testés suivant l'arrangement des spins dans  $Sr_2V_3O_9$**

Il est clair que dans le cas d'un déplacement coopératif des atomes de vanadium ou de formation de paire  $V^{4+}-V^{4+}$ , l'orientation antiferromagnétique des spins est nettement privilégiée. Par ailleurs, il semblerait que le caractère « coopératif » prédomine sur le caractère « dimère ». L'affinement des positions atomiques a conduit aux valeurs des facteurs d'accord  $R_{\text{magn}} = 14,2$  et  $R_{\text{magn}} = 1,9$  pour le cas « paire » et « coopératif » respectivement. Il est intéressant de noter que ces facteurs sont légèrement meilleurs lorsque les spins sont inclinés de manière antiparallèle, dans les deux cas, d'un même angle de  $15^\circ$  par rapport à l'axe de la chaîne d'octaèdres (Fig.40). On se retrouve, dans ce cas, avec un couplage antiferromagnétique dont l'axe magnétique est légèrement dévié de l'axe  $\vec{a} + \vec{c}$  des chaînes. Comme pour le composé  $Ba_2V_3O_9$  étudié précédemment, on ne peut pas négliger le cas où deux spins consécutifs sont déviés l'un par rapport à l'autre. Cette orientation a conduit à une valeur supérieure au cas précédent,  $R_{\text{magn}} = 10,6$  mais qui reste significative. Cette solution justifie l'allure de la courbe de susceptibilité magnétique en fonction de la température et nous

semble plus appropriée à la réalité en dépit du meilleur facteur d'accord obtenu dans le cas précédent.



**Fig. 40 : représentation schématisée de l'inclinaison des spins par rapport à l'axe d'orientation des chaînes d'octaèdres dans le composé  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$ .**

Les positions atomiques de la phase magnétique sont rassemblées dans le tableau 38.

	x	y	z	$\mu$	Orientation du spin
V(3)a	0.279(8)	0.755(5)	0.031(10)	1.73	
V(3)b	0.779(8)	0.745(5)	0.531(10)	1.73	

**Tableau 38 : positions atomiques, moments magnétiques et orientation des spins dans  $\text{Sr}_2\text{V}_3\text{O}_9$**

Les résultats de l'affinement de la structure magnétique sont en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique. En effet, ils confirment le déplacement de façon coopérative des atomes de vanadium V(3) dans les chaînes et l'orientation non colinéaire de

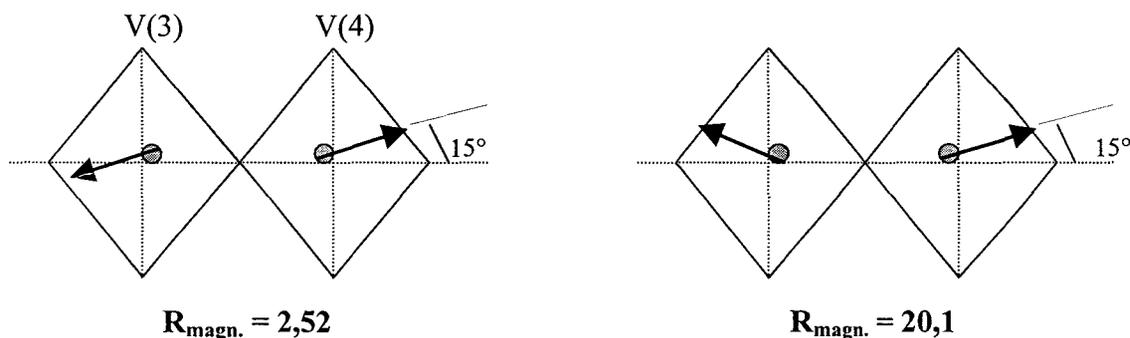
manière antiferromagnétique des spins qui induit du « canted-spin », les spins sont déviés de l'axe d'aimantation donnant lieu à l'apparition d'une composante de faible ferromagnétisme.

*Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>*

Pour affiner la structure magnétique de Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> nous avons procédé de la même manière à la différence que l'atome V(3) dans le composé Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> devient alors deux atomes indépendants V(3) et V(4) dans la phase triclinique. Ces deux atomes ont donc été affinés indépendamment. Les positions atomiques de ces atomes portant l'information magnétique sont affinés et le moment magnétique est fixé à 1,73 μ<sub>B</sub>. L'affinement conduit aux valeurs des facteurs d'accord présentées ci-dessous.

ferromagnétique	Antiferromagnétique
R <sub>magn.</sub> = 53,5	5,2

Il est évident que le comportement antiferromagnétique des spins prédomine sur un couplage ferromagnétique. Comme pour Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, une inclinaison des spins de 15° par rapport à l'axe des chaînes octaédriques a permis d'améliorer les facteurs d'accord. Dans ce cas, seul le modèle associant des spins antiparallèles aux atomes V(3) et V(4) semble satisfaisant (Fig.41). Ce résultat est en parfait accord avec le pic de Néel très pointu observé lors des mesures de susceptibilité magnétique sur ce composé.



**Fig. 41 : représentation schématisée de l'inclinaison des spins par rapport à l'axe d'orientation des chaînes d'octaèdres dans le composé Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.**

Les coordonnées atomiques issues de l'affinement sont présentées dans le tableau 39.

	x	y	z	$\mu$	Orientation du spin
V(3)	0.285(10)	0.755(4)	0.023(11)	1,73	
V(4)	0.727(11)	0.757(4)	0.480(11)	1,73	

**Tableau 39 : positions atomiques, moments magnétiques et orientation des spins dans**



L'affinement des positions atomiques des atomes de vanadium V(3) et V(4) conduit à une distance V(3)-V(4) de 3,32(10) Å à 2 K, distance plus courte qu'à température ambiante où elle vaut 3,456(6) Å. On observe donc la création de dimère V(3)-V(4), par comparaison au déplacement coopératif dans Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> où les distances V(3)-V(3) valent 3,651(1) Å.

## II – 4. Conclusion.

Les composés de formulation M<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (M = Ba, Sr, Pb) ont conduit à de nombreux résultats. En effet, ces composés, qui peuvent tous s'écrire sous la forme d'un vanadate de vanadyl M<sub>2</sub>(VO)(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, cristallisent sous deux formes différentes suivant la taille du cation M<sup>2+</sup>. Ba<sub>2</sub>(VO)(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> est le premier exemple d'un composé au vanadium dans lequel les chaînes rutilles sont isolées. Cette structure est également rencontrée dans les phases substituées Ba<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> jusqu'à des hautes teneurs en strontium mettant ainsi en évidence le rôle prédominant du cation de plus grand rayon ionique (Ba<sup>2+</sup>). Dans le cas des composés Sr<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> et Pb<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (Pb<sup>2+</sup> et Sr<sup>2+</sup> ayant des rayons ioniques comparables), la structure cristalline est formée de chaînes infinies d'octaèdres V<sup>4+</sup>O<sub>6</sub> reliées par des sommets. Néanmoins, l'effet de la paire libre 6s<sup>2</sup> de l'ion Pb<sup>2+</sup> induit une distorsion triclinique pour les phases riches en plomb. Pour l'ensemble des composés, le caractère valence mixte du vanadium (V<sup>4+</sup>/V<sup>5+</sup>) est parfaitement visualisé par la localisation de l'atome de vanadium tétravalent dans les sites octaédriques alors que le vanadium pentavalent a une coordination tétraédrique. Ces composés sont des isolants électriques. L'étude des propriétés magnétiques nous a permis de mieux comprendre les couplages parfois complexes pouvant siéger au sein des chaînes linéaires. Encore une fois, l'effet de la paire libre de l'atome de plomb conduit à des résultats différents de part et d'autre de la transition triclinique signalée plus haut. Enfin, lorsque la diffraction des rayons X ne suffisait pas, nous avons utilisé des données de

diffraction neutronique pour déduire un maximum d'informations sur ces composés. Ainsi, une bonne corrélation a été établie entre les réponses en susceptibilité magnétique et les résultats d'affinement de structure magnétique à basse température. De la même manière, nous avons utilisé conjointement la diffraction des rayons X sur poudre et la diffraction neutronique pour « venir à bout » de la structure de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$  utilisant ainsi le contraste vanadium/oxygène différent suivant le rayonnement utilisé. Sur l'ensemble de ces composés nous avons développé une approche systématique de la corrélation structure / propriétés magnétiques qui s'est révélée très intéressante.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. CASALOT et P. HAGENMULLER, *J. Phys. Solids* **30**, 1341 (1969)
- [2] J. GALY, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **156**, 25 (1989)
- [3] J. HIRSCHINGER, T. MONGRELET, C. MARICHAL, P. GRANGER, J.M. SAVARIAULT, E. DERAMOND and J. GALY, *J. Phys.Chem.* **97**, 10301 (1993)
- [4] Y. KANKE, K. KATO ; E. TAKAYAMA-MUROMACHI and M. ISOBE, *Acta Cryst.* **C46**, 536 (1990)
- [5] L. ZNADI, N. BAFFIER and M. HUBER, *Mat. Res. Bull.* **24**, 1501 (1989)
- [6] P. HAGENMULLER, in « *non stoichiometric compounds, tungsten bronzes, vanadium bronzes and related compounds* », eds D.J. Bevan and P Hagenmuller vol **1**, Pergamon Press, oxford (1973)
- [7] J.C. BOULOUX, J. GALY et P. HAGENMULLER, *Revue de Chimie Minérale* **11**, 48 (1974)
- [8] J. FELDMANN, Hk . MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch.* **51b**, 489 (1996)
- [9] LAZYPULVERIX, *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977)
- [10] J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965)
- [11] C. DUSSARAT, thèse (1996)
- [12] J. AKIMOTO, Y. GOTOH, M. SOHMA, K. KAWAGUCHI and Y. OOOSAWA, *J. Solid State Chem.* **113**, 384 (1994)
- [13] P. SUSSE and M.J. BUERGER, *Z. Kristallogr.* **131**, 161 (1970)
- [14] R.D. SHANNON, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976)
- [15] D. BROWN and R.D. SHANNON, *Acta Cryst.* **A29**, 266 (1973)
- [16] I.D. BROWN and D. ALTERMATT, *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985)
- [17] D.B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT, J.L. GILLSON, *Inorg. Chem.* **8(4)**, 841 (1969)
- [18] J.B. GOODENOUGH, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1200 (1965)
- [19] J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **117**, 1442 (1969)
- [20] O. MENTRE, F. ABRAHAM, *J. Solid State Chem.* **125**, 91 (1996)
- [21] N. TANCRET, S. OBBADE, N. BETTAHAR and F. ABRAHAM, *J. Solid State Chem.* **124**, 309 (1996)
- [22] W.T. HARRISON, S.C. LIM, J.T. VAUGHEY, A.J. JACOBSON, D.P. GOSHORN and J.W. JOHNSON, *J.Solid State Chem.* **113**, 444 (1994)

- [23] W.T. HARRISON, J.T. VAUGHEY, A.J. JACOBSON, D.P. GOSHORN, J.W. JOHNSON, *J. Solid State Chem.* **116**, 77 (1995)
- [24] S.L.WANG and C.Y. CHENG, *J. Solid State Chem.* **109**, 277 (1994)
- [25] W.T. HARRISON, S.C. LIM, L.L. DUSSACK, A.J. JACOBSON, D.P. GOSHORN and J.W. JOHNSON, *J. Solid State Chem.* **118**, 241 (1995)
- [26] H.Y. KANG and S.L. WANG, *Acta Cryst.* **C48**, 975 (1992)
- [27] K. WALTERSSON and B. FORSLUND, *Acta Cryst.* **B33**, 784 (1977)
- [28] J. GALY et A. CARPY, *Acta Cryst.* **B31**, 1794 (1975)
- [29] F. ABRAHAM, C. DION and M. SAADI, *J. Mater. Chem.* **3**, 459 (1993)
- [30] J. BARAN, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 289 (1997)
- [31] I. DZYALOSHINSKI, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958)
- [32] T. MORIYA, in « *Magnetism* », Vol **I**, Chap. **3**, Academic Press, New York, (1963)
- [33] J. FELDMANN and Hk ; MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch* **50b**, 43 (1995)
- [34] « *International Tables for Xray Crystallography* », , *Kynoch Press Vol IV*, Birmingham (1974)
- [35] T. CROMER and D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970)
- [36] C. WADEWITZ and Hk. MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch.* **51b**, 929 (1996)
- [37] W. GONG, J.E. GREEDAN, G. LIU and M. BJORGVINSSON, *J. Solid State Chem.* **94**, 213 (1991)
- [38] G. LIU and J.E. GREEDAN, *J. Solid State Chem.* **103**, 139 (1993)
- [39] V. GIANNAKOPOULOU, P. ODIER, J.M. BASSAT and J.P. LOUP, *Solid State Commun.* **93**, 579 (1995)
- [40] G. LIU and J.E. GREEDAN, *J. Solid State Chem.* **108**, 371 (1994)
- [41] L. NISTOR, G. VANTANDELOO, S. AMELINCKX, V. KAHLBERG and H. BOHM, *J. Solid State Chem.* **119**, 281 (1985)
- [42] J. GALY and R. ENJALBERT, *J. Solid State Chem.* **44**, 1 (1982)
- [43] D. Le BELLAC, J.M. KIAT and P. GARNIER, *J. Solid State Chem.* **114**, 459 (1995)
- [44] J. BARAN, *J. Raman Spectrosc.* **27**, 555 (1996)
- [45] B. BLEANEY and K.D. BOWERS, *Proc. R. Soc. London* **A24**, 451 (1952)
- [46] A.C. DHAUSSY, O. MENTRE, F. ABRAHAM, H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.* **126**, 328 (1996)
- [47] O. MENTRE, A.C. DHAUSSY, F. ABRAHAM, H. STEINFINK, *J. Solid State Chem.*, accepté pour publication (1998)

# **TROISIEME CHAPITRE**

## **HOLLANDITES A CATIONS**

### **MIXTES (A,Bi)V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

**(A = Na, Ba, K, Sr, Tl, Pb)**

## III – 1. Introduction

### III – 1.1. Généralités sur les phases hollandites

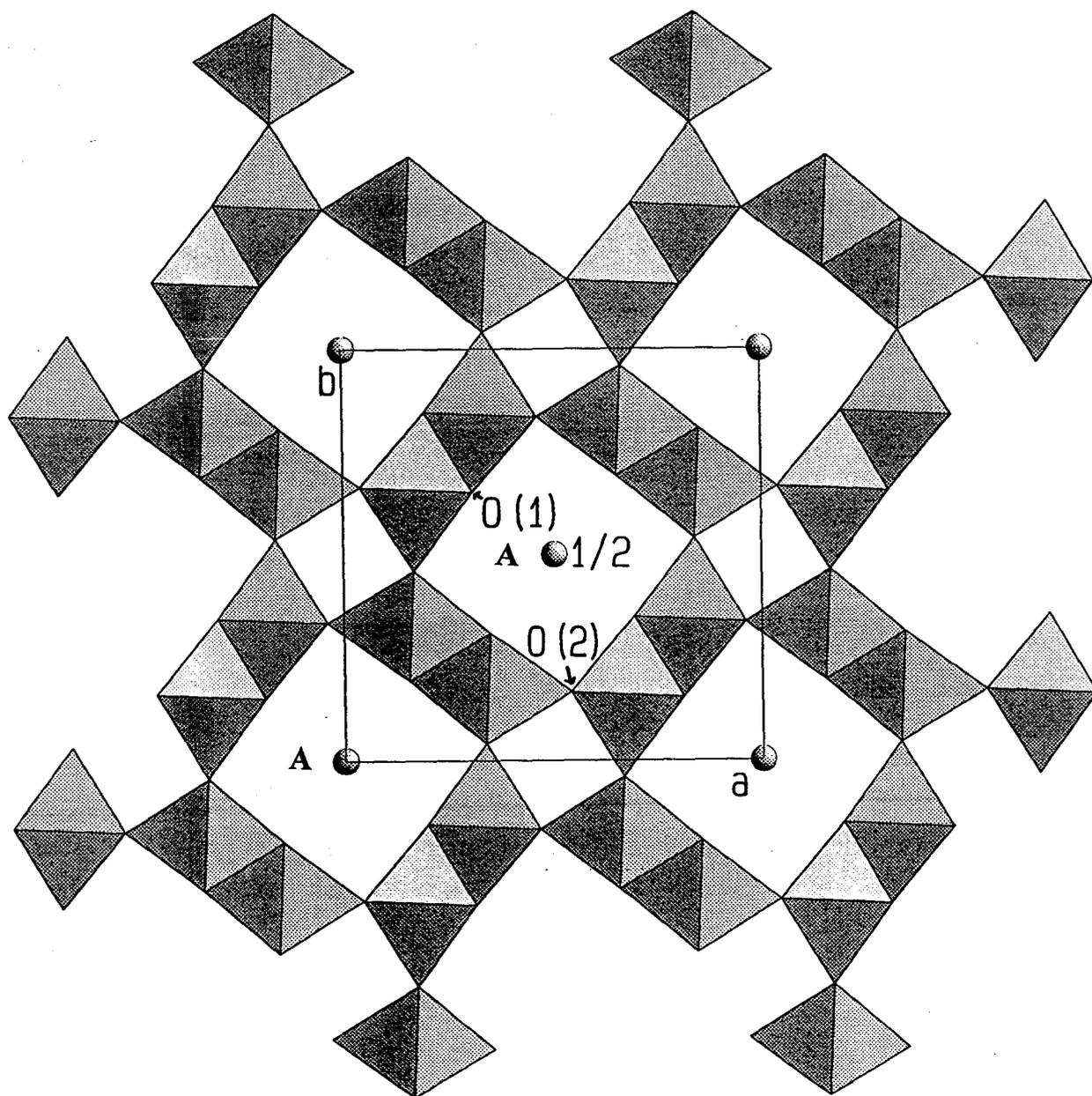
La hollandite minérale de formule  $(\text{Ba, Pb, Na, K})_{-1}(\text{Mn, Fe, Al})_8(\text{O,OH})_{16}$  [1] est le premier membre de la vaste famille de composés isostructuraux naturels ou synthétiques de formule générale  $\text{A}_x\text{M}_8\text{O}_{16}$ . Dans ces composés, le cation A est monovalent ou divalent ( $\text{A} = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba, Pb}$ ) ; le premier exemple d'une phase hollandite où A est un cation trivalent a été mis en évidence avec  $\text{La}_{1,16}\text{M}_8\text{O}_{16}$  [2]. Le cation M, plus petit, peut être soit une combinaison de deux métaux, le moins abondant ( $\text{Mg, Al, Ni, Zn, Co, Cr, Fe, Mn, Ga, Cu...}$ ) étant de plus faible valence que son complémentaire ( $\text{Ti, Sn, Ru, Ge, Si, Sb}$ ), soit un métal présent à deux degrés d'oxydation différents ( $\text{Mn, V, Cr, Ti, Ru, Mo}$ ). Les composés  $\text{Ba}_x(\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{4+})_8\text{O}_{16}$  appartenant à cette famille sont utilisés comme pièges pour l'immobilisation des résidus radioactifs dans les composés minéraux connus sous le nom de SYNROC [3]. Plusieurs oxydes de type hollandite sont connus pour être de bons conducteurs cationiques monodimensionnels [4, 5].

La structure idéale de type hollandite établie par Byström et Byström [6] peut être décrite à partir d'un réseau hôte  $[\text{M}_8\text{O}_{16}]$  constitué de chaînes infinies de type rutile parallèles à la direction c. Ces chaînes partagent deux à deux les arêtes de leurs octaèdres pour former des doubles chaînes. Ces doubles chaînes sont reliées entre elles par des sommets. Ce squelette  $\text{M}_8\text{O}_{16}$  libère de larges tunnels ( $2 \times 2$  octaèdres) et des plus petits de type rutile ( $1 \times 1$  octaèdre) en nombre égal orientés suivant l'axe c. Dans cette structure idéale, les cations A occupent les tunnels (Fig.1) et sont au centre d'un prisme à base carrée (Fig.2).

Une phase de type hollandite  $\text{Ba}_x\text{VO}_2$  ( $0,15 \leq x \leq 0,17$ ) dans laquelle le vanadium constitue le réseau hôte  $[\text{V}_8\text{O}_{16}]$  a été synthétisée pour la première fois par Bouloux *et al.* [7]. Un domaine de solution solide  $\text{BaV}_{10-x}\text{O}_{17}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,65$ ) [8] a été mis en évidence par synthèse sous haute pression. Ces phases sont isotopes de  $\text{A}_{2-x}\text{V}_{8+2x}\text{O}_{16+x}$  ( $\text{A} = \text{K, Rb}$  ;  $x \sim 1$ ) [9] synthétisées par Abriel *et al.* et dans lesquelles les tunnels sont occupés à la fois par les cations A et par des octaèdres  $\text{VO}_6$  d'où une légère déformation monoclinique par rapport à la symétrie idéale quadratique.

Dans les phases de type hollandite  $\text{A}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$  à squelette vanadium répertoriées dans la littérature telles que  $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{16}$ ,  $\text{K}_{1,8}\text{V}_8\text{O}_{16}$  et  $\text{Tl}_{1,74}\text{V}_8\text{O}_{16}$  [10], les cations A occupent les sites (2b)  $(0, 0, \frac{1}{2})$  au sein des tunnels. Dans la hollandite  $\text{Ba}_{1,09}\text{V}_8\text{O}_{16}$  [11], les atomes de baryum sont localisés sur deux positions indépendantes  $(0, 0, \frac{1}{2})$  et  $(0, 0, z)$ .

Un nouvel oxyde à valence mixte de vanadium  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  a récemment été mis en évidence au laboratoire [12]. C'est le premier exemple d'un composé de structure type hollandite dans lequel le bismuth occupe les larges tunnels du réseau hôte  $[\text{V}_8\text{O}_{16}]$ . Dans ce composé, le cation  $\text{Bi}^{3+}$  est proche de la position (2a) (0, 0, 0) mais l'existence du doublet non liant  $6s^2$  le déplace en un site (4e) (0, 0, 0,10) moins symétrique. Il occupe, au sein des tunnels, une place originale puisque sa coordination est quasi plan carré (Fig.3). Par la suite, un autre composé de type hollandite  $\text{Bi}_{1,9}\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16}$ , synthétisé grâce à la technique du laser  $\text{CO}_2$ , dans lequel le vanadium est substitué partiellement par le cuivre, a été mis en évidence par Feldmann *et al.* [13].



**Fig.1 : projection de la structure type hollandite dans le plan (110)**

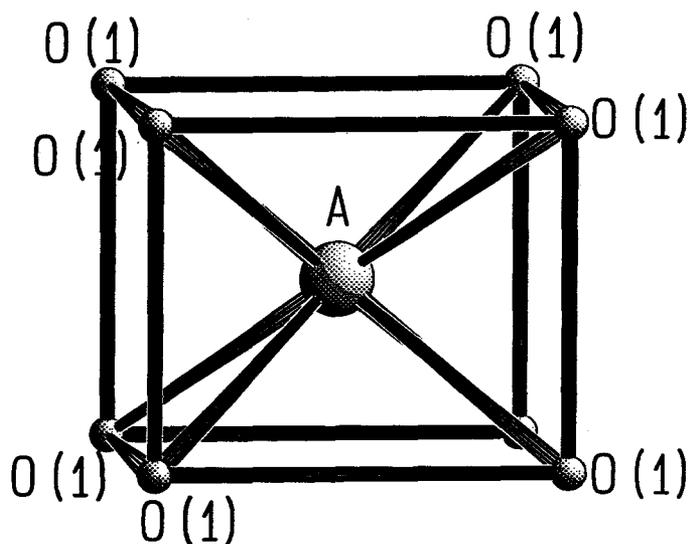


Fig. 2 : Environnement du cation A dans la hollandite établie par Byström et Byström  
[6] : prisme à base carrée

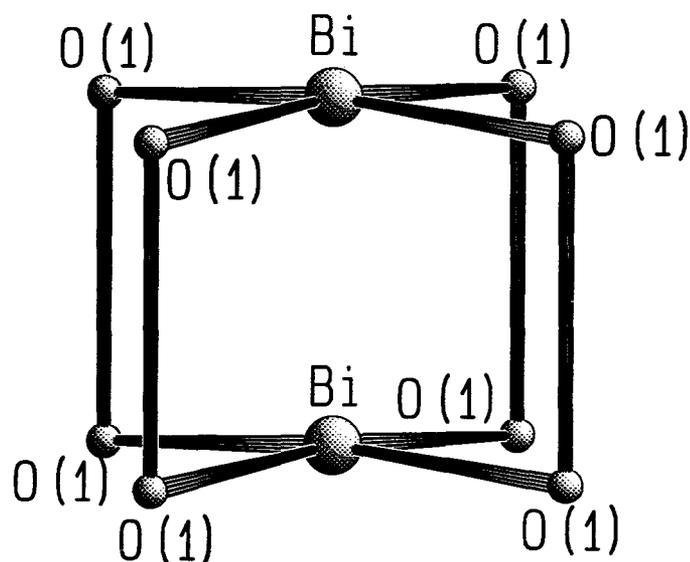


Fig. 3 : Environnement quasi-plan carré de  $\text{Bi}^{3+}$  dans  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  [12]

### III – 1.2. Ségrégation inter tunnel

On peut alors s'interroger sur les conséquences au niveau structural lorsqu'on substitue le cation  $\text{Bi}^{3+}$  (site proche de (2a)) par un autre cation qui occuperait un site (2b). En effet, dans  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ , la distance entre les sites occupés par le bismuth et les sites (2b) est

égale à 1,8 Å. cette valeur est bien entendu tout à fait inacceptable pour une distance cation-cation.

La présence simultanée de deux cations dans une phase de ce type impliquerait donc l'occupation de certains canaux exclusivement par l'un des cations et d'autres exclusivement par l'autre cation, sous réserve que le nombre total  $x$  de cations dans une maille soit, pour une formule  $A_xV_8O_{16}$ , proche de deux. Dans ce cas si l'occupation des différents tunnels est ordonnée, une modification du réseau ou de la maille devrait être observée. La figure 4 représente un exemple dans lequel l'ordre entre les tunnels  $Bi^{3+}$  et  $A^{n+}$  modifierait le réseau de Bravais qui passerait de quadratique centré à quadratique primitif. De nombreux autres ordres peuvent, bien sûr, être envisagés. Si  $x$  est nettement inférieur à 2 chaque site cationique inoccupé permet à la maille voisine, suivant l'axe  $c$ , d'abriter un des deux cations sans aucune contrainte quant à sa nature (Fig.5).

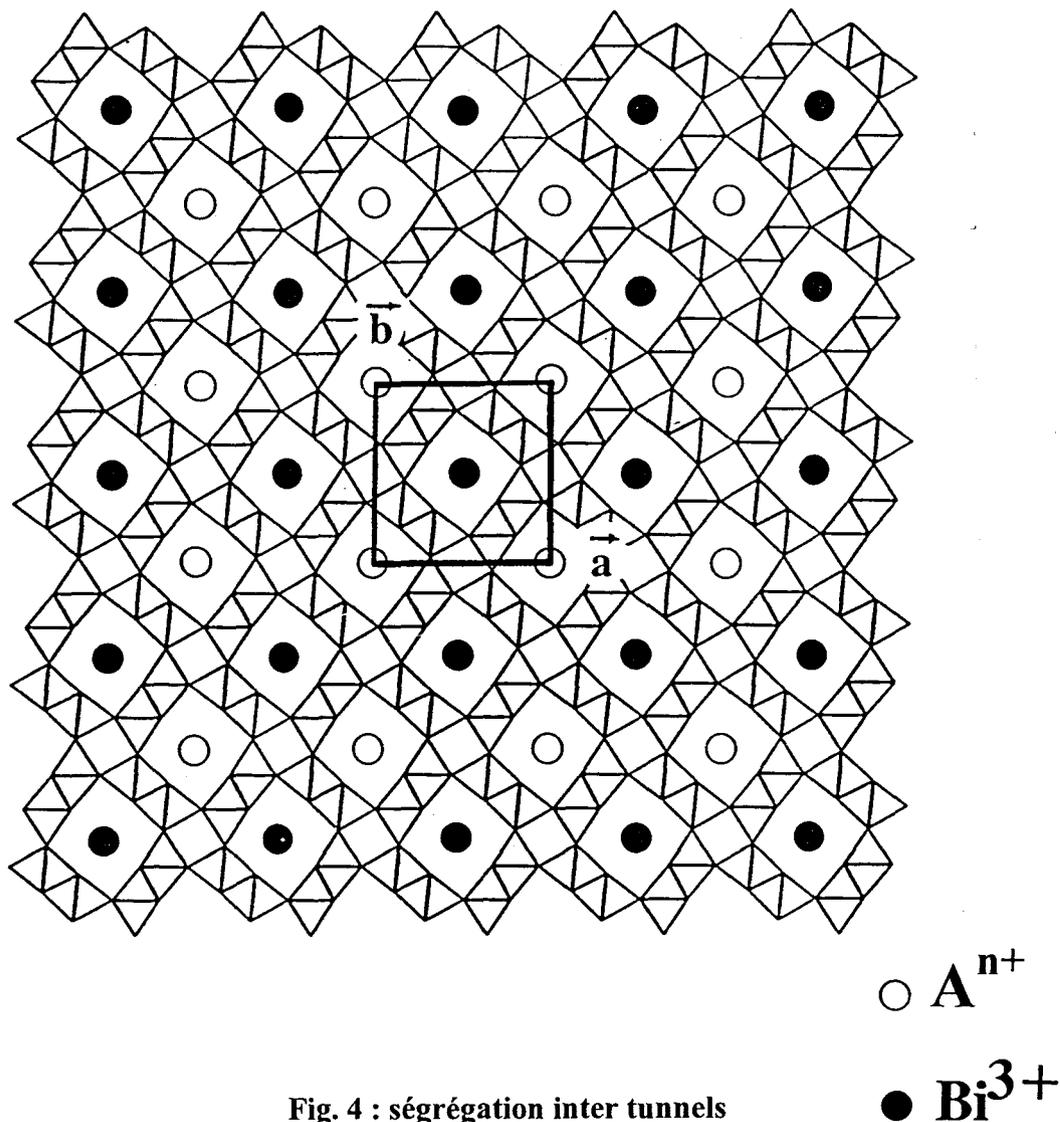


Fig. 4 : ségrégation inter tunnels

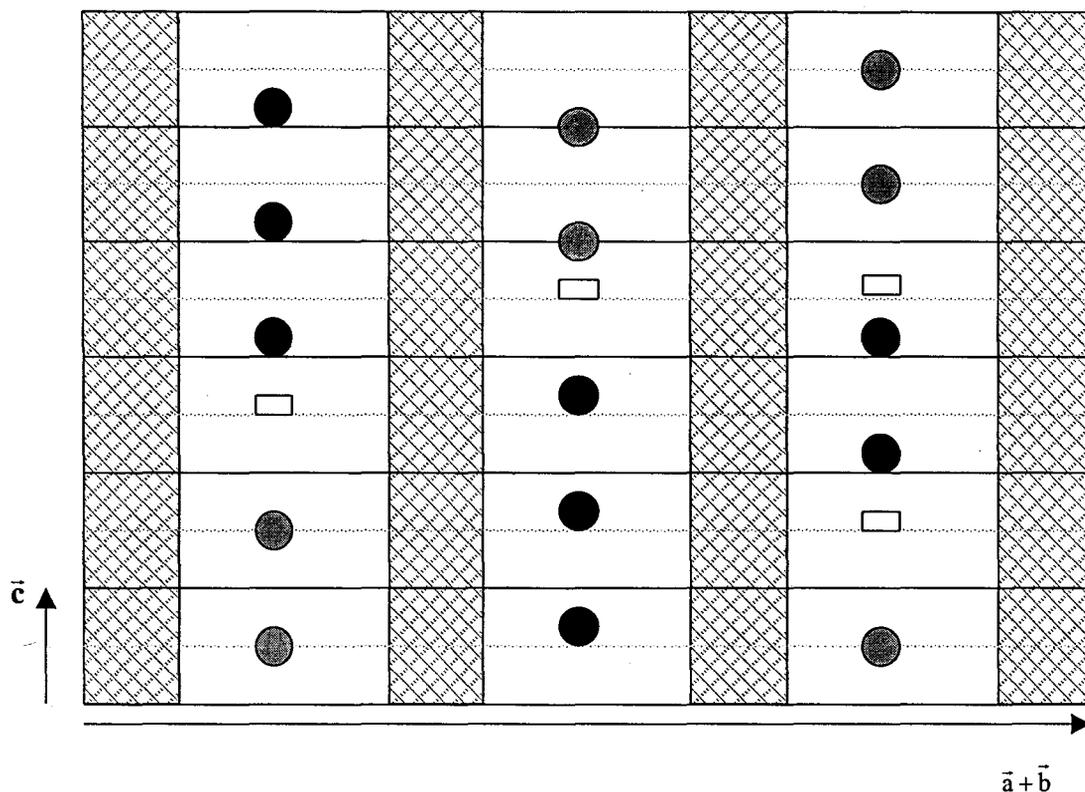


Fig. 5 : distribution aléatoire dans les tunnels de la hollandite

●  $A^{n+}$ , ●  $Bi^{3+}$ , □ vacance cationique.

La substitution du bismuth par le potassium a été réalisée par O. Mentré [14]. De nombreuses phases ont été préparées parmi lesquelles le composé  $KBiV_8O_{16}$  où les tunnels sont totalement occupés. Aucune surstructure, signe d'un ordre tunnel K / tunnel Bi n'a été mis en évidence.

### III – 1.3. Intérêt du travail

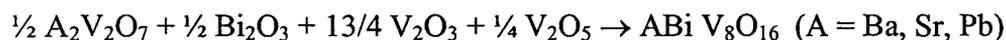
Dans la continuité de ces travaux, il nous a semblé intéressant de préparer des phases hollandites à cations mixtes de formulation  $A_xBi_yV_8O_{16}$  avec  $x = y = 1$ , la répartition inter tunnel pouvant être ordonnée. D'un point de vue général, il était intéressant de pouvoir juger de la possibilité ou non de cohabitation de cations  $Bi^{3+}$  et  $A^{n+}$  dans le même réseau  $[V_8O_{16}]$ , leur localisation respective pouvant être liée à leur nature chimique.

Des phases pures  $ABiV_8O_{16}$  isotypes de  $Bi_{1,7}V_8O_{16}$  ont ainsi été synthétisées pour les cations  $A = Na, Ba, Sr, Tl$  et  $Pb$ . Une étude structurale a été menée par diffraction des rayons X sur monocristal pour les composés  $Bi/Sr, Bi/Tl$  et  $Bi/Pb$  et comparée aux résultats précédemment obtenus pour  $Bi/K$ .

## III – 2. Etude sur poudre

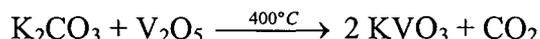
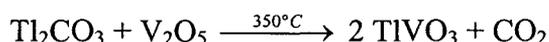
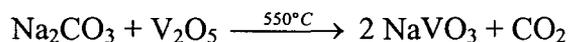
### III – 2.1. Synthèses

Dans la littérature, la plupart des composés de type hollandite à squelette vanadium ont été obtenus par technique de synthèse sous haute pression et haute température [10,15] qui permettent, en outre, de garantir une forte occupation des tunnels [16]. Dans le cas de la hollandite  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  et de celle substituée au potassium, les phases ont été synthétisées par voie solide classique en ampoule de silice scellée sous vide d'air. De la même manière, nous avons donc entrepris la synthèse des phases  $\text{ABiV}_8\text{O}_{16}$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Na}, \text{Sr}, \text{Tl}, \text{Pb}$ ). Elles ont été préparées à partir de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , de divanadate de baryum / strontium / plomb et de vanadate de thallium / sodium / potassium selon les réactions :



Les produits de départ sont intimement broyés au mortier d'agate dans les proportions stœchiométriques. Ils sont ensuite introduits dans un tube d'or placé dans un tube de silice scellé sous vide d'air et portés à 850 °C pendant 5 jours.

Les vanadates de thallium, de sodium et de potassium ont préalablement été synthétisés à partir du carbonate correspondant et de pentoxyde de vanadium. La préparation est chauffée à l'air dans un creuset d'alumine pendant 5 jours. Un broyage intermédiaire est nécessaire à l'obtention de la phase pure. Les réactions sont :



La préparation des divanadates de plomb / strontium / baryum a été décrite dans le deuxième chapitre. La pureté des produits obtenus est systématiquement vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D5000 ou sur chambre de Guinier de Wolff.

### III – 2.2. Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre

Les paramètres de maille ont été affinés à partir des diagrammes de poudre. Ces derniers sont présentés sur la figure 6 et juxtaposés à leur homologue non substitué  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ . Il est évident que les phases substituées sont isotypes de ce dernier.

Les mélanges correspondant à la formulation  $\text{ABiV}_8\text{O}_{16}$  ( $A = \text{Na}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Tl}, \text{Pb}$ ) réalisés dans nos conditions ont conduit à l'obtention de phases pures. En considérant la localisation de A en site (2b)  $(0, 0, \frac{1}{2})$ , la stœchiométrie exclut toute cohabitation de cation  $A^{n+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  dans un même tunnel car aucun site n'est alors laissé vacant. Cependant aucune raie de surstructure et aucun indice de changement de symétrie ne sont observés pour ces compositions comme pour la phase déjà connue au potassium.

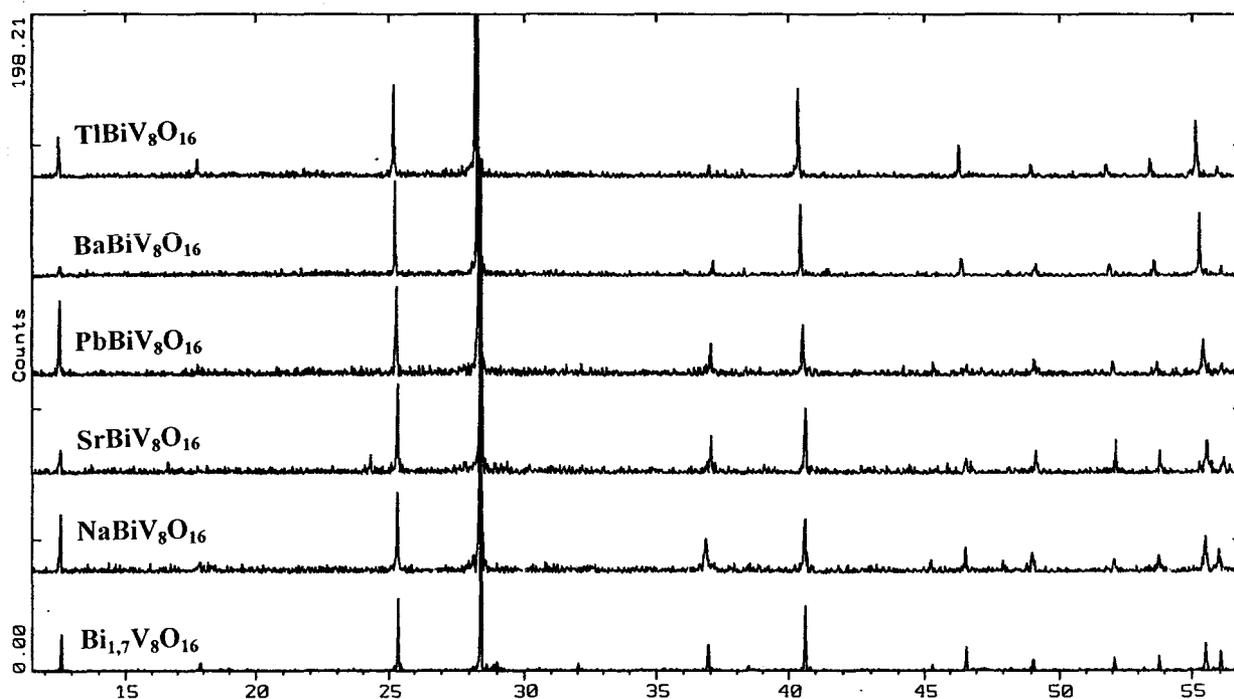


Fig. 6 : diagrammes de diffraction des phases  $(A,\text{Bi})\text{V}_8\text{O}_{16}$ ,  $A = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Tl}$

#### III – 2.2.1. Influence du rayon ionique du cation A

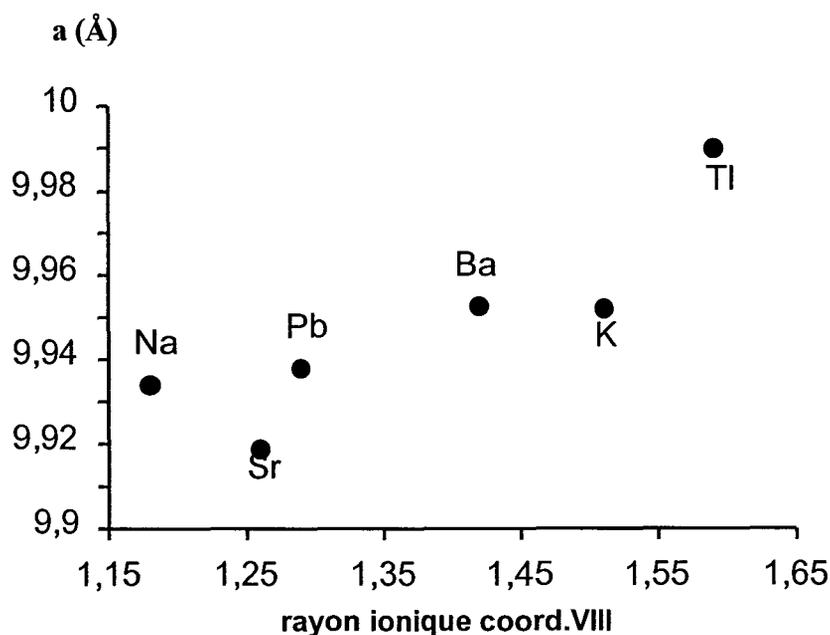
Le tableau 1 reporte les paramètres de la maille quadratique des phases étudiées affinés par moindres carrés et le rayon ionique du cation A en coordination VIII spécifique à chaque composé.

	$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$ *	$\text{NaBiV}_8\text{O}_{16}$	$\text{SrBiV}_8\text{O}_{16}$	$\text{PbBiV}_8\text{O}_{16}$	$\text{BaBiV}_8\text{O}_{16}$	$\text{KBiV}_8\text{O}_{16}$ **	$\text{TlBiV}_8\text{O}_{16}$
$rA^{n+}$	1,17	1,18	1,26	1,29	1,42	1,51	1,59
$a$ (Å)	9,930(4)	9,934(5)	9,918(2)	9,938(2)	9,956(2)	9,952(1)	9,990(2)
$c$ (Å)	2,914(1)	2,913(2)	2,895(1)	2,897(1)	2,887(1)	2,901(1)	2,897(1)
$F$	-	$F_{18} =$ 39.1(.023,20)	$F_{12} =$ 75(.008,20)	$F_{13} =$ 76.5(.01,17)	$F_{13} =$ 132.6(.005,20)	-	$F_{14} =$ 66.7(.01,20)

\* [12], \*\*[14]

**Tableau 1 : paramètres de maille des composés  $A^{n+}\text{Bi}^{3+}\text{V}_8\text{O}_{16}$  en fonction du rayon ionique de A [17].**

Dans la direction  $c$ , les octaèdres sont reliés par des arêtes et, pour un même métal de transition, le paramètre  $c$  évolue très peu d'une phase hollandite à une autre. Par contre, mis à part le sodium qui joue un rôle particulier, on peut noter une augmentation du paramètre  $a$  en fonction du rayon ionique du cation considéré. (Fig.7). Le rôle particulier du sodium est parfaitement justifié par la localisation des ions  $\text{Na}^+$  dans les sites (2a) (0, 0, 0) mis en évidence pour le composé  $\text{Na}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  [18]. Dans ce cas, les cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Na}^+$  peuvent se substituer l'un l'autre à l'intérieur d'un même tunnel.



**Fig. 7 : Evolution du paramètre  $a$  des phases hollandites  $\text{ABiV}_8\text{O}_{16}$  en fonction du rayon ionique du cation A**

### III – 2.2.2. Orientations préférentielles des cristallites

Les intensités observées sont comparées aux intensités calculées pour A = Sr, Pb, Tl à l'aide du programme LAZYPULVERIX [19] à partir des résultats issus de l'étude structurale (III – 3.). Elles sont présentées dans le tableau 2. L'observation de ces résultats montre que l'intervention d'un indice l non nul pour les plans hkl conduit à des intensités mesurées inférieures aux intensités calculées. Ces effets sont les résultats de phénomènes d'orientation préférentielle des cristallites selon la direction [001]; les cristallites prennent la forme d'aiguilles dont l'axe de croissance est c et ont tendance à s'aligner suivant cet axe au sein de l'échantillon. Ces phénomènes d'orientation préférentielle avaient déjà été observés sur les diagrammes de poudre de  $\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$  et de la phase substituée partiellement au potassium.

hkl	2 $\theta$ obs.	2 $\theta$ calc.	I obs.	I calc.
1 1 0	12,602	12,591	7,9	6,5
2 0 0	-	17,829	-	0,1
2 2 0	25,361	25,359	28,8	24,3
3 1 0	28,414	28,414	100	100
1 0 1	-	32,140	-	7,0
4 0 0	-	36,159	-	1,0
2 1 1	37,019	37,028	12,3	50,2
3 3 0	-	38,439	-	0,4
4 2 0	40,626	40,628	20,9	20,8
3 2 1	-	45,399	-	4,3
5 1 0	46,621	46,639	4,9	6,3
4 1 1	49,181	49,185	3,9	20,4
4 4 0	52,121	52,104	11,0	4,5
5 3 0	53,820	53,835	7,7	5,0
6 0 0	55,533	55,529	10,7	17,6
5 0 1 / 4 3 1	56,139	56,142	5,4	8,3
6 2 0	-	58,799	-	1,5
5 2 1	59,418	59,410	4,6	16,6

(a)  $\text{SrBiV}_8\text{O}_{16}$

Tableau 2 : diagrammes de diffraction X sur poudre des phases  $\text{ABiV}_8\text{O}_{16}$  (A = Sr, Pb, Tl) ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

hkl	2 $\theta$ obs.	2 $\theta$ calc.	I obs.	I calc.
1 1 0	12,560	12,556	34,2	22,9
2 0 0	17,778	17,805	5,0	3,9
2 2 0	25,308	25,297	38,9	29,1
3 1 0	28,349	28,345	100	100
1 0 1	32,142	32,128	5,4	3,9
4 0 0	-	36,060	-	1,4
2 1 1	36,995	36,980	9,5	35,5
3 3 0	-	38,340	-	7,6
4 2 0	40,540	40,531	23,0	23,0
3 2 1	45,320	45,350	6,3	3,0
5 1 0	-	46,500	-	7,6
4 1 1	49,088	49,099	7,6	14,9
4 4 0	51,980	51,979	6,0	5,2
5 3 0	53,703	53,706	6,4	6,2
6 0 0	55,399	55,395	16,3	16,1
5 0 1 / 4 3 1	56,039	56,036	5,7	6,4
6 2 0	58,681	58,677	4,3	2,1
5 2 1	-	59,568	-	12,6

(b)  $\text{PbBiV}_8\text{O}_{16}$

hkl	2 $\theta$ obs.	2 $\theta$ calc.	I obs.	I calc.
1 1 0	12,522	12,535	10,5	24,2
2 0 0	17,757	17,756	4,7	4,7
2 2 0	25,203	25,207	23,8	30,2
3 1 0	28,234	28,239	100	100
1 0 1	-	32,164	-	4,9
4 0 0	-	35,954	-	0,1
2 1 1	36,941	36,962	3,1	34,8
3 3 0	-	38,214	-	1,6
4 2 0	40,361	40,356	22,8	23,0
3 2 1	-	45,274	-	3,4
5 1 0	46,321	46,317	8,3	8,0
4 1 1	48,968	48,980	3,3	14,2
4 4 0	51,724	51,734	2,5	5,2
5 3 0	53,439	53,450	3,2	6,2
6 0 0	55,121	55,128	14,6	15,7
5 0 1 / 4 3 1	55,881	55,863	2,9	6,1
6 2 0	58,396	58,387	1,9	2,1
5 2 1	59,120	59,096	2,8	12,1

(c)  $\text{TlBiV}_8\text{O}_{16}$

Tableau 2 : (suite)

### III – 3. Etude sur monocristal

Nous avons montré précédemment l'existence de phases pures sous forme pulvérulente correspondant à la formulation  $ABiV_8O_{16}$ . Cette stœchiométrie exclut toute cohabitation des cations  $A^{n+}$  et  $Bi^{3+}$  dans un même tunnel car aucun site n'est alors laissé vacant. Toutefois cette étude n'est pas suffisante pour conclure à une distribution statistique des tunnels  $A^{n+}$  et  $Bi^{3+}$ . Pour cette raison, des essais de cristallisation des phases mixtes obtenues ont été réalisés afin d'en aborder l'étude structurale.

#### III – 3.1. Obtention des monocristaux

Les composés sous forme pulvérulente ont été rechauffés à 1200 °C pendant 3 jours dans un tube de silice scellé sous vide. L'ensemble est refroidi par coupure du four. L'examen des produits de la réaction révèle la présence de monocristaux en forme d'aiguilles noires au sein d'un mélange inhomogène. Toutefois, les monocristaux correspondant aux compositions  $NaBiV_8O_{16}$  et  $BaBiV_8O_{16}$ , de dimensions trop petites, n'ont pu être utilisés en vue d'une étude structurale. Les phases  $ABiV_8O_{16}$  avec  $A = Sr, Tl$  et  $Pb$  ont conduit à l'obtention de monocristaux de dimensions suffisantes pour être étudiés par diffraction des rayons X.

#### III – 3.2. Dosage EDS

L'analyse des monocristaux de formulation  $SrBiV_8O_{16}$  et  $TlBiV_8O_{16}$  a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Philips 525M muni d'un analyseur EDAX PV9900 avec fenêtre au Be. Les résultats obtenus en pourcentage de poids atomique sont présentés dans le tableau 3

$SrBiV_8O_{16}$		$TlBiV_8O_{16}$	
% Sr	4,28	% Tl	5,06
% Bi	10,26	% Bi	12,44
% V	85,46	% V	82,50

Tableau 3 : dosage EDS en pourcentage de poids atomique

Ces résultats conduisent aux formules  $Sr_{0,40}Bi_{0,96}V_8O_{16}$  et  $Tl_{0,49}Bi_{1,20}V_8O_{16}$ . Les stœchiométries des monocristaux obtenues par EDS s'écartent donc sensiblement des stœchiométries des poudres. Ces stœchiométries seront confirmées par l'étude structurale.

### III – 3.3. Affinement de la structure des phases $ABiV_8O_{16}$ (A = Sr, Tl, Pb)

Un monocristal est monté sur une tête goniométrique et orientée de façon telle que l'axe de rotation soit la grande direction de l'aiguille. Les résultats de l'étude préliminaire par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg indiquent, pour les trois composés, une symétrie quadratique et des paramètres de maille proches de  $a = 9,9 \text{ \AA}$  et  $c = 2,9 \text{ \AA}$ . La non équivalence des intensités des réflexions  $hkl$  et  $khl$  correspond au groupe de Laüe  $4/m$ . L'absence systématique des réflexions  $hkl$  avec  $h+k+l = 2n+1$ , signe d'un réseau de Bravais de type I limite les groupes spatiaux possibles à  $I\bar{4}$ ,  $I4/m$  et  $I4$ . Les intensités diffractées ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW1100. La radiation utilisée est issue d'une anticathode de molybdène et rendue monochromatique par réflexion sur un cristal de graphite ( $\lambda_{MoK\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$ ). Les intensités sont corrigées du fond continu, du facteur de Lorentz et de la polarisation. Les conditions de collecte des intensités sont rassemblées dans le tableau 4. Les facteurs de diffusion atomique extraits des Tables Internationales de Radiocristallographie [20] ont été introduits pour les atomes neutres. Les corrections de la dispersion anormale ont été appliquées en utilisant les données de Cromer et Liberman [21].

L'affinement structural est identique pour les trois composés. Il a été réalisé en utilisant la méthode de l'atome lourd et a été mené à terme dans le groupe spatial  $I4/m$ . La démarche est analogue à celle utilisée pour  $Bi_{1,7}V_8O_{16}$ . La fonction de Patterson permet de localiser en premier lieu les atomes de bismuth en site (2a) (0, 0, 0) ; la synthèse de Fourier différence suivante conduit à la localisation des atomes de vanadium en site (8h) (x, y, 0) ; cependant elle révèle des maxima de densité de part et d'autre de la position de l'atome de bismuth. Ce dernier est donc délocalisé dans le site (4e) (0, 0, z). La synthèse de Fourier différence consécutive permet de localiser deux atomes d'oxygène en site (8h). Par ailleurs, elle met en évidence un pic de densité électronique en (0, 0,  $\frac{1}{2}$ ). Cette position en site (2b), site occupé par les cations dans le modèle de Byström et Byström, est logiquement attribuée à l'ion  $A^{n+}$  et est donc introduite dans le processus d'affinement. Les taux d'occupation des atomes A et Bi sont affinés. Dans le cas du composé au thallium et de celui au plomb, la synthèse de Fourier différence consécutive révèle des maxima de densité électronique autour de la position occupée par les cations  $Pb^{2+}$  et  $Tl^+$ . De plus, la valeur du facteur de température isotrope de ces derniers est affinée à une valeur élevée dans les deux cas (5,9 et 4,5  $\text{\AA}^2$  respectivement pour  $Pb^{2+}$  et  $Tl^+$ ). Ces deux atomes sont par conséquent délocalisés en site (4e) (0, 0, z) proche du site (2b).

**Tableau 4 : Données cristallographiques, mesure des intensités et paramètres de l'affinement structural pour les composés (A,Bi)<sub>x</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

	<b>Sr<sub>0,5</sub>BiV<sub>8</sub>O<sub>16</sub></b>	<b>Tl<sub>0,41</sub>Bi<sub>1,24</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub></b>	<b>Pb<sub>0,4</sub>Bi<sub>1,2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub></b>
<b><u>Données cristallographiques</u></b>			
Symétrie	quadratique	quadratique	quadratique
Groupe d'espace	I4/m	I4/m	I4/m
Paramètres de maille (Å)	a = 9,927(9) c = 2,898(3)	a = 9,986(13) c = 2,903(4)	a = 9,953(5) c = 2,900(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	284,8	289,1	286,1
Z	4	4	4
<b><u>Collecte des intensités</u></b>			
Equipement	Philips PW1100	Philips PW1100	Philips PW1100
λ(MoKα (monochromateur au graphite)	0,7107	0,7107	0,7107
Mode de balayage	ω - 2θ	ω - 2θ	ω - 2θ
Largeur de balayage	1,6	1,6	1,6
Domaine angulaire	2 - 35	2 - 35	2 - 35
Réflexions de référence	$\bar{1}21$ ; $1\bar{2}1$ ; 130	$\bar{1}30$ ; $3\bar{1}0$ ; $1\bar{2}\bar{1}$	$3\bar{1}0$ ; $\bar{2}20$ ; $1\bar{3}0$
Espace réciproque exploré	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 4	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 4	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 0 ≤ l ≤ 4
Nombre de réflexions mesurées	1470	1502	1478
nombre de réflexions I > 3σ(I)	1027	690	648
nombre de réflexions indépendantes	297	219	211
μ(cm <sup>-1</sup> ) (pour λ Kα=0.7107 Å)			
faces délimitant le cristal et distances par rapport à l'origine (mm)	$001$ ) $00\bar{1}$ ) 0,076	$001$ ) $00\bar{1}$ ) 0,060	$001$ ) $00\bar{1}$ ) 0,182
	$010$ ) $0\bar{1}0$ ) 0,016	$010$ ) $0\bar{1}0$ ) 0,015	$010$ ) $0\bar{1}0$ ) 0,023
	$100$ ) $\bar{1}00$ ) 0,011	$100$ ) $\bar{1}00$ ) 0,010	$100$ ) $\bar{1}00$ ) 0,023
			$\bar{1}10$ ) 0,016
facteur de regroupement (Rint)			
<b><u>affinement</u></b>			
nombre de paramètres affinés	26	25	28
R = Σ [  Fo  -  Fc  ] / Σ Fo	0,047	0,044	0,041
Rw = [Σ w ( Fo  -  Fc ) <sup>2</sup> / Σ wFo <sup>2</sup> ] <sup>1/2</sup>	0,047	0,044	0,037
avec w = 1/σ(Fo)			

Cette délocalisation est tout à fait justifiée étant donné l'existence du doublet non liant de  $Tl^+$  et  $Pb^{2+}$  (isoélectronique de  $Bi^{3+}$ ) qui engendre une dissymétrie de son environnement. Cependant, alors que cette délocalisation a permis, dans le cas du composé au thallium, une convergence des facteurs d'accord, elle a entraîné, pour le composé au plomb, une divergence de l'affinement. Nous avons donc conservé l'atome de plomb dans sa position centrale malgré une valeur élevée du coefficient d'agitation thermique isotrope équivalent ( $6,0 \text{ \AA}^2$ ) très probablement due à l'effet de la paire libre du plomb additionné à un faible taux d'occupation. L'affinement des taux d'occupation des atomes de bismuth et des atomes A conduit aux formulations  $Sr_{0,5}Bi_{0,96}V_8O_{16}$ ,  $Tl_{0,41}Bi_{1,24}V_8O_{16}$  et  $Pb_{0,4}Bi_{1,2}V_8O_{16}$ , proches de celles obtenues par dosage EDS pour  $A = Tl$  et  $Sr$ .

La connaissance de la formule permet alors d'appliquer les corrections d'absorption en utilisant la méthode analytique de De Meulenaer et Tompa [22]. Des coefficients d'agitation thermique anisotrope ont été affectés aux atomes métalliques pour  $Tl_{0,41}Bi_{1,24}V_8O_{16}$  et à tous les atomes pour les composés au strontium et au plomb. Dans le cas de  $A = Tl$ , l'affinement des coefficients d'agitation thermique anisotrope des atomes d'oxygène conduit à des valeurs de  $\beta_{ii}$  légèrement négatives. Enfin, dans les derniers cycles d'affinement, l'introduction d'un schéma de pondération pour tous les composés conduit aux valeurs finales des facteurs d'accord présentées dans le tableau 4.

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope et isotrope équivalent des trois composés étudiés sont rassemblés dans le tableau 5. Nous avons également reporté dans ce tableau les résultats des études structurales de  $Bi_{1,7}V_8O_{16}$  et  $K_{0,2}Bi_{1,45}V_8O_{16}$ . Durant ce travail, Feldmann et Müller-Buschbaum ont publié l'étude structurale de la hollandite  $Ba_{0,5}Bi_{0,9}V_8O_{16}$  [23]; nous avons également fait figurer leurs résultats qui sont tout à fait comparables aux nôtres dans le tableau 5. Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le tableau 6. Les distances dans les polyèdres de coordination sont reportés dans le tableau 7.

**Bi<sub>1,7</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> [12]**

atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	0,41(1)	0	0	0,1045(3)	1,62(3)
V	8h	1	0,3550(1)	0,1702(1)	0	0,54(2)
O	8h	1	0,1530(4)	0,1941(4)	0	0,59(6)
O	8h	1	0,5408(4)	0,1644(4)	0	0,64(6)

**Sr<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,96</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	0,24(1)	0	0	0,052(9)	2,0(3)
Sr	2b	0,26(1)	0	0	1/2	3,2(3)
V	8h	1	0,3541(1)	0,1704(1)	0	0,64(2)
O	8h	1	0,1527(5)	0,1927(5)	0	0,64(9)
O	8h	1	0,5401(5)	0,1652(5)	0	0,76(9)

**Pb<sub>0,4</sub>Bi<sub>1,2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	0,30(1)	0	0	0,113(4)	0,6(5)
Pb	2b	0,20(1)	0	0	1/2	6,0(7)
V	8h	1	0,3545(1)	0,1701(1)	0	0,52(4)
O	8h	1	0,1529(5)	0,1932(5)	0	0,6(2)
O	8h	1	0,5400(5)	0,1647(5)	0	0,5(2)

**Ba<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,9</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> [23]**

atome	Site	Occ.	x	y	z	Ueq
Bi	4e	-	0	0	0,0656(7)	0,031(1)
Ba	2b	-	0	0	1/2	0,019(1)
V	8h	-	0,3535(1)	0,1697(1)	0	0,012(1)
O	8h	-	0,1538(3)	0,1954(3)	0	0,015(1)
O	8h	-	0,5406(3)	0,1648(3)	0	0,012(1)

**K<sub>0,2</sub>Bi<sub>1,45</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> [14]**

atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	0,36(1)	0	0	0,0943(1)	1,59(2)
K	2b	0,10(1)	0	0	1/2	1,2(4)
V	8h	1	0,3547(1)	0,1700(1)	0	0,53(1)
O	8h	1	0,1534(3)	0,1945(3)	0	0,63(4)
O	8h	1	0,5405(3)	0,1644(3)	0	0,65(4)

**Tl<sub>0,41</sub>Bi<sub>1,24</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

atome	Site	Occ.	x	y	z	Beq (Å <sup>2</sup> )
Bi	4e	0,31(1)	0	0	0,093(1)	1,34(6)
Tl	4e	0,10(1)	0	0	0,576(5)	2,09(5)
V	8h	1	0,3544(2)	0,1698(2)	0	0,43(4)
O	8h	1	0,1551(7)	0,1963(8)	0	0,5(1)
O	8h	1	0,5396(7)	0,1647(7)	0	0,5(1)

Tableau 5 : positions atomiques et facteurs de température isotrope et isotrope équivalent dans les composés A<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, A = Sr, Pb, Ba, K, Tl.

**Bi<sub>1,7</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> [12]**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Bi	0.0147(3)	= U <sub>11</sub>	0.0322(9)	0	0	0
V	0.0058(4)	0.0058(4)	0.0090(5)	0.0002(3)	0	0

**Sr<sub>0,5</sub>Bi<sub>0,96</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Bi	0.0150(4)	= U <sub>11</sub>	0.045(10)	0	0	0
Sr	0.027(3)	= U <sub>11</sub>	0.070(11)	0	0	0
V	0.0096(5)	0.0087(4)	0.0062(4)	0.0006(3)	0	0
O	0.010(2)	0.011(2)	0.003(2)	0.002(2)	0	0
O	0.011(2)	0.013(2)	0.005(2)	-0.001(2)	0	0

**Pb<sub>0,4</sub>Bi<sub>1,2</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Bi	0.0137(4)	= U <sub>11</sub>	0.003(2)	0	0	0
Pb	0.077(6)	= U <sub>11</sub>	0.07(2)	0	0	0
V	0.0069(6)	0.0069(5)	0.006(1)	-0.0002(4)	0	0
O	0.008(2)	0.009(2)	0.005(5)	-0.0002(2)	0	0
O	0.009(2)	0.010(2)	-0.0002(5)	-0.001(2)	0	0

**K<sub>0,2</sub>Bi<sub>1,45</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> [14]**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Bi	0.0143(2)	= U <sub>11</sub>	0.0318(9)	0	0	0
V	0.0058(3)	0.0055(3)	0.0089(3)	0.0009(2)	0	0

**Tl<sub>0,41</sub>Bi<sub>1,24</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Bi	0.0135(2)	= U <sub>11</sub>	0.0240(3)	0	0	0
Tl	0.0200(4)	= U <sub>11</sub>	0.0393(3)	0	0	0
V	0.0054(8)	0.0047(8)	0.0063(9)	0.0006(6)	0	0

**Tableau 6 : Coefficients d'agitation thermique anisotrope dans les composés A<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>,  
A = Sr, Pb, Ba, K, Tl**

### Environnement de V octaédrique

	$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_{0,96}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Pb}_{0,4}\text{Bi}_{1,2}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Bi}_{0,9}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{K}_{0,2}\text{Bi}_{1,45}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Tl}_{0,41}\text{Bi}_{1,24}\text{V}_8\text{O}_{16}$
1 V-O(1)	2,020(4)	2,010(5)	2,009(5)	2,002(3)	2,018(3)	2,009(7)
2 V-O(1)	1,986(2)	1,986(3)	1,980(3)	1,974(2)	1,982(2)	1,974(6)
1 V-O(2)	1,845(4)	1,845(5)	1,837(5)	1,850(3)	1,850(3)	1,851(7)
2 V-O(2)	1,953(2)	1,950(3)	1,944(3)	1,949(2)	1,949(2)	1,956(5)

### Environnement de $\text{Bi}^{3+}$

4 Bi-O(1)	2,473(2)	2,443(5)	2,461(5)	2,480(3)	2,480(3)	2,514(8)
-----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

### Environnement de $\text{A}^{n+}$

4 A-O(1)	-	2,836(4)	2,834(4)	2,865(3)	2,860(3)	2,784(9)
4 A-O(1)	-	2,836(4)	2,834(4)	2,865(3)	2,860(3)	2,784(9)
4 A-O(2)	-	3,344(5)	3,343(5)	3,358(3)	3,364(3)	3,380(7)

**Tableau 7 : Principales distances inter atomiques (Å) dans les phases (A,Bi)V<sub>8</sub>O<sub>16</sub>,**

**A = Sr, Pb, Ba, K, Tl.**

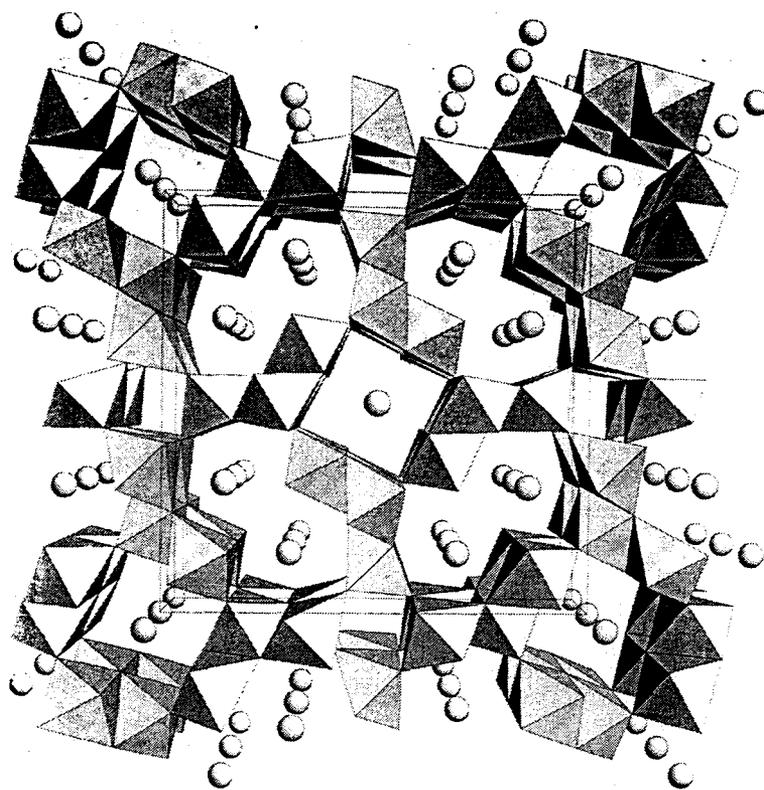
## III – 4. Discussion

### III – 4.1. Occupation des tunnels

Dans tous les cas étudiés, le vanadium possède une valence moyenne comprise entre +3 et +4. Dans ces phases hollandites mixtes, le squelette V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> n'est pas modifié par rapport à celui de la phase au bismuth seul. Les atomes A<sup>n+</sup> occupent les sites habituels pour ce cation (site (2b)) alors que le bismuth occupe la même position que dans la phases Bi<sub>1,7</sub>V<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (site (4e) proche du site (2a)). Cependant la stœchiométrie affinée est loin de celle attendue. Les phases hollandites ABiV<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (deux cations A par maille) qui ont pu être synthétisées sous forme de poudre ne semblent pouvoir être obtenues sous forme de monocristal, tout au moins suivant le mode opératoire utilisé. Dans tous les monocristaux préparés, la somme des cations A est comprise entre 1,4 et 1,7. De plus, le taux A<sup>n+</sup> est toujours nettement inférieur à celui du bismuth. L'obtention de monocristaux, dans nos conditions opératoires, semble impliquer la présence de bismuth en quantité importante dans les tunnels de la structure hollandite. La

valeur  $\sim 1,6$  favorise apparemment la croissance de monocristaux, vraisemblablement en assurant au squelette vanadate une certaine rigidité.

L'étude des composés  $Ba_xMn_8O_{16}$  [24] et  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  [25] illustre clairement cette hypothèse. En effet, le premier adopte une structure type hollandite ; le squelette  $Mn_8O_{16}$  est « classique », formé par des doubles chaînes libérant de larges tunnels et des plus petits de type rutile. Dans  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  (ou  $Ba_2Mn_8O_{16}$ ) synthétisé suivant le même mode opératoire que le notre, la structure, originale, est beaucoup plus complexe puisque les atomes de baryum sont à l'origine d'une structure modulée incommensurable (Fig.8). Le squelette  $[Mn_{24}O_{48}]$  libère trois sortes de tunnels, deux d'entre eux sont identiques à ceux rencontrés dans la hollandite « classique ». La section du troisième est formée par 10 octaèdres  $MnO_6$  contenant deux atomes de baryum.



**Fig. 8 : projection de la structure de  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  dans le plan (110)**

Dans cet exemple on voit clairement que le fait d'avoir deux cations A par maille peut entraîner des particularités qui se répercutent sur l'édifice entier. Néanmoins, cette constatation ne peut être généralisée puisque les composés  $K_2V_8O_{16}$  [10] et  $K_2Cr_8O_{16}$  [16] adoptent la structure type hollandite sans aucun phénomène de déformation du squelette vanadium.

Dans l'ensemble des résultats répertoriés dans la littérature, l'obtention de phases type hollandite  $A_2M_8O_{16}$  (deux cations A par maille) est largement favorisée lors des synthèses sous haute pression. Les composés comme  $K_2Cr_2V_6O_{16}$  [16] ou  $K_2V_8O_{16}$  [10] ont ainsi été préparés sous une pression de 3 GPa ; la synthèse de phases telles  $K_2(AlSi_3)_2O_{16}$  [26] nécessitent, quant à elles, une pression allant jusqu'à 12 GPa. La haute pression privilégie évidemment la formation de phases de haute densité.

### III – 4.2. Environnement des cations $Bi^{3+}$ et $A^{n+}$

Dans la structure idéale de type hollandite, les cations A sont coordonnés par 8 atomes d'oxygène O(1) équivalents formant un prisme à base carrée. Les cations de rayon ionique relativement faibles sont souvent déplacés du site (2b) vers une des bases du prisme dans une position (4e) (0, 0, z) pour conduire à quatre distances A-O(1) proches de la somme des rayons ioniques. Il s'agit là cependant d'une première approximation. En effet, la présence simultanée, dans certains composés, de plusieurs cations A peut modifier leurs positions à l'intérieur des tunnels. La figure 9 permet de visualiser cette tendance au déplacement des petits cations A vers une base O(1)4.

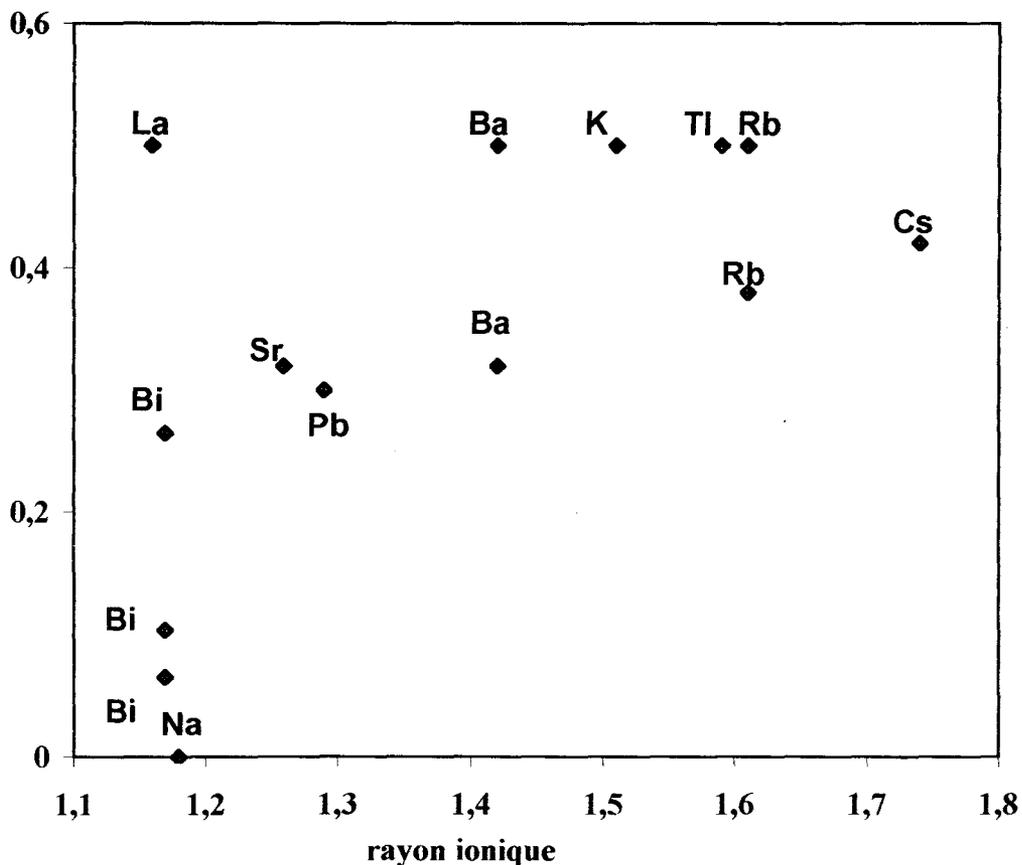


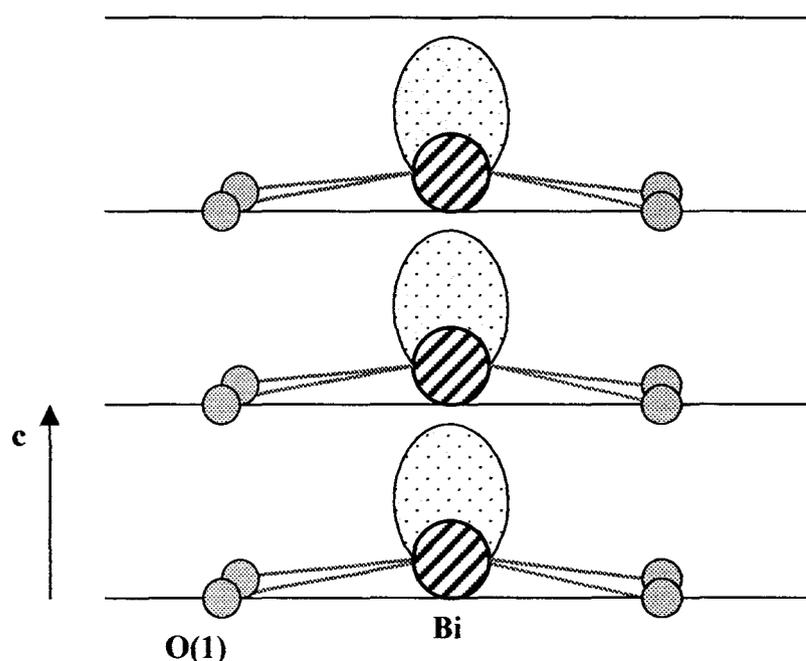
Fig. 9 : coordonnée z du cation A dans les phases  $A_xV_8O_{16}$  répertoriées dans la littérature en fonction de son rayon ionique.

Dans le cas de l'ion  $\text{Bi}^{3+}$ , l'occupation des tunnels par un autre cation ne modifie pas sensiblement la position de  $\text{Bi}^{3+}$ , la coordonnée z est comprise entre 0,052 et 0,113 pour l'ensemble des phases  $(\text{A,Bi})_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ , cette position ne semble pas être influencée par le rayon ionique du cation A, ni par sa valence (Tableau 8). Les distances Bi-O(1) sont comprises entre 2,44 et 2,51 Å.

	$\text{Bi}_{1,7}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Sr}_{0,5}\text{Bi}_{0,96}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Pb}_{0,4}\text{Bi}_{1,2}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Ba}_{0,5}\text{Bi}_{0,9}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{K}_{0,2}\text{Bi}_{1,45}\text{V}_8\text{O}_{16}$	$\text{Tl}_{0,41}\text{Bi}_{1,24}\text{V}_8\text{O}_{16}$
$r_{\text{A}^{n+}}$	-	1,26	1,29	1,42	1,51	1,59
z	0,104	0,051	0,112	0,065	0,09	0,093
Bi-plan(Å)	0,30	0,144	0,324	0,188	0,261	0,270
Angle (°)	166	173	164,8	171,2	167,3	167,7

**Tableau 8 : coordonnée z de l'atome de bismuth, distance par rapport au plan formé par les oxygènes O(1) et angle O(1)-Bi-O(1).**

La coordination du cation  $\text{Bi}^{3+}$  peut, en fait, être complétée par sa paire libre et par celle de son voisin du dessous assurant ainsi une bonne stabilité électronique au sein des tunnels  $\text{Bi}^{3+}$  (Fig.10).



**Fig. 10 : effet de la paire libre de l'atome de bismuth dans les tunnels de la hollandite.**

Dans tous les cas, le cation  $A^{n+}$  de rayon ionique supérieur à celui de l'ion  $Bi^{3+}$  est localisé sur le site (2b) (0,0,1/2) (Sr, Ba, K) ou à proximité de ce site (Tl). Dans le cas du plomb, l'affinement structural s'est révélé délicat et la localisation de l'ion  $Pb^{2+}$  en site (2b) est, pour des raisons cristallographiques, douteuse.

### III – 5. Conclusion

Des phases  $ABiV_8O_{16}$  dans lesquelles les tunnels de la structure hollandite sont totalement occupés ont été obtenues pures sous forme de poudre. Dans ce cas, la localisation des atomes de bismuth dans une position proche du site (2a) (0,0,0) exclut l'occupation d'un même tunnel par le cation A (plus volumineux) dans une position proche du site (2b) (0,0,1/2) ( $d(2a)-(2b) = c/2 \sim 1,5 \text{ \AA}$ ). Cependant, l'examen des diffractogrammes sur poudre n'a révélé aucune raie de surstructure, impliquant une répartition aléatoire des tunnels  $Bi^{3+}$  et des tunnels  $A^{n+}$ . Une étude par microscopie électronique est envisagée pour confirmer cette conclusion.

Dans les monocristaux obtenus, les tunnels ne sont jamais totalement remplis, il semble que l'obtention de monocristaux avec le squelette  $V_8O_{16}$ , dans nos conditions expérimentales, soit limitée à un taux d'occupation des tunnels maximum de 1,7/2. Les affinements structuraux confirment tous l'occupation par le bismuth d'une position de coordination IV proche du plan O(1) et par le second cation A d'une position proche du site (2b) de coordination VIII.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.E. POST, R.B. Von DREELE and P.R. BUSECK, *Acta Cryst.* **B38**, 1056 (1982)
- [2] H.LELIGNY, P. LABBE, M.LEDESERT, B. RAVEAU, C. VARLDEZ and W.H. Mc CARROL, *Acta Cryst.* **B48**, 134 (1992)
- [3] R.W. CHEARY, *Acta Cryst.* **B42**, 229 (1986)
- [4] J.M. REAU, J. MOALI and P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 1395 (1977)
- [5] T. TAKAHASHI and K. KUWABARA, *Electrochimica Acta* **23**, 375 (1978)
- [6] A. BYSTROM and A.M. BYSTROM, *Acta Cryst.* **3**, 146 (1950)
- [7] J.C. BOULOUX, J. GALY and P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Miner.* **11**,48 (1974)
- [8] Y. KANKE, E. TAKAYAMA-MUROMCHI, K. KATO and K. KOSUDA, *J. Solid State Chem.* **113**,125 (1994)
- [9] W. ABRIEL, C.GARBE, F. RAU and K.J. RANGE, *Z. Kristallogr.* **176**,113 (1986)
- [10] W. ABRIEL, F. RAU and K.J. RANGE, *Mat. Res. Bull.* **14**,1463 (1979)
- [11] Y. KANKE, E. TAKAYAMA-MUROMACHI, K. KATO and K. KOSUDA, *J. Solid State Chem.* **115**,88 (1995)
- [12] F. ABRAHAM and O. MENTRE, *J.Solid State Chem.* **109**,127 (1994)
- [13] J. FELDMANN and Hk MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch* **50b**, 1163 (1995)
- [14] O. MENTRE, *thèse* (1994)
- [15] H. OKADA, N. KINOMURA, S. KUME and M. KOIZUMI, *Mat. Res. Bull.* **13**,1047 (1978)
- [16] O. TAMADA, N. YAMAMOTO, T. MORI, T. ENDO, *J. Solid State Chem.* **126**, 1 (1996)
- [17] R.D. SHANNON, *Acta Cryst.* **A32**, 751 (1976) [18] R. GIOVANOLI and M. FALLER, *Chimia* **43**, 54 (1989)
- [19] LAZYPULVERIX, *J. Appl. Cryst.* **10**, 73 (1977)
- [20] «International Tables for Xray Crystallography», *Kynoch Press Vol.IV*, Birmingham (1974)
- [21] T. CROMER and D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**,1891 (1970)
- [22] J. De MEULENAER and H. TOMPA, *Acta Cryst.* **19**, 1014 (1965)
- [23] J. FELDMANN and Hk MULLER-BUSCHBAUM, *Z. Naturforsch* **51b**, 1037 (1996)

- [24] L.C. NISTOR, G. Van TANDELOO and S. AMELINCKX, *J. Solid State Chem.* **109**, 152 (1994)
- [25] P. BOULLAY, M. HERVIEU and B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.* **132**,239 (1997)
- [26] A.E. RINGWOOD, A.F. REID and A.D. WADSLEY, *Acta Cryst.* **23**, 1093 (1967)

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit s'articule autour de trois étapes consécutives. La première étape consiste évidemment en la préparation de nouveaux composés, celle-ci peut mettre en œuvre des méthodes de synthèse assez fastidieuses telle que la réduction électrochimique d'oxydes fondus utilisée, par exemple, pour la croissance de cristaux de  $\text{Pb}_2\text{V}_3\text{O}_9$ . Même dans les cas les plus simples où un chauffage en tube de silice sous vide nous a permis d'obtenir des résultats intéressants, la richesse des systèmes explorés n'a jamais facilité l'identification et la parfaite connaissance des nombreux produits de réaction. Dans ce domaine, nous avons acquis un bon contrôle de la limitation des impuretés éventuelles et de la reproductibilité des manipulations. Ce dernier point n'est pas facilité par l'influence de la pression partielle d'oxygène des milieux réactionnels dans lesquels la plupart des échantillons furent préparés. L'obtention de quantités importantes de produits purs nécessaire pour certaines expériences (par exemple neutrons) s'est également révélée un obstacle difficile à franchir.

Cette phase a, dans tous les cas, été suivie par une approche structurale du matériau préparé. Là encore, dans certains cas, l'obtention de monocristaux de faible taille ou maclés nous a imposé l'utilisation d'affinements structuraux de type Rietveld à partir d'échantillons pulvérulents. Nous n'avons pas hésité à faire appel à des techniques « lourdes » telles que la diffraction neutronique, par exemple, pour différencier des atomes voisins, comme dans le cas des phases  $\text{PbFe}_x\text{V}_{6-x}\text{O}_{11}$ . Nous avons pris soin d'enrichir la plupart de ces études par des mesures complémentaires telles que les dosages EDS ou la spectroscopie Mössbauer. L'ensemble des résultats nous a permis de montrer l'influence du cation hôte sur le réseau d'accueil. Tout d'abord en ce qui concerne les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$ , très étudiés au LCPS, leur habilité à amoindrir une symétrie ponctuelle s'est révélée vérifiée. Ce phénomène est la base des phases de type magnétoplombite du premier chapitre et est également observé dans la coordination particulière du bismuth dans les hollandites (troisième chapitre). Le rayon ionique est également un facteur prédominant puisque les phases  $\text{M}_2(\text{VO})(\text{VO}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) n'adoptent pas la même structure cristalline suivant le rayon ionique du cation M (second chapitre).

Enfin, et surtout, l'étude des propriétés magnétiques des matériaux étudiés a été dans la majorité des cas réalisée. Dans cette approche, la valence mixte du vanadium du réseau est à l'origine des divers phénomènes observés. Ainsi, les composés étudiés sont semi-conducteurs ou isolants suivant le caractère itinérant / localisé des électrons 3d qui dépend de la séparation V-V. L'étude des propriétés magnétiques, jusque là peu explorées au laboratoire, a été appréhendée avec la même volonté d'établir une corrélation structure / couplage

magnétique fiable. Dans ce cas, nous avons poussé le travail jusqu'à l'affinement de structures magnétiques dans des systèmes particulièrement complexes.

La plupart des recherches menées au LCPS concerne la conductivité anionique dans des matériaux oxydes. Cependant, lors de l'exploration de nouveaux systèmes, des matériaux présentant d'autres propriétés intéressantes peuvent être obtenus. C'est le cas des phases présentées dans ce travail. Nous avons alors été amené à associer, aux techniques habituelles du laboratoire (diffraction des rayons X sur poudre ou sur monocristal, diffraction neutronique) pour déterminer les structures cristallines, d'autres manipulations, réalisées pour la plupart dans des laboratoires extérieurs, telles les mesures magnétiques, l'effet Mössbauer ou la diffraction neutronique à basse température pour déterminer les structures magnétiques.

Ce travail constitue une ouverture du LCPS vers l'étude d'autres propriétés. Il sera suivi d'autres travaux de ce type ; en effet, l'introduction de métaux de transition pour générer une conductivité électronique à côté de la conductivité anionique et la diversification des méthodes de synthèses ne peuvent que générer de nouvelles phases dotées de propriétés très diverses et, à priori, inattendues.