THÈSE

Présentée à

L'Université du Maine

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU MAINE
Mention Chimie de l'Etat Solide

Par

Christophe TENAILLEAU

—

Synthèse et caractérisation de sesquioxydes de vanadium et molybdène à transition Métal/Isolant

—

soutenue publiquement le 18 décembre 2001 devant la Commission d'Examen :

Président	**M. M. LEBLANC**	Professeur, Université du Maine
Rapporteur	**M. G. FÉREY**	Professeur, Institut Universitaire de France, Versailles
Rapporteur	**M. J. RODRIGUEZ-CARVAJAL**	Directeur de Recherche, CEA Saclay
Examinateur	**M. A.-H. KASSIBA**	Professeur, Université du Maine
Examinateur	**M. P. LACORRE**	Directeur de Recherche au CNRS, Université du Maine
Examinateur	**M. M. POUCHARD**	Professeur, Membre de l'Institut, Université de Bordeaux

2001

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Fluorures de l'Université du Maine (UMR 6010), dirigé par Monsieur le Professeur Marc LEBLANC. Je tiens à lui témoigner ma très sincère reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son service et pour la disponibilité dont il a fait preuve à mon égard durant cette thèse.

Monsieur le Professeur Michel POUCHARD, Membre de l'Institut, a accepté d'examiner ce travail. Je suis très touché de sa participation et lui prie de recevoir le témoignage de ma respectueuse considération.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur Gérard FÉREY, de l'Institut Universitaire de France, de bien vouloir remplir la lourde tâche de rapporteur. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude.

Monsieur Juan RODRIGUEZ-CARVAJAL, Directeur de recherche au C.E.A. de Saclay, a réalisé les enregistrements de diffraction des neutrons au Laboratoire Léon Brillouin, malgré ses nombreuses charges. Je le remercie vivement pour son travail. Sa présence dans mon jury en tant que rapporteur est un réel plaisir.

Les mesures par résonance paramagnétique électronique ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine, avec la collaboration de Monsieur le Professeur Abdel-Hadi KASSIBA, membre de ce jury. Je l'en remercie.

Mes remerciements vont plus particulièrement à mon Directeur de thèse, Monsieur Philippe LACORRE, Directeur de recherche au C.N.R.S. Il a su me faire part avec une grande attention de ses conseils et de ses vastes connaissances scientifiques.

Diverses collaborations m'ont également permis de mener à bien ce travail. Aussi, j'adresse mes vifs remerciements à :

- Madame Emmanuelle SUARD pour sa participation aux enregistrements de diffraction neutronique à l'Institut Laüe Langevin de Grenoble ;
- Monsieur Alain BULOU, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé au Mans, pour m'avoir permis d'utiliser tout au long de mon travail de thèse, les appareils de spectroscopie R.P.E., de spectroscopie Raman et le diffractomètre de rayons X basses températures. Je tiens ici à remercier vivement Madame Anne DÉSERT et Messieurs Alain GIBAUD et Gilles RIPAULT pour toute leur aide technique et scientifique.
- Monsieur Jean-Gérard THÉOBALD, du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et d'Électronique de Besançon, pour les mesures de pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes.

Enfin, je suis très reconnaissant à tous les membres du Laboratoire des Fluorures pour leur accueil, leur aide et leur sympathie. Je voudrais citer mes camarades Samuel GEORGES et Yoann JESTIN pour leur participation amicale.

A mes parents,
à ma sœur et à mon frère,
à mes amis.

Sommaire

Introduction générale.....1

Références de l'introduction.....7

Partie A
Présentation générale.....9

Introduction.....11

Chapitre 1
V_2O_3 : Revue bibliographique.....13

I. Le sesquioxyde de vanadium : V_2O_3.....15
I.1. Cristallographie et propriétés structurales.....16
I.1.a. La phase M.....16
I.1.b. La phase I.....22
I.1.c. La phase M'.....30
I.2. Propriétés physiques et structure électronique.....31
I.2.a. Propriétés de transport.....31
I.2.b. Propriétés magnétiques.....33
I.2.c. Modèles de structure électronique.....35

II. V_2O_3 dopé et non-stoechiométrique.....37
II.1. V_2O_3 dopé au titane et non-stoechiométrie.....38
II.1.a. Cristallographie et propriétés structurales.....39
II.1.b. Propriétés de transport.....42
II.1.c. Propriétés magnétiques.....43
II.2. V_2O_3 dopé au chrome.....46
II.2.a. Cristallographie et propriétés structurales.....46
II.2.b. Propriétés de transport.....49
II.2.c. Propriétés magnétiques.....51

II.3. Autres types de dopage de V_2O_3.....52
II.3.a. Stabilisation de la phase M.....52
II.3.b. Stabilisation de la phase I.....56

Résumé et conclusion.....61

Chapitre 2
Techniques expérimentales.....63

I. Synthèse en four haute fréquence sous vide secondaire.....65
I.1. Chauffage par induction.....65
I.1.a. Principe.....65
I.1.b. Appareillage.....65
I.1.c. Avantages.....65
I.1.d. Applications.....66
I.2. Dispositif expérimental.....66
I.3. Mode opératoire.....68

II. Analyse ThermoGravimétrique (A.T.G.).....68

III. Diffraction des rayons X sur poudre.....68
III.1. Préparation et appareillage.....68
III.2. Conditions d'enregistrement.....71

IV. Diffraction des neutrons.....71

V Utilisation simultanée des rayons X et des neutrons.....73

VI. Détermination structurale et affinements.....75

VII. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld.....79

VIII. Mesures des propriétés électriques.....79

IX. Pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes.....80
IX.1. Appareillage.....80
IX.2. Mesures.....81

X. Résonance Paramagnétique Electronique.....82
X.1. Présentation.....82
X.2. Aspects théoriques.....82

X.3. Préparation et mesures expérimentales....83

XI. Mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation....84
XI.1. Présentation....84
XI.2. Préparation d'un échantillon....85
XI.3. Mesures de susceptibilité AC....87
XI.4. Mesures d'aimantation DC....87

Partie B
Synthèse et caractérisation structurale....89

Introduction....91

Chapitre 3
Synthèse et diagramme thermique des phases....93

I. Synthèse....95
I.1. Préparation en four H.F. sous vide secondaire à partir de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2....95
I.2. Préparation en four H.F. sous vide secondaire à partir de $V_{2-\delta}O_3$ et $Mo_{1-y}V_yO_2$....98
I.3. Préparation par réduction de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_5$ sous hydrogène....101
I.4. Tentatives infructueuses....102
I.4.a. En tube scellé....102
I.4.b. Sous atmosphère contrôlée....103

II. Effet de l'oxydation sur $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ mesuré par R.P.E.....103

III. Analyse thermique quantitative des phases....108

Chapitre 4
Etude cristallographique en fonction du taux de dopage....111

I. La phase M à température ambiante....113
I.1. Variations de maille....113
I.2. Variations structurales....117
I.3. Degrés d'oxydation....132

II. La phase I à 10 K....135
II.1. Variations de maille....135
II.2. Variations structurales....138

Chapitre 5
Variations cristallographiques en fonction de la température.....149

I. La phase M.....152
I.1. Variations de maille.....152
I.2. Variations structurales.....155

II. La phase I.....163
II.1. Variations de maille.....163
II.2. Variations structurales.....167

Discussion et conclusion.....175

Partie C
Propriétés physiques.....179

Introduction.....181

Chapitre 6
Propriétés de transport et pertes diélectriques.....183

I. Propriétés de transport.....185

II. Résistance sous champ magnétique.....191

Chapitre 7
Propriétés magnétiques.....195

I. Résonance paramagnétique électronique.....197

II. Susceptibilité magnétique.....200

III. Mise en évidence d'une signature ferromagnétique.....206
III.1. Aimantation sous champ.....206
III.2. Ferromagnétisme par R.P.E.....213

IV. Structure magnétique.....216
IV.1. Evolution en fonction de la température.....216
IV.2. Evolution en fonction du taux de dopage à 10 K.....225

Résumé et conclusion.....229

Conclusion générale et perspectives.....231

Références.....235

Annexes.....243

Note : Le point est utilisé comme séparateur décimal.

Introduction générale

Introduction générale

Un certain nombre d'oxydes simples d'éléments de transition présentent une variation brusque et importante de leur résistance électrique en fonction de la température, comme par exemple plusieurs oxydes de titane et de vanadium (voir figure 0.1, gauche [1]). C'est également le cas d'un certains nombre d'oxydes binaires, dont les perovskites $RNiO_3$ (R = terre rare), qui ont fait l'objet d'intenses recherches au cours de ces dernières années, en particulier au Laboratoire des Fluorures [2]. Ces derniers matériaux permettent notamment de moduler la température de transition Métal/Isolant en fonction de la taille de la terre rare (voir figure 0.1, droite).

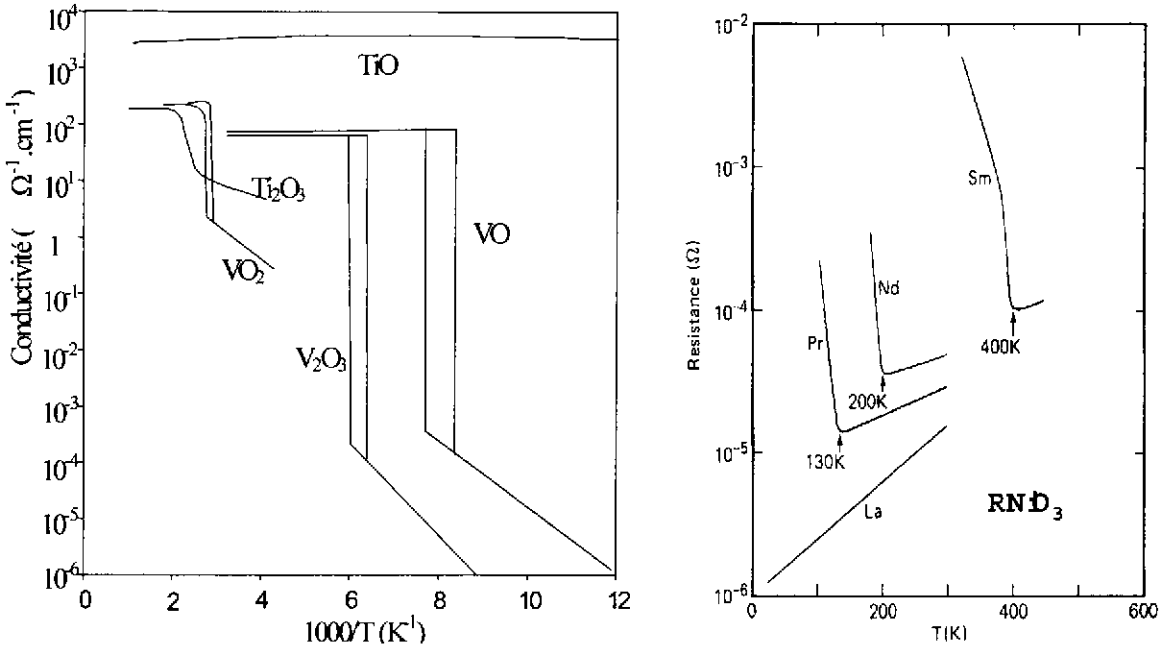


Figure 0.1 : *Évolutions thermiques de la conductivité de quelques oxydes élémentaires de vanadium et de titane (gauche, d'après [1]) et binaires de nickel (droite, d'après [2]).*

Outre leur intérêt dans certains types d'applications (thermistance à alarme thermique, revêtements thermochromes...), ces composés à transitions Métal/Isolant (TMI) sont également des matériaux de choix pour l'étude des relations structure/propriétés. Ils permettent par ailleurs de tester les diverses théories inhérentes aux propriétés de transport.

Sur le plan fondamental, la compréhension théorique des propriétés de transport dans les oxydes a quelque peu évolué au cours des dernières décennies. Traditionnellement, elle dérivait des modèles de bande des métaux adaptés au cas des oxydes. Bizarrement, c'est assez récemment que l'oxygène s'est trouvé intégré dans ces modèles, comme dans celui proposé

par Zaanen, Sawatzky et Allen en 1985 [3]. D'après ces auteurs, deux types de transitions Métal/Isolant peuvent exister, suivant les énergies relatives des états électroniques des métaux et de l'oxygène près du niveau de Fermi. Selon que les plus bas niveaux électroniques non occupés de l'élément métallique (bande de conduction) sont plus proches des niveaux électroniques métalliques occupés les plus élevés (différence U'), ou des niveaux 2p pleins de l'oxygène (différence Δ), deux types d'isolants peuvent exister : isolants de type Mott-Hubbard, ou de type transfert de charge, respectivement (voir figure 0.2, gauche). Si ces différences énergétiques deviennent plus faibles que les largeurs de bandes respectives, les oxydes deviennent métalliques, respectivement de type faible-U' ou faible-Δ (semi-métal). Ce modèle dessine quatre zones différentes dans le diagramme U'-Δ (voir figure 0.2).

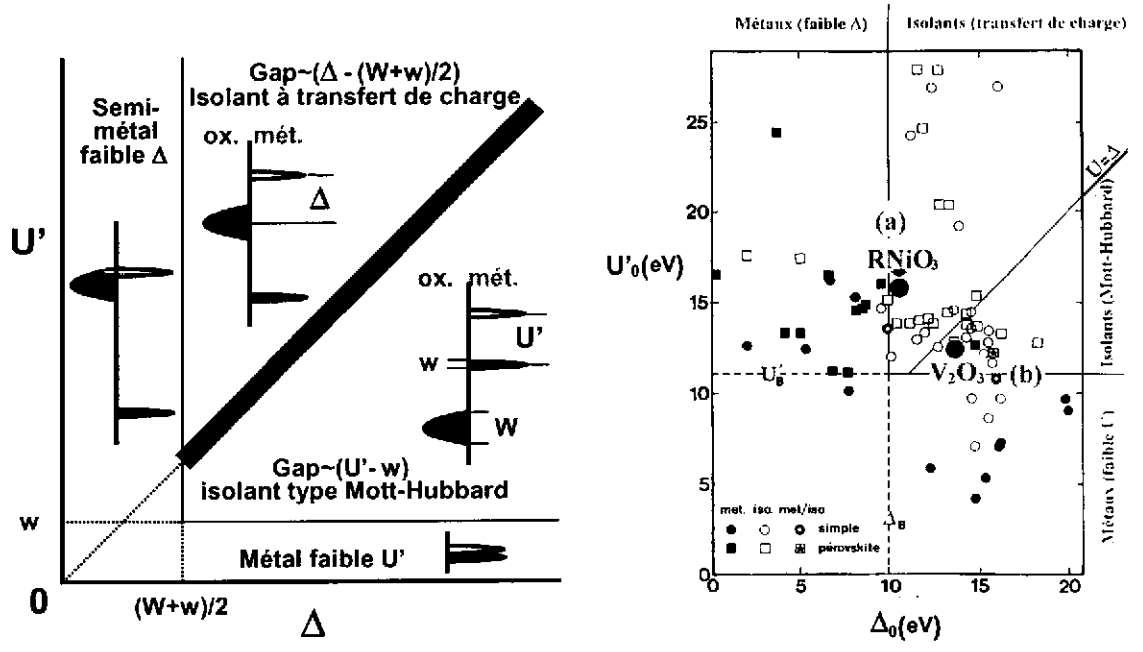


Figure 0.2 : *Diagramme de phase métal/isolant en fonction des paramètres de bandes électroniques :*
gauche : théorie de Zaanen, Sawatzky et Allen [3] ;
droite : position dans le diagramme, d'après un modèle ionique simple, d'une série d'oxydes connus [4], dont les composés à transition métal/isolant $RNiO_3$ et V_2O_3, proches des limites métal/isolant transfert de charge (a) et Mott-Hubbard (b).

Dans ce cadre, les travaux du laboratoire sur les nickelates de terre rare $RNiO_3$ ont permis de montrer que ces oxydes se situeraient (voir figure 0.2, droite) plutôt à la limite entre semi-métaux et isolants de type transfert de charge [2, 4]. Des études cristallographiques et physiques poussées de ces matériaux ont conduit à une meilleur compréhension de leurs propriétés, ainsi qu'à la mise en évidence récente d'une dismutation de charge du nickel à la transition vers l'état isolant [5, 6].

A contrario, d'autres oxydes connus à transition Métal/Isolant se situent à la limite entre métaux (à faible U') et isolants de type Mott-Hubbard (transition de Mott classique [7]). C'est

par exemple le cas de V_2O_3 (voir figure 0.2, droite), dont la transition Métal/Isolant est depuis sa découverte [8] considérée comme l'exemple d'école de transition de Mott. Cet oxyde, ainsi que tous les composés isotypes substitués sur chacun des sites ioniques, ont fait l'objet de recherches intensives et plusieurs centaines d'articles ont été publiés sur le sujet depuis une cinquantaine d'années [9]. Cependant, aucun schéma global rendant compte de l'ensemble des propriétés de ce système n'a encore émergé. En conséquence, tout nouveau résultat est important en ce sens qu'il peut fournir un élément essentiel dans la compréhension de l'ensemble. C'est dans cet optique que le présent travail a été entrepris, en continuation des études antérieures du groupe sur les transitions Métal/Isolant dans les nickelates, mais cette fois sur un système relevant de l'autre type de transition dans la classification de Zaanen, Sawatzky et Allen.

Le point de départ de cette étude a été la découverte au laboratoire d'une possibilité inédite de dopage de V_2O_3 par le molybdène [10]. Ce résultat est en lui-même relativement étonnant étant donné le nombre important de travaux [9] déjà consacrés aux diverses possibilités de dopage de V_2O_3 par des cations isovalents (Al^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}) ou aliovalents (Mg^{2+}, V^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}). On aurait pu penser que les potentialités à ce niveau avaient depuis longtemps été explorées et bien délimitées, ce qui à l'évidence ne semble pas être le cas. Mis à part le zirconium tétravalent, aucun élément de la seconde série de transition n'avait jusque là été identifié comme dopant possible de V_2O_3. Le molybdène offre le double avantage d'être très souple au niveau de ses degrés d'oxydation possibles, et de faire partie de la même colonne du tableau périodique que le chrome, un dopant très connu de V_2O_3. A ce titre, il était intéressant de vérifier si le molybdène, plus volumineux, stabilise la phase isolante comme le chrome trivalent, ou la phase métallique, comme le titane trivalent. L'étude systématique de l'incidence du dopage au molybdène sur la structure et d'autres propriétés physiques a été entreprise.

Dans la partie A, les principaux travaux antérieurs sur le système des sesquioxydes de vanadium feront l'objet du premier chapitre, en mettant surtout l'accent sur les résultats en rapport direct avec l'étude menée à bien au cours de cette thèse. Les diverses techniques utilisées dans le cadre de notre travail seront présentées dans le chapitre 2.

La partie B sera consacrée à la délicate synthèse (chapitre 3) et à la caractérisation structurale détaillée de la nouvelle famille $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Les méthodes de diffraction X et neutronique sur poudre ont permis une étude structurale approfondie en fonction du taux de dopage à 300 K et à 10 K (chapitre 4) et de la température (chapitre 5).

La partie C présentera les premiers résultats d'une étude des propriétés physiques de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, en particulier des propriétés de transport associées à des mesures de pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes (chapitre 6) et magnétiques (chapitre 7).

Références

[1] D. Adler, J. Feinleib, H. Brooks and W. Paul, *Phys. Rev.*, **155**, 851 (1967).

[2] voir par exemple les articles suivants :
P. Lacorre, J.B. Torrance, J. Pannetier, A.I. Nazzal, P.W. Wang and T.C. Huang, *J. Solid State Chem.*, **91**, 225-237 (1991).
J.B. Torrance, P. Lacorre, A.I. Nazzal, E.I. Ansaldo and Ch. Niedermayer, *Phys. Rev. B*, **45**, 8209-8212 (1992).
J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, P. Lacorre and J.B. Torrance, *Phys. Rev. B*, **46**, 4414-4425 (1992).
J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal and P. Lacorre, *Phys. Rev. B*, **50**, 978-992 (1994).
P. Lacorre, *L'Actualité Chimique*, **2**, 16-21 (mars 1995).
M. Medarde, *J. Phys. Condens. Matter.*, **9**, 1679 (1997).
M. Medarde, P. Lacorre, K. Conder, F. Fauth, and A. Furrer, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 2397-2400 (1998).
K. A. Müller, F. Fauth, S. Fischer, M. Koch, A. Furrer, and P. Lacorre, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1056-1058 (1998).
Et autres références citées dans ces articles.

[3] J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 418, (1985).

[4] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai and R.M. Metzger, *Physica C*, **182**, 351-364 (1991).

[5] J.A. Alonso, J.L. Garcia-Munoz, M.T. Fernandez-Daiz, M.A.G. Aranda, M.J. Martinez-Lopez and M.T. Casais, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 3871 (1999).

[6] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, and P. Laffez, *Phys. Rev.* B, **64**, 081102(R) (2001).

[7] N.F. Mott, *Proc. Phys. Soc. A*, **62**, 416 (1949).

[8] M. Foex, *C. R. Acad. Sci.*, 223, 1126 (1946), **229**, 880 (1949).

[9] voir par exemple M. Yethiraj, *J. Solid State Chem.*, **88**, 53 (1990), et références citées dans cet article.

[10] Ph. Lacorre, étude non publiée.

Partie A

Présentation générale

Introduction

La plupart des oxydes réduits de vanadium [1, 2] à valence entière ou mixte (phases de Magnéli V_nO_{2n-1} au $V^{3+,4+}$, ou phases plus oxydées V_nO_{2n+1} au $V^{4+,5+}$) présentent une transition Métal/Isolant plus ou moins abrupte (du premier ordre) à une température donnée. C'est le cas par exemple de VO (à 125 K), V_2O_3 (160 K), VO_2 (340 K), V_3O_5 (430 K), V_4O_7 (250 K), V_5O_9 (135 K), V_6O_{11} (170 K), V_8O_{15} (70 K) ou V_6O_{13} (150 K). Dans V_2O_3, cette transition est accompagnée d'un changement de symétrie et d'une mise en ordre magnétique. Quelques autres oxydes de vanadium sont soit métalliques (V_7O_{13}), soit isolants (V_3O_7, V_2O_5).

C'est en 1946 que M. Foex [3] a observé pour la première fois une transition Métal/Isolant dans le sesquioxyde de vanadium V_2O_3, à la température approximative de 160 K. Quelques années plus tard, N.F. Mott [4] soumit sa théorie sur cette transition induite par les corrélations électroniques. Selon N.F. Mott et J. Hubbard [5], l'énergie de répulsion Coulombienne inter-atomique entre les électrons 3d du métal peut-être plus importante que la largeur des bandes électroniques proches du niveau de Fermi. Lorsque cette énergie d'interaction Coulombienne entre deux électrons 3d d'une même orbitale métallique est suffisante, la bande métallique se sépare en deux états électroniques positionnés de part et d'autre du niveau de Fermi qui contiennent un électron par atome. Le matériau est alors isolant. V_2O_3 est depuis lors considéré comme l'exemple type du modèle de Mott-Hubbard.

Dans le but de mieux comprendre les phénomènes qui gouvernent les TMI et de tester la validité de la théorie de Mott-Hubbard, plusieurs dopages de V_2O_3 par d'autres éléments de transition ont été réalisés au cours de ces trente dernières années. L'utilisation de techniques expérimentales de plus en plus pointues (diffraction neutronique, spectroscopie Raman, RMN...) a permis de mieux caractériser les échantillons étudiés. Par exemple, les mesures de transport et les mesures magnétiques sur V_2O_3 ont considérablement enrichi la connaissance des propriétés des différentes phases qui interviennent dans les TMI [6, 7, 8]. Des mesures quantitatives détaillées de la thermodynamique structurale et des propriétés physiques de V_2O_3 dopé ou non sont maintenant consultables et seront résumées dans le chapitre 1. Toutefois, malgré ces nombreuses investigations, la compréhension globale des propriétés physiques des phases impliquées lors de ces transitions n'est toujours pas acquise.

Le chapitre 2 présente les techniques de synthèse et de caractérisations structurale et physique utilisées au cours de ce travail de recherche.

Partie A

Présentation générale

Chapitre 1

V_2O_3 : Revue bibliographique

I. Le sesquioxyde de vanadium : V_2O_3

V_2O_3 peut être obtenu par réduction de l'anhydride vanadique V_2O_5 (température de fusion = 690 °C) sous hydrogène pur ou dilué par chauffages successifs à 500°C et 1000°C en 3 jours environ [3]. Des monocristaux de V_2O_3 sont obtenus en chauffant en tube scellé un mélange de V_2O_5 et de vanadium métallique en proportions stœchiométriques, ou encore par la réduction de V_2O_5 avec VN et en présence de solvant (KF fondu) à 950°C [9].

Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 est caractérisé par trois régimes de comportement selon la température (figure I.1) :

- À température ambiante et pour $160 < T < 500$ K, le matériau est stable sous une forme de symétrie rhomboédrique, au comportement métallique et paramagnétique (forme que l'on notera M par la suite).
- À basse température sous 160 K, la phase stable est de symétrie monoclinique, elle est isolante et antiferromagnétique (forme notée I dans ce qui suit).
- À plus haute température au-dessus de 500 K, une deuxième phase métallique et paramagnétique (appelée M') existe. Elle possède la même symétrie de réseau que la phase M mais est légèrement plus résistive que cette dernière.

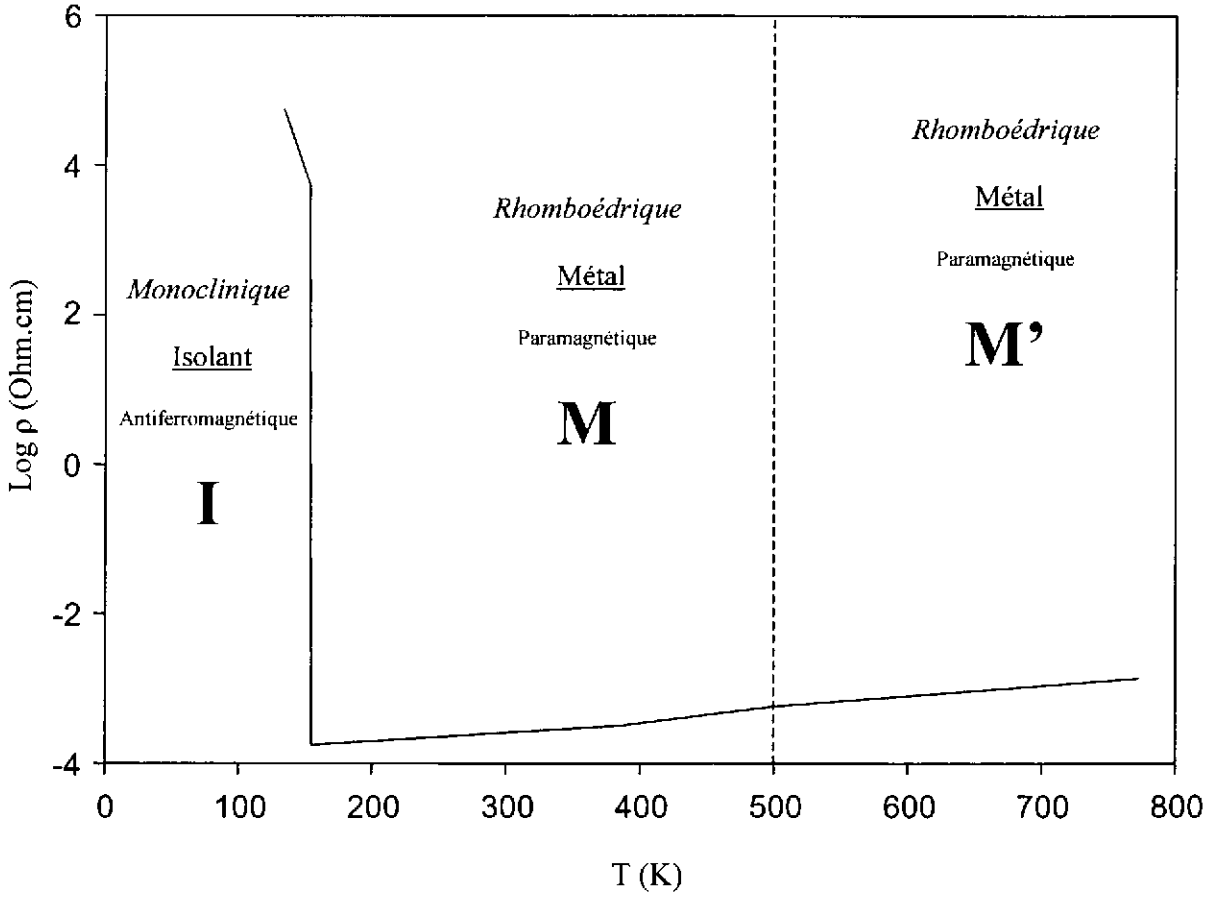


***Figure I.1** : Evolution thermique de la résistivité (déduite de [10]) et régimes de stabilité de V_2O_3.*

Lors du refroidissement, un monocristal de V_2O_3 montre une TMI du premier ordre à $T_{M/I}$ = 160 K avec un hystérésis proche de 15 K à la montée en température [11]. L'apparition d'une phase ou l'autre peut être plus ou moins longue selon l'état de cristallisation de l'échantillon en question. Dans ce contexte, cette TMI peut montrer un large hystérésis pouvant atteindre 50 K.

I.1. Cristallographie et propriétés structurales

I.1.a. La phase M

La phase métallique M de V_2O_3, stable à température ambiante, est isostructurale du corindon α-Al_2O_3, comme Fe_2O_3, Ti_2O_3 ou encore Cr_2O_3. Cette phase possède la symétrie rhomboédrique avec le groupe d'espace R-3c. Les données cristallographiques déduites d'enregistrements obtenus sur monocristal sont résumées dans le tableau I.1 [12].

Tableau I.1 : *Données cristallographiques de V_2O_3 à température ambiante [12].*

Système cristallin		Hexagonal		Rhomboédrique		
Groupe Spatial		R-3c (n°167)		R-3c (n°167)		
Z		6		2		
Paramètres de maille		a = 4.9492(2) Å		a = 5.4714(8) Å		
		c = 13.9980(9) Å		α = 53.7811(9)°		
V (Å^3)		296.94(2)		98.98(3)		
c/a		2.828(1)		1		
Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**	**$B_{éq.}$ (Å^2)**	
V	12c	0	0	0.34634(4)	0.12(2)	
O	18e	0.3122(5)	0	1/4	0.13(6)	
Atome	**β_{11}**	**β_{22}**	**β_{33}**	**β_{12}**	**β_{13}**	**β_{23}**
V	0.0057(6)	0.0057(6)	0.0002(7)	0.0028(5)	0	0
O	0.005(1)	0.008(1)	0.0005(1)	0.004(1)	0.0004(2)	0.0008(4)

La structure de la phase M consiste en un empilement hexagonal pseudo-compact d'oxygènes de type ABAB définissant des couches octaédriques de type CdI_2 (figure I.2) déficitaires en cations (figures I.3, I.4, I.5 et I.6). Dans V_2O_3, toutes les couches de sites octaédriques sont occupées avec un taux d'occupation de 2/3. Les liaisons entre octaèdres [VO_6] se font par mise en commun d'arêtes dans une même couche pseudo-compacte [AB] et par mise en commun de faces et de sommets entre couches successives. Ceci définit des unités bioctaèdriques à face commune le long de l'axe c. Chaque octaèdre est donc entouré dans la même couche de trois octaèdres partageant une arête. Dans les deux couches adjacentes, l'octaèdre partage trois sommets avec six octaèdres d'un côté, une face et trois sommets avec quatre octaèdres de l'autre (voir figures I.3 et I.4).

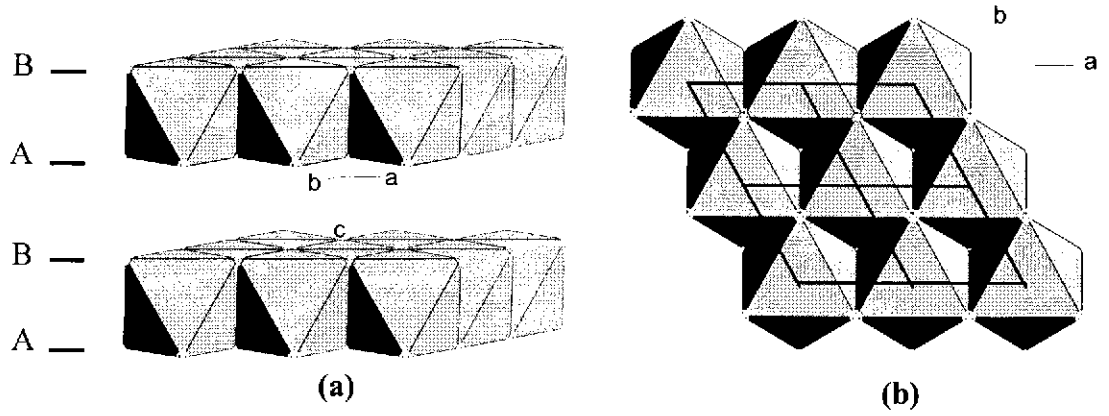


Figure I.2 : *Structure lamellaire (a) et projection d'un feuillet d'octaèdres de CdI_2 dans le plan perpendiculaire à l'axe c (b).*

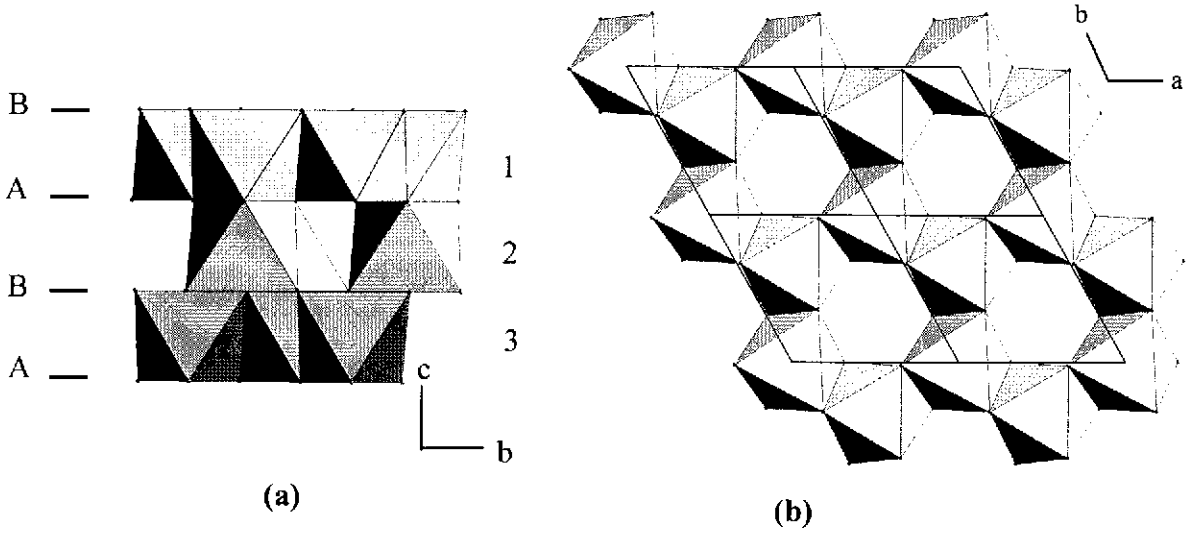


Figure I.3 : *Empilement de 3 couches d'octaèdres (a) et projection d'un feuillet de V_2O_3 dans le système hexagonal (b).*

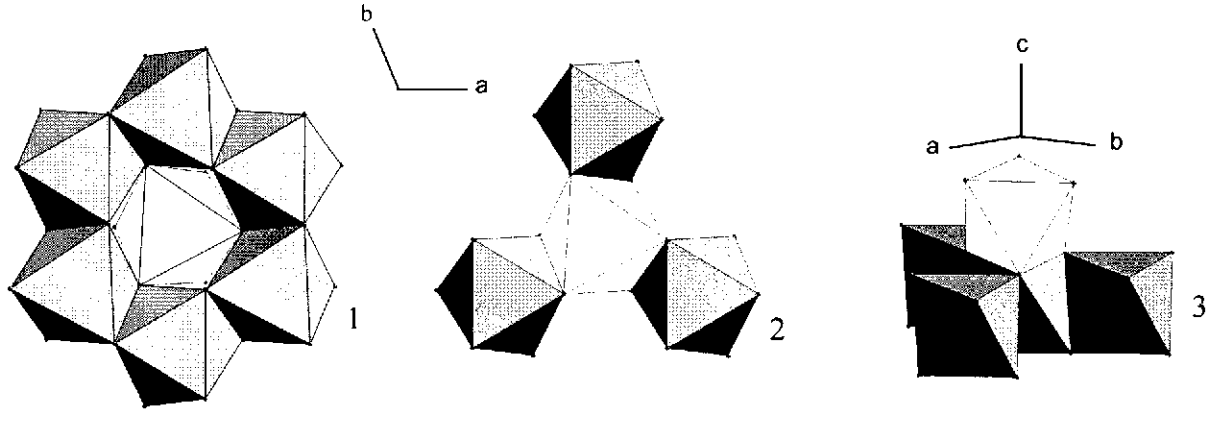


Figure I.4 : *Description de l'environnement immédiat d'un octaèdre de V_2O_3 (les chiffres permettent de différencier les trois types de plans d'octaèdres qui mettent en commun des sommets, des arêtes ou des faces avec l'octaèdre sélectionné (en plus clair)).*

Même si tous les atomes de vanadium occupent des positions équivalentes dans chacune des formes rhomboédrique et monoclinique, le besoin de différencier les divers types de distances et d'angles inter-atomiques qui existent dans les phases M et I nous a amené à les numéroter de façon distincte.

Ainsi, dans la forme rhomboédrique de V_2O_3, le choix de V1 correspond à la position (0,0,z), V2 à (0,0,1/2-z), V3 à (0,0,-z) et V4 à (0,0,1/2+z), plus les translations de réseau de (2/3,1/3,1/3) et (1/3,2/3,2/3).

Dans cette forme, tous les atomes d'oxygène sont également équivalents entre eux. Chaque cation (en environnement octaédrique) est entouré de six oxygènes numérotés dans l'ordre de notation adopté dans « International Tables of Crystallography », c'est à dire : O1 = (x,0,1/4), O2 = (0,x,1/4), O3 = (-x,-x,1/4), O4 = (-x,0,3/4), O5 = (0,-x,3/4) et O6 = (x,x,3/4), aux translations de réseau près.

Les figures I.5 et I.6 montrent la structure de V_2O_3 au-dessus de $T_{M/I}$ selon deux plans indépendants. Les distances et les angles entre atomes plus proches voisins à la température ambiante [12] sont également mentionnés sur ces deux figures. L'atome de vanadium est ici décrit par une petite sphère grise.

Les indices de Miller, distances réticulaires et intensités calculées de V_2O_3 à température ambiante sont précisés en annexe I.

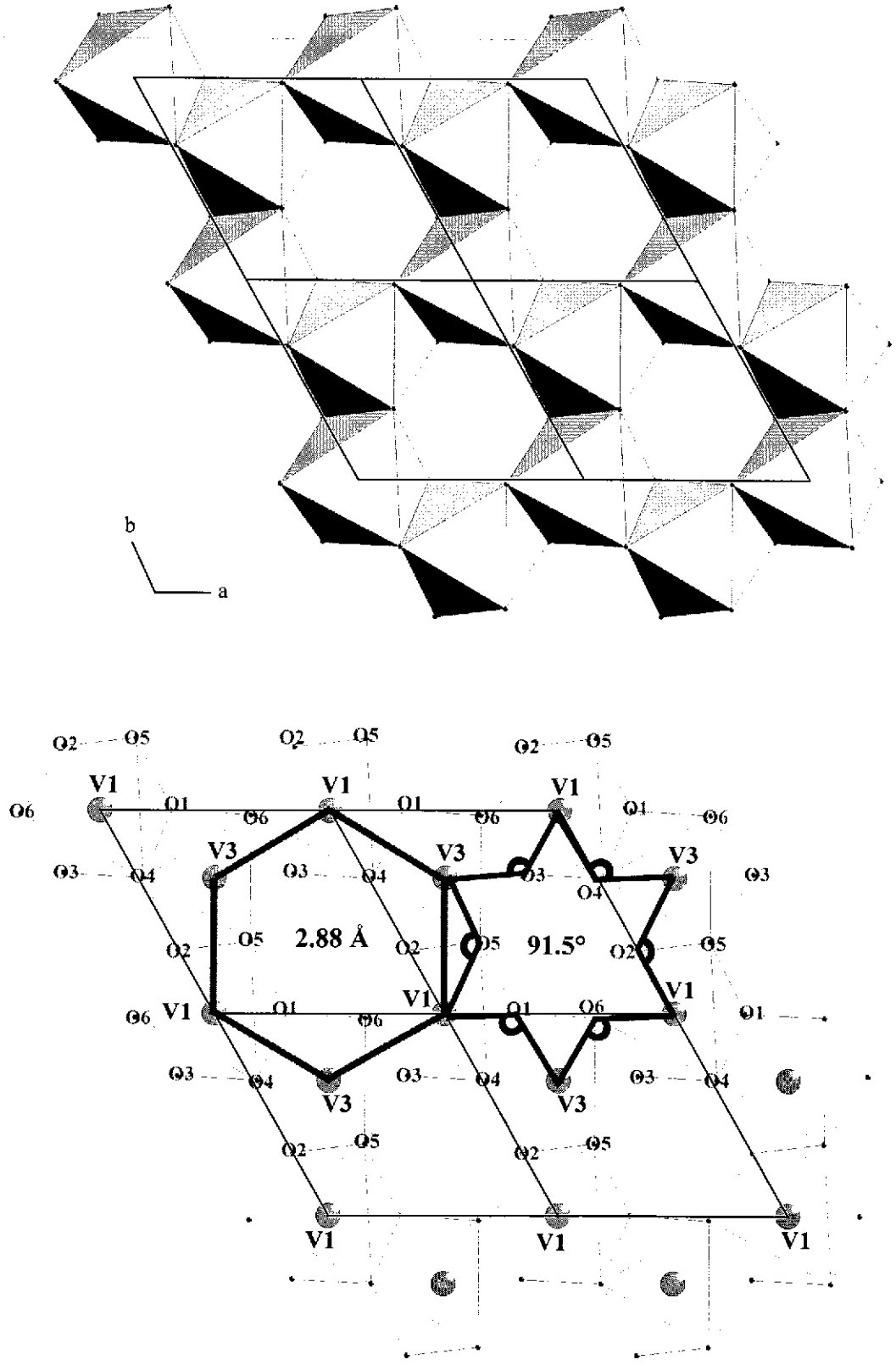


Figure I.5 : *Représentation de la structure de V_2O_3 et types de distances [V-V] et angles <V-O-V> dans le plan noté $\Pi_h \equiv (a,b)_h$.*

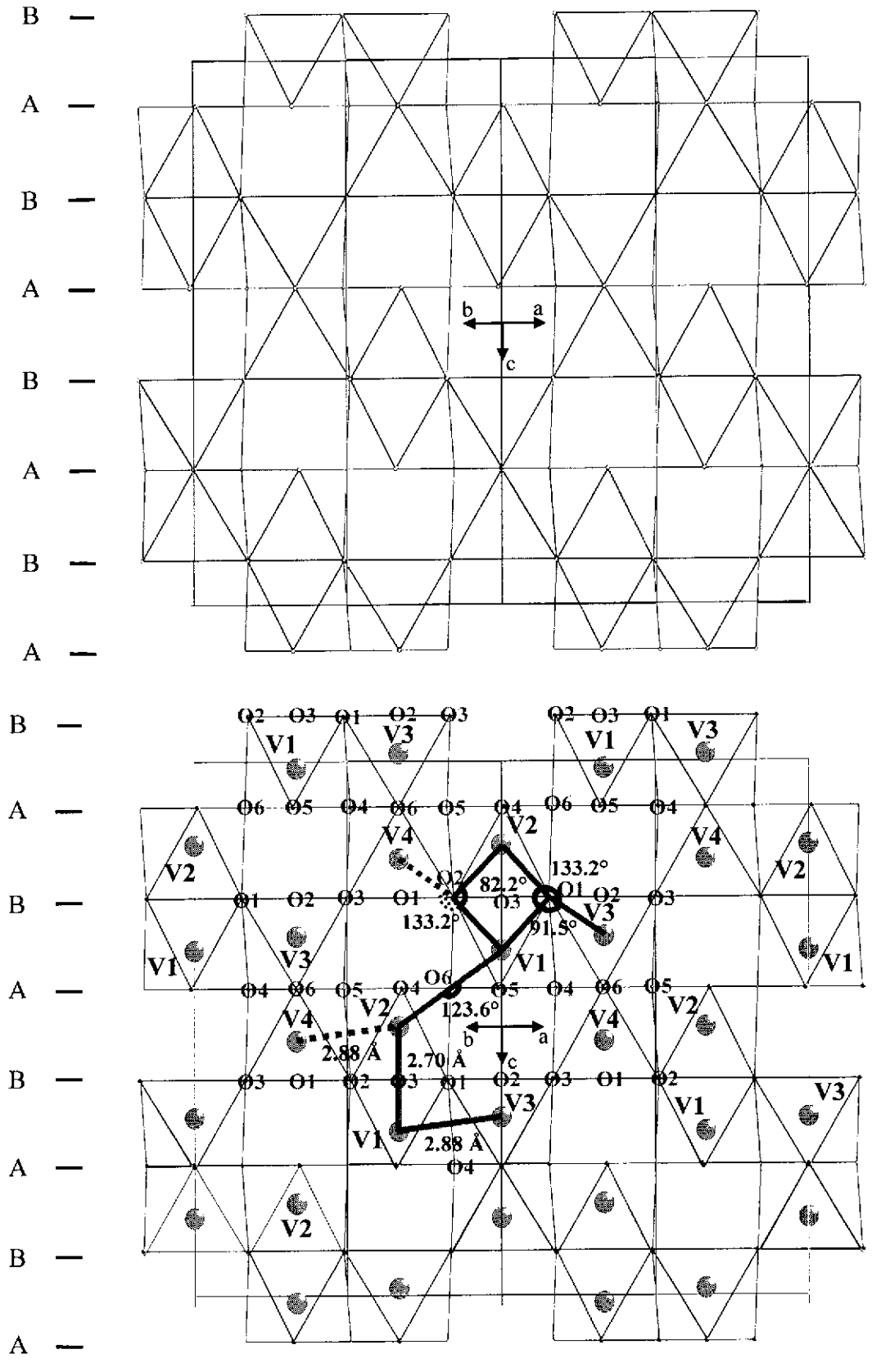


Figure I.6 : *Représentation de l'empilement hexagonal pseudo-compact d'oxygènes de type ABAB dans le plan noté Π et des distances et angles inter-atomiques dans V_2O_3 à température ambiante.*

Parmi les oxydes d'éléments de la première série de transition à structure corindon, le sesquioxyde de vanadium possède le plus grand rapport *c/a*, représentant ainsi une singularité dans la série (figure I.7). Ce rapport (égal à 2.828 dans les conditions normales de pression et de température [12]) est équivalent au rapport *c/a* idéal d'un empilement hexagonal compact ($2\sqrt{2}$), montrant ainsi que ce sont les autres membres de la série qui présentent une compression octaédrique suivant l'axe *c*. L'étude de l'évolution thermique des paramètres de maille de V_2O_3 montre que le rapport *c/a* augmente lorsque la température diminue (juste au-dessus de $T_{M/I}$: *c/a* = 2.839). Les valeurs approximatives obtenues dans les conditions normales pour les coefficients d'expansion thermique le long de l'axe *c* et dans le plan de base sont respectivement, $\alpha_c = -8.5\times10^{-6}$ K^{-1} et $\alpha_a = 20\times10^{-6}$ K^{-1} [13].

Dans V_2O_3, le rapport *c/a* croît également avec la pression et peut atteindre la valeur de 2.850 sous une pression de 47 kbars [14] alors qu'il reste sensiblement constant pour Cr_2O_3 et qu'il ne varie que très légèrement dans Fe_2O_3 lorsque la pression augmente.

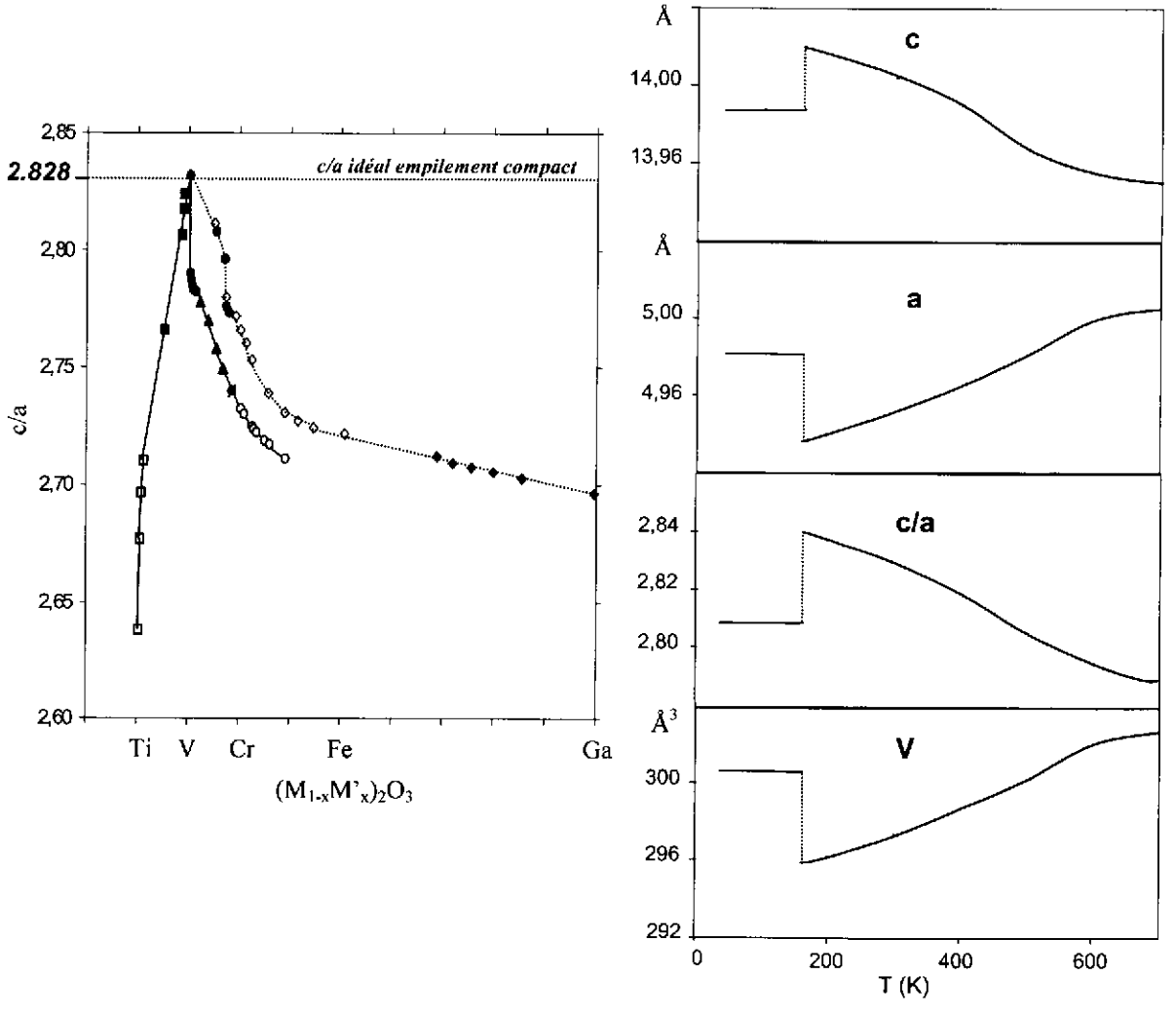


***Figure I.7** : Rapport c/a de sesquioxydes $(M_{1-x}M'_x)_2O_3$ purs et mixtes (à gauche) [15] et évolution thermique des paramètres de la maille de V_2O_3 représentés dans le système hexagonal (à droite) [15, 16]. Les pseudo-axes a et c sont également représentés pour la forme basse température monoclinique.*

La cristallographie de V_2O_3 est d'un grand intérêt si l'on veut essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours des transitions de phases. En particulier, comme le prédisait la théorie de Mott-Hubbard, elle a permis de vérifier que les distances métal-métal dans la phase M sont plus petites que dans la phase I. Le tableau I.2 présente les distances et les angles inter-atomiques dans la phase M à température ambiante et à $T_{M/I}$. Les figures I.5 et I.6 permettent de mieux visualiser les distances et les angles inter-atomiques entre plus proches voisins.

Tableau I.2 : *Distances et angles inter-atomiques dans un monocristal de V_2O_3 à température ambiante [12] et juste au-dessus de $T_{M/I}$ [17] (phase M).*

Distances (Å) et angles (°)	V_2O_3 à $T_{ambiante}$	V_2O_3 à $T_{M/I}$
[V1-V2]	2.697(1)	2.700(1)
[V1-V3]	2.880(1)	2.872(1)
[V1-O1]	2.051(1)	2.046(1)
[V1-O5]	1.968(1)	1.967(1)
[O1-O2]	2.676(3)	2.664(2)
[O1-O4]	2.804(1)	2.803(1)
[O1-O5]	2.889(1)	2.890(1)
[O4-O5]	2.952(1)	2.947(1)
<O1-V1-O2>	81.45(7)	81.24*
<O1-V1-O4>	88.46(2)	88.59*
<O1-V1-O5>	91.90(5)	92.11*
<O1-V1-O6>	168.62(8)	168.56*
<O4-V1-O5>	97.17(3)	97.03*
<V1-O1-V2>	82.23(9)	82.57*
<V1-O1-V3>	91.54(3)	91.38*
<V1-O6-V2>	123.60*	123.66*
<V2-O1-V3>	133.21(5)	133.26*

* calculé à partir de [12] et [17].

Dans la phase M, la plupart des distances diminuent de manière plus ou moins importante lorsque la température décroît.

I.1.b. La phase I

Les données cristallographiques de la phase I sont présentées dans le tableau I.3 [17]. La forme monoclinique possède le groupe spatial I2/a. La distorsion qui intervient à la transition peut-être visualisée sur la figure I.8 par le mouvement des atomes métalliques vers les espaces vides dans une direction approximativement perpendiculaire à l'axe *c* hexagonal.

Tableau I.3 : *Données cristallographiques de V_2O_3 juste sous $T_{M/I}$ (≈ 155 K) [17].*

Système cristallin		Monoclinique			
Groupe spatial		I2/a (n°15)			
Z		4			
Paramètres de maille	a (Å)	7.255(3)			
	b (Å)	5.002(2)			
	c (Å)	5.548(2)			
	β (°)	96.75(2)			
V (Å^3)		199.94(8)			
Atome	**Site**	**x**	**y**	**z**	**$B_{éq.}$ (Å^2)**
V	8f	0.3438(2)	0.0008(10)	0.2991(2)	0.60(12)
Of	8f	0.407(1)	0.845(2)	0.652(2)	0.80(19)
Oe	4e	1/4	0.309(4)	1/2	0.87(28)

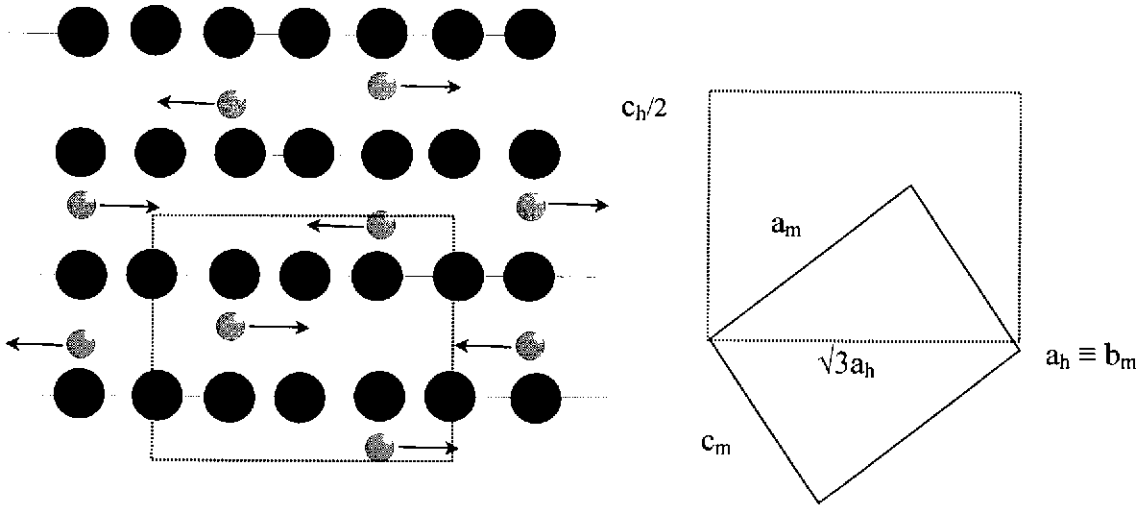


Figure I.8 : *Projection de la structure de V_2O_3 selon un plan perpendiculaire à l'axe hexagonal [-1-10] ; les atomes de vanadium étant dans le plan et les atomes d'oxygènes de part et d'autre du plan. Les flèches indiquent la direction de translation des atomes de vanadium à la TMI [17].*

Une matrice de passage entre la forme hexagonale de la structure corindon et la forme monoclinique est [17] :

$$\begin{pmatrix} a_m \\ b_m \\ c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2/3 & 4/3 & 1/3 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1/3 & 2/3 & -1/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_h \\ b_h \\ c_h \end{pmatrix}$$

Nous savons que dans la forme monoclinique de V_2O_3, il n'existe qu'un seul type de cation indépendant, comme dans la forme rhomboédrique, mais l'oxygène se retrouve désormais partagés en deux atomes indépendants appelés Oe et Of selon qu'ils se trouvent respectivement en position 4e ou 8f du groupe d'espace I2/a. Conservant le même principe de numérotation que pour la forme rhomboédrique, V1 correspond à la position (x,y,z), V2 à (1/2-x,y,-z), V3 à (-x,-y,-z) et V4 à (1/2+x,-y,z), accompagné de la translation de réseau de (1/2,1/2,1/2). Deux des six oxygènes de la forme haute température deviennent des oxygènes de type Oe : O1 (1/4,y,1/2) et O4 (3/4,-y,1/2) dans la forme basse température, alors que les quatre autres se transforment en oxygènes de type Of : O2 (x,y,z), O3 (1/2-x,y,-z), O5 (-x,-y,-z) et O6 (1/2+x,-y,z), plus leurs translatés par le réseau I.

Dans la forme monoclinique, en raison de la symétrie plus basse, il est nécessaire de représenter la structure selon trois plans indépendants si l'on veut observer tous les types de distances et d'angles entre atomes plus proches voisins qui existent dans cette forme. Ces trois plans seront appelés :

- Π_h (figure I.9 avec vue selon l'axe $[10\text{-}2]_m$), ex-plan Π_h de la phase M.
- Π_1 (figure I.10 avec vue selon l'axe b_m), ex-plan Π dans la phase M.
- Π_2 (figure I.11 avec vue selon l'axe $[111]_m$), ex-plan Π dans la phase M. Une autre orientation selon l'axe $[\text{-}11\text{-}1]_m$ permet d'obtenir un plan d'octaèdres Π_2' qui est équivalent à Π_2.

Les valeurs des distances et des angles sont rassemblées dans le tableau I.4 qui suit.

Il existe 3 types de distances [V1-V3] qui seront notées $[V1\text{-}V3]_1$, $[V1\text{-}V3]_2$ et $[V1\text{-}V3]_3$ selon qu'elles joignent les deux cations par une arête qui contient soit l'oxygène O1, soit O2 ou bien O3 respectivement.

Les indices de Miller, distances réticulaires et intensités calculées de V_2O_3 sous $T_{M/I}$ sont précisés en annexe II.

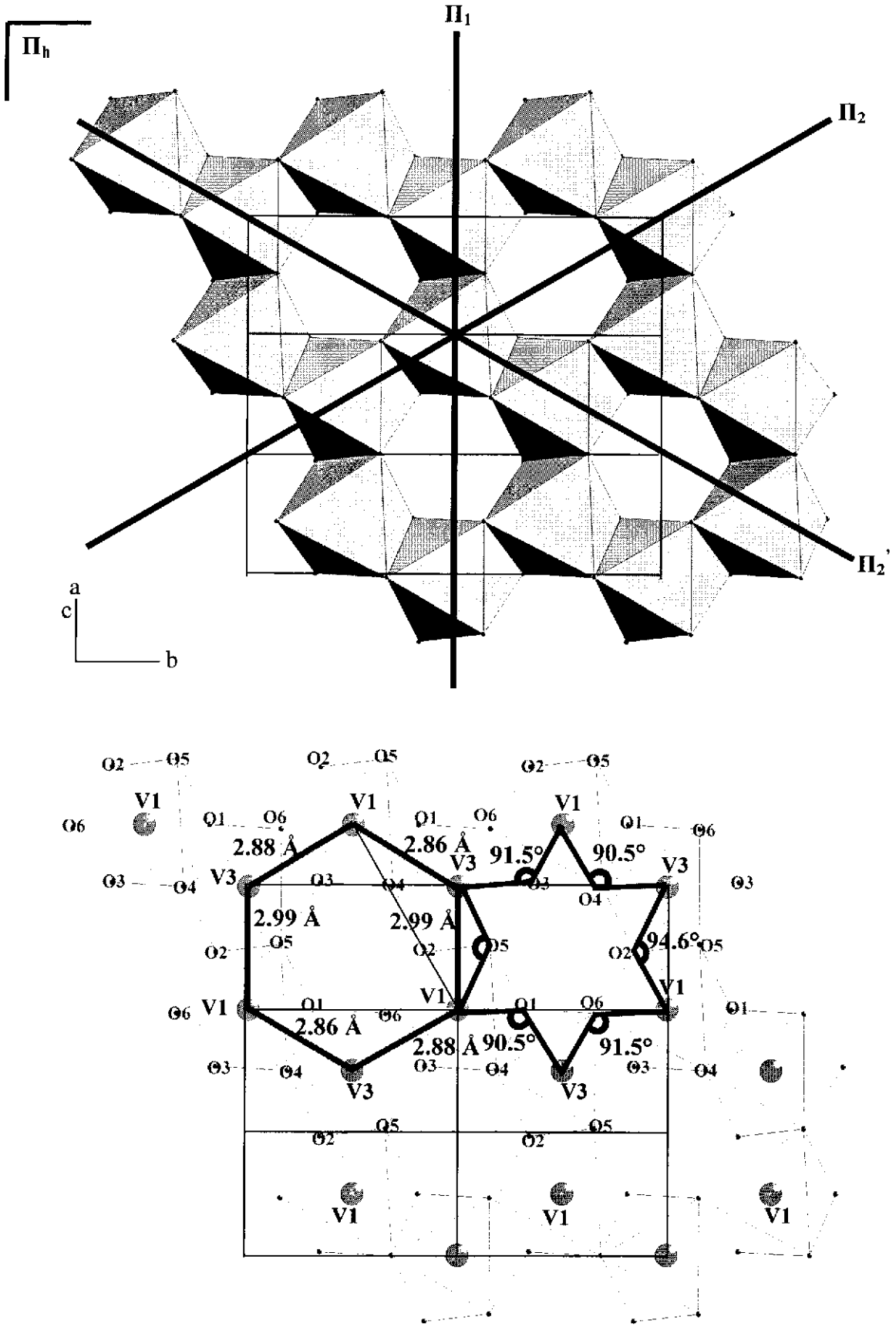


***Figure I.9** : Vue d'un plan d'octaèdres de V_2O_3, noté Π_h, selon l'axe $[10\text{-}2]_m$, distances et angles évalués au-dessous de $T_{M/I}$ (environ 155 K) [17].*

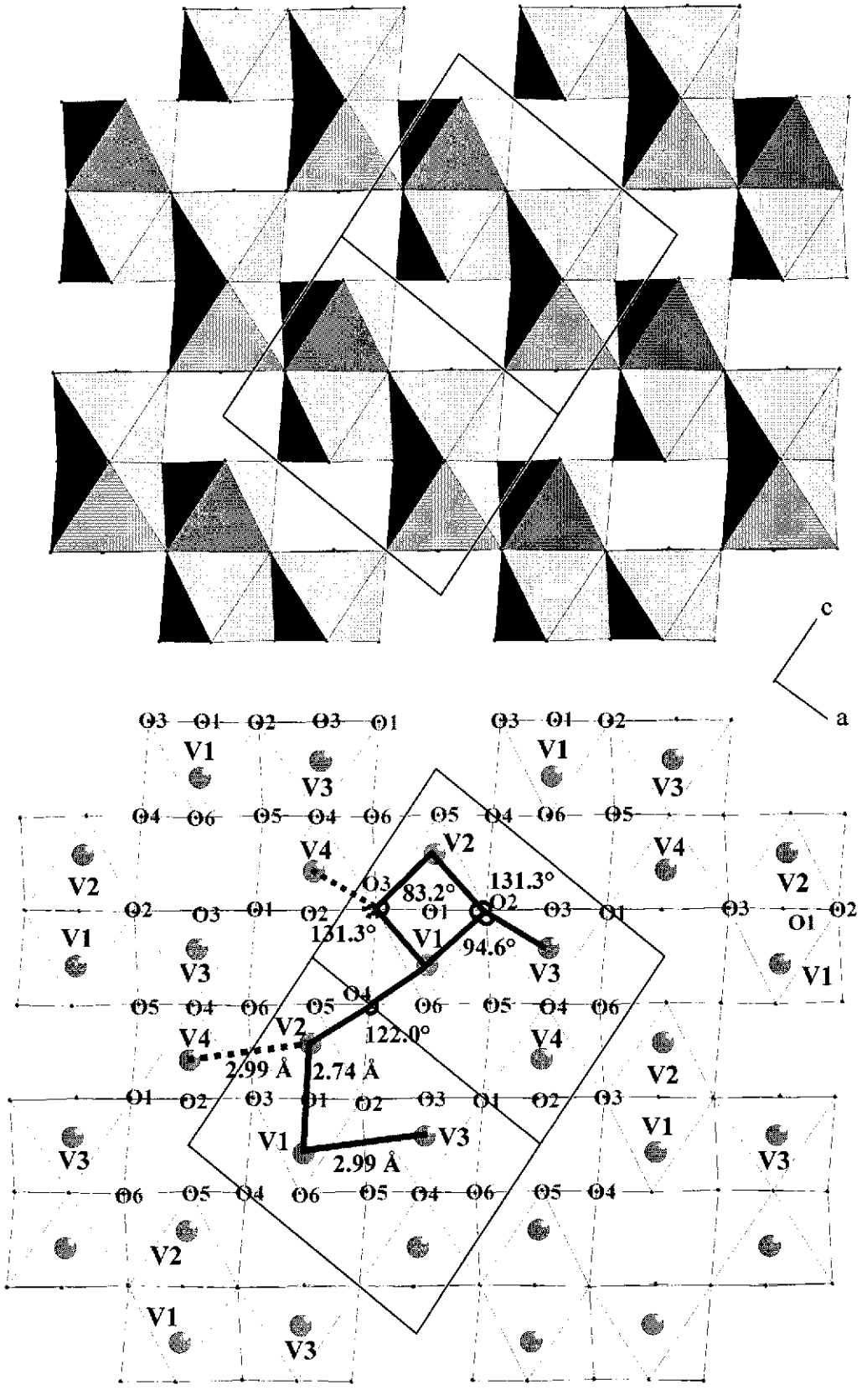


Figure I.10 : *Représentation de l'empilement monoclinique pseudo-compact distordu d'oxygènes de type ABAB et des distances et angles inter-atomiques dans le plan Π_1 de V_2O_3 au-dessous de $T_{M/I}$ (environ 155 K) [17].*

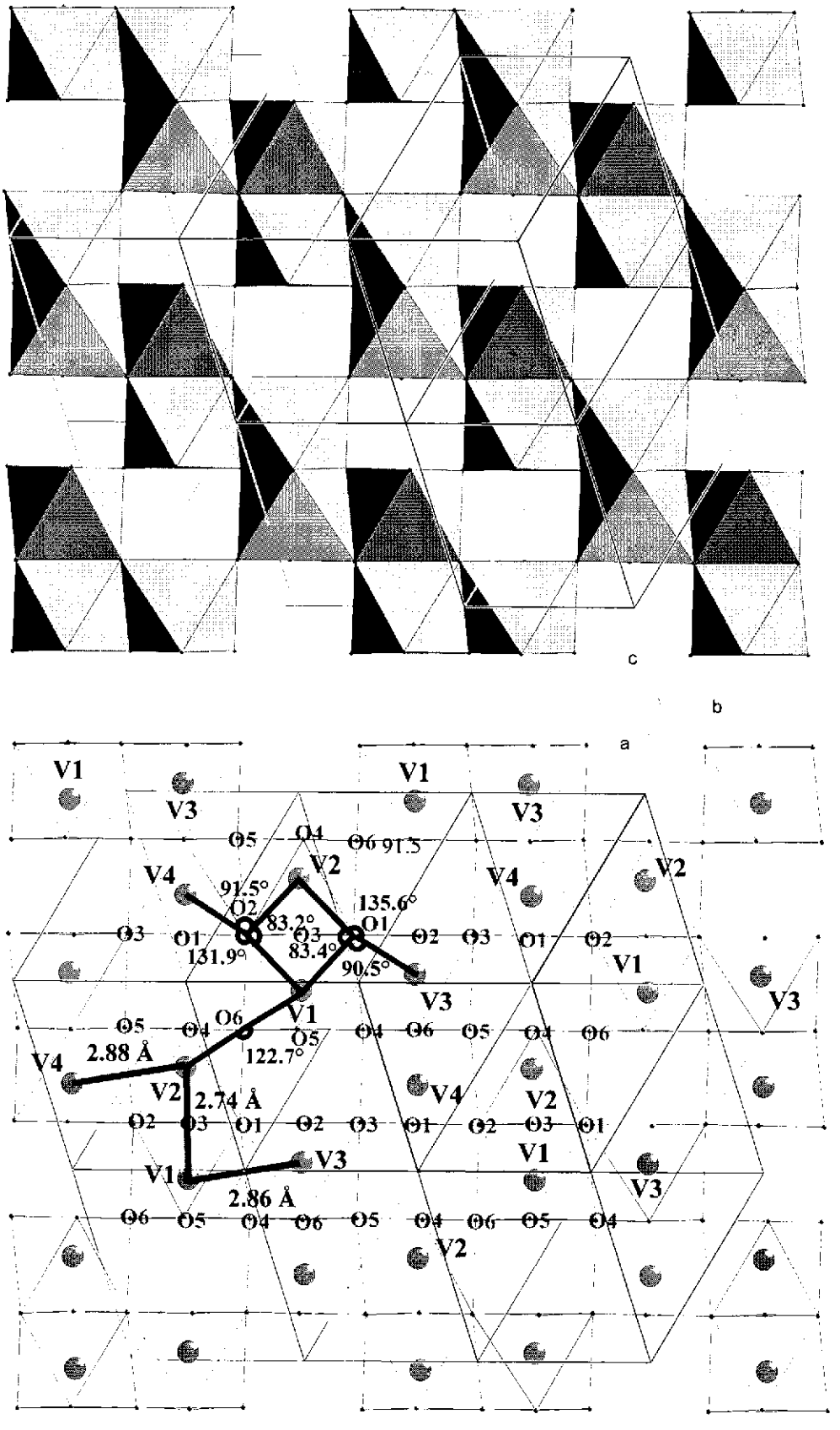


Figure I.11 : *Vue d'un plan d'octaèdres de V_2O_3, noté Π_2, selon l'axe $[111]_m$ au-dessous de $T_{M/I}$ (environ 155 K) [17].*

Tableau I.4 : *Distances et angles inter-atomiques dans V_2O_3 à $T_{M/I}$ [17] (tous les angles ont été calculés à partir de [17]).*

Distances (Å) et angles (°)	V_2O_3 à $T_{M/I}$ (rhomboédrique)	V_2O_3 à $T_{M/I}$ (monoclinique)
[V1-V2]	2.700(1)	2.745(2)
$[V1-V3]_2$	2.872(1)	2.987(4)
$[V1-V3]_1$	2.872(1)	2.861(9)
$[V1-V3]_3$	2.872(1)	2.876(9)
[V1-O3]	2.046(1)	2.028(9)
[V1-O1]	2.046(1)	2.065(14)
[V1-O2]	2.046(1)	2.108(12)
[V1-O4]	1.967(1)	1.963(11)
[V1-O5]	1.967(1)	1.954(11)
[V1-O6]	1.967(1)	1.989(10)
[O2-O3]	2.664(2)	2.67(3)
[O1-O2]	2.664(2)	2.68(2)
[O1-O3]	2.664(2)	2.68(2)
[O1-O4]	2.803(1)	2.84(1)
[O1-O5]	2.890(1)	2.83(1)
[O4-O6]	2.947(1)	2.99(3)
[O5-O6]	2.947(1)	2.99(3)
[O4-O5]	2.947(1)	2.97(3)
<O2-V1-O3>	81.24	80.45
<O1-V1-O3>	81.24	81.76
<O3-V1-O6>	88.59	88.53
<O3-V1-O4>	92.11	94.13
<O3-V1-O5>	168.56	164.43
<O1-V1-O2>	81.24	79.86
<O2-V1-O6>	88.59	91.38
<O2-V1-O4>	168.56	168.61
<O2-V1-O5>	92.11	85.43
<O1-V1-O6>	168.56	167.86
<O1-V1-O4>	92.11	89.49
<O1-V1-O5>	88.59	89.35
<O4-V1-O6>	97.03	98.53
<O5-V1-O6>	97.03	98.40
<O4-V1-O5>	97.03	98.57
<V1-O2-V2>	82.57	83.19
<V1-O2-V3>	91.38	94.57
<V1-O4-V2>	123.66	122.05
<V2-O2-V3>	133.26	131.29
<V1-O1-V2>	82.57	83.36
<V1-O1-V3>	91.38	90.52
<V1-O3-V3>	91.38	91.47
<V1-O6-V2>	123.66	122.70
<V1-O2-V4>	133.26	131.87
<V2-O1-V3>	133.26	135.61

Dans la phase M, nous savons que le rapport *c/a* augmente lorsque la température diminue (figure I.7). A la TMI, il y a une contraction de l'axe *c* et une expansion de l'axe a. Alors que l'axe *c* dans la phase I est plus petit que dans la phase M, la distance métal-métal, parallèlement à cet axe, est au contraire plus grande. Ceci correspond à une rotation d'un angle proche de 1.8° des paires V-V contenues dans le plan $(a,c)_h$ qui s'accomplit à la TMI (voir figure I.12). Les distances [V1-V2] et $[V1\text{-}V3]_2$ augmentent tandis que les distances $[V1\text{-}V3]_1$ et $[V1\text{-}V3]_3$ varient peu (tableau I.4). Même si les distances [V-O] évoluent à la transition, la distance moyenne $[V\text{-}O]_{moy}$ reste quasiment constante. Le changement de structure à la transition s'accompagne d'une variation notable du volume de maille. En effet, le volume de la phase I d'un monocristal de V_2O_3 est environ 3.5% plus important que celui de la phase M [18]. Cette forte variation du volume de la maille cristalline provoque le craquement sévère des échantillons au cours de cycles thermiques.

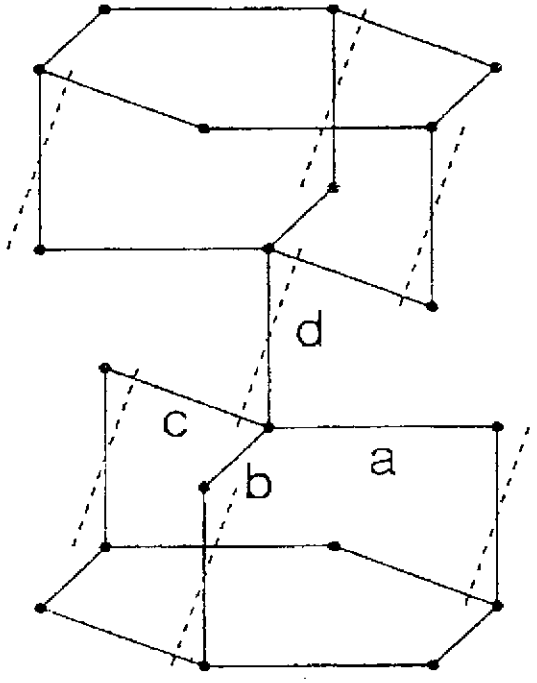


Figure I.12 : *Positions relatives des atomes de vanadium voisins : chaque vanadium est entouré de quatre plus proches voisins. Le segment vertical [V-V] suivant c_h est noté d et les segments dans le plan Π_h sont notés a, b et c. Dans la phase I, la distorsion monoclinique de V_2O_3 correspond à une rotation des segments d d'un angle (exagéré sur la figure) proche de 1.8° [19].*

Dans la phase I, de 77 à 160 K, aucun déplacement des pics de diffraction n'a été détecté [15]. Comme le montre le tableau I.5, les paramètres de maille de la phase I sont quasiment constants entre $T_{M/I}$ et 77 K.

Tableau I.5 : *Paramètres de maille de la forme monoclinique de V_2O_3 [13].*

Auteurs	T (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (Å)
McWhan [15]	77	7.255(3)	5.002(2)	5.548(2)	96.75(2)
Beguemsi [13]	77	7.273(3)	5.010(1)	5.545(2)	96.74(2)
	150	7.272(2)	5.014(1)	5.538(2)	96.66(2)

I.1.c. La phase M'

Dans la phase M, lorsque la température croît, des anomalies apparaissent dans les courbes des paramètres de maille de V_2O_3 aux environs de 500 K (figure I.7). Il existe à cette température une nouvelle transformation de phase du second ordre avec l'apparition d'une forme métallique, notée M', qui possède la même symétrie de réseau que son homologue M. L'augmentation des distances [V-V] avec la température est bien moins importante après le passage dans la phase M' (tableau I.6).

Tableau I.6 : *Données structurales d'un monocristal de V_2O_3 dans les phases M et M' [12].*

Distances (Å) et angles (°)	$T_{ambiante}$	115°C	212°C	300°C	400°C	600°C
[V1-V2]	2.697(1)	2.705(1)	2.718(1)	2.728(1)	2.734(1)	2.738(1)
[V1-V3]	2.880(1)	2.888(1)	2.900(1)	2.910(1)	2.916(1)	2.924(1)
[V1-O1]	2.051(1)	2.053(1)	2.057(2)	2.061(1)	2.064(1)	2.066(1)
[V1-O5]	1.968(1)	1.970(1)	1.973(1)	1.975(2)	1.977(2)	1.981(1)
[O1-O2]	2.676(3)	2.675(3)	2.675(4)	2.676(3)	2.680(3)	2.681(3)
[O1-O4]	2.804(1)	2.802(1)	2.800(1)	2.799(2)	2.799(2)	2.800(1)
[O1-O5]	2.889(1)	2.891(1)	2.893(1)	2.895(2)	2.897(1)	2.901(1)
[O4-O5]	2.952(1)	2.962(2)	2.978(1)	2.990(1)	2.997(2)	3.007(1)
<O1-V1-O2>	81.45(7)	81.30(7)	81.11(7)	80.95(7)	80.93(7)	80.89(7)
<O1-V1-O4>	88.46(2)	88.27(2)	87.99(2)	87.77(2)	87.67(2)	87.52(2)
<O1-V1-O5>	91.90(5)	91.85(5)	91.74(5)	91.65(5)	91.55(5)	91.52(5)
<O1-V1-O6>	168.62(8)	168.26(8)	167.74(8)	167.33(8)	167.17(8)	167.00(7)
<O4-V1-O5>	97.17(3)	97.49(3)	97.98(3)	98.36(3)	98.56(3)	98.73(3)
<V1-O1-V2>	82.23(9)	82.44(9)	82.69(9)	82.90(9)	82.92(9)	82.98(9)
<V1-O1-V3>	91.54(3)	91.73(2)	92.01(2)	92.23(2)	92.35(2)	92.48(2)
<V1-O6-V2>	123.64*	123.31*	122.82*	122.30*	122.34*	122.10*
<V2-O1-V3>	133.21(5)	133.18(4)	133.11(4)	133.04(4)	132.98(4)	132.98(4)

* calculé à partir de [12]

Alors que dans la phase M, le coefficient de dilatation α_a croît au cours du chauffage et devient deux fois plus importante à 500 K qu'aux environs de 200 K, dans la phase M', α_a diminue (figure I.13). À 800 K, $\alpha_a = 13\times10^{-6}$ K^{-1} et $\alpha_c = 1.5\times10^{-6}$ K^{-1} [13]. Les coefficients d'expansion thermique dans la phase M' sont alors bien plus rapprochés que dans la phase M.

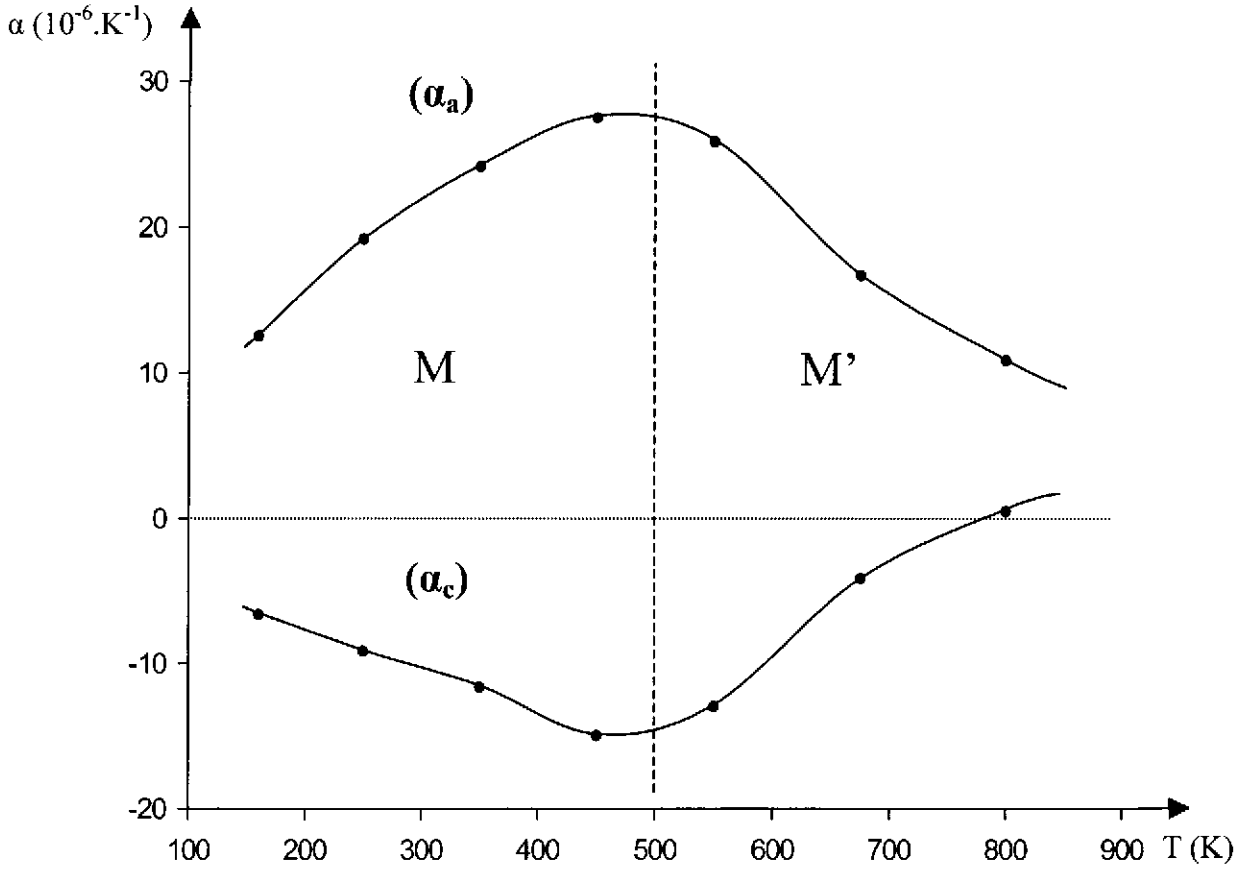


Figure I.13 : *Évolution thermique des coefficients principaux de dilatation α dans les phases métalliques M et M' [13].*

I.2. Propriétés physiques et structure électronique

I.2.a. Propriétés de transport

Comme il a été montré à la figure I.1, la courbe de résistivité de V_2O_3 en fonction de la température présente une anomalie essentielle liée à la transformation I↔M. Parmi tous les oxydes de métaux de transition exhibant une transition Métal/Isolant, V_2O_3 est l'un des plus spectaculaires puisqu'il subit une augmentation de résistivité de plus de 6 ordres de grandeur à la TMI vers 160 K (figure I.14) [20]. La transition électrique M↔M' est bien moins remarquable que la transition du premier ordre M↔I.

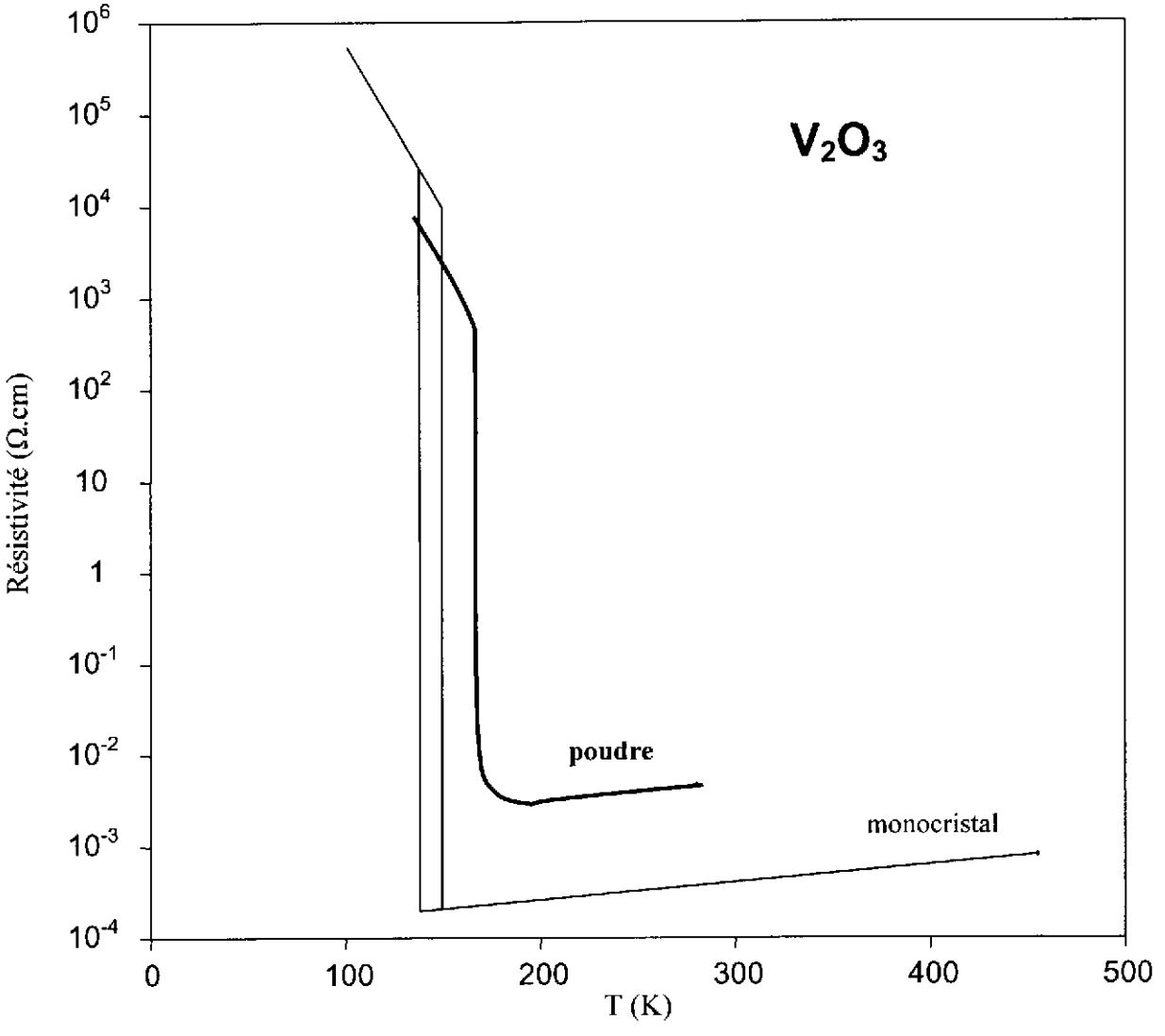


Figure I.14 : *Évolutions thermiques de la résistivité d'un monocristal [21] et d'une poudre comprimée [22] de V_2O_3.*

Dans le tableau I.7 sont indiquées les principales caractéristiques électriques de la phase M. Dans cette phase, la résistivité se voit attribuée d'un coefficient de température positif avec une pente qui s'accentue autour de 500 K, à l'apparition de la phase M'. De plus, il a été montré que pour cette phase M stabilisée sous pression, la valeur de la résistivité, qui est proportionnelle à T^2 et qui sature à environ 100 K, est très faible pour un oxyde (seulement deux fois plus grande que celle du cuivre dans la phase M). La résistivité de la phase M dans un échantillon aggloméré est presque 100 fois plus importante que celle d'un monocristal de même composition [21], et l'amplitude du changement de résistivité à la TMI est plus petite. Ceci doit être dû à la cohésion des joints de grains dans le matériau pulvérulent comprimé.

V_2O_3 présente une anisotropie de conduction selon les axes d'un monocristal. Par exemple, à 0°C on a : $\rho_{//c} = 5.6 \times 10^{-4}$ Ω.cm et $\rho_{\perp c} = 6.3 \times 10^{-4}$ Ω.cm [23].

Tableau I.7 : *Propriétés électriques de la phase M d'un monocristal de V_2O_3 [15, 24].*

Résistivité (μΩ.cm) :	1 atm : $\rho = 227 \pm 1.4 \times T$ $(150 < T < 350$ K)
	26kbars: $\rho = 182 \pm 0.7 \times T$ $(200 < T < 300$ K)
	$\rho = 31 \pm 0.042 \times T^2$ $(T < 50$ K)
Coefficient de Hall :	$R_H = 2.3 \times 10^{-4}$ cm^3/C
	Conducteur de type-p
	$\mu_H = 0.6$ $cm^2/V.s$
Coefficient de Seebeck :	12 μV/°C
Nombre de porteurs :	$c = 2.7 \times 10^{22}$ par cm^3, ou 0.6 par atome V

La phase M est caractérisée par une faible mobilité des porteurs de charges (trous) [24].

Dans la phase I, la résistivité possède un coefficient de température négatif. L'énergie d'activation est de l'ordre de 0.15 eV [24, 25]. Dans un monocristal de V_2O_3, elle est de 0.12 eV le long de l'axe *c* monoclinique et de 0.15 eV parallèlement à l'axe *b* [23]. Le coefficient de Seebeck change de signe sous $T_{M/I}$ et devient très faible.

Au-dessus de la TMI et dans la phase M', le coefficient de Hall et la concentration des porteurs sont constants.

I.2.b. Propriétés magnétiques

Simultanément aux changements structural et électrique qui interviennent à la TMI, s'établit un ordre magnétique à basse température. Les mesures de la susceptibilité magnétique χ dans les phases M, I et M' (figure I.15) donnent une certaine idée des différentes interactions magnétiques dans ces trois phases.

À température ambiante et dans la région de températures $160 \leq T \leq 400$ K, le comportement de la phase M est de type paramagnétique classique, et non pas paramagnétique de Pauli, comme attendu pour un métal. χ obéit à une loi de Curie-Weiss du type $\chi = C/(T - \theta)$ avec C = 0.657 (uem/mole/K), θ = - 600 K. Le moment magnétique effectif par atome de vanadium vaut alors : $\mu \approx 2.37\ \mu_B$ [18, 26]. La valeur de C est raisonnable pour un ion V^{3+}, c'est à dire dans l'état $3d^2$.

Le caractère antiferromagnétique de la phase basse température a été mis en évidence par R. M. Moon en 1970 [27, 28], en utilisant la technique de diffraction spin-flip des neutrons. Les diagrammes thermiques de diffraction neutronique de la phase I de V_2O_3 montrent l'existence de pics magnétiques dont l'intensité augmente brutalement à la TMI. Au refroidissement, l'augmentation de ces intensités magnétiques est beaucoup plus lente et elles atteignent finalement une valeur de saturation à très basse température.

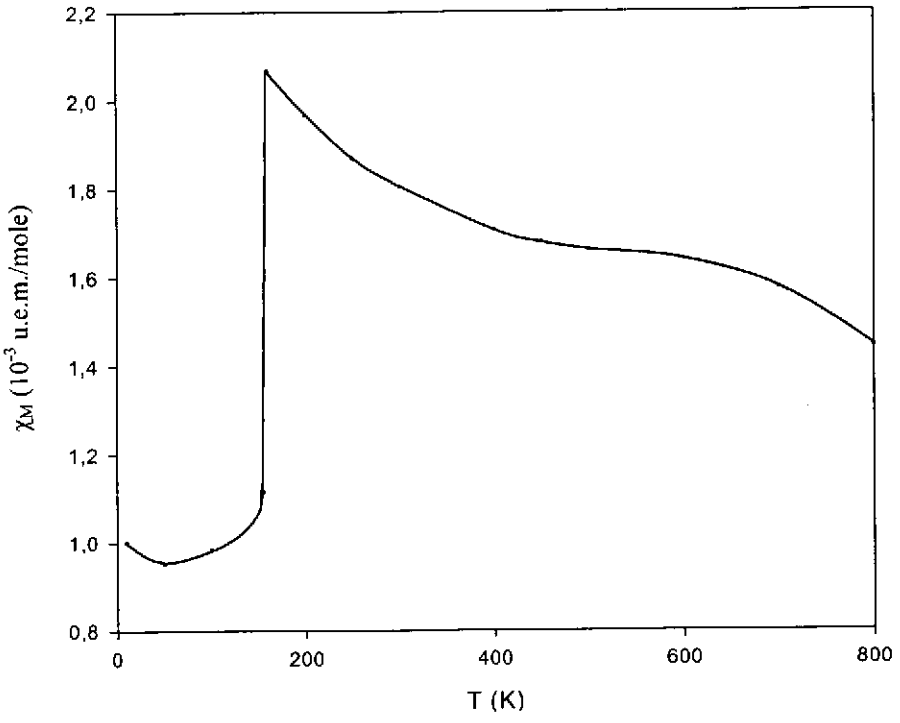


Figure I.15 : *Évolution thermique de la susceptibilité magnétique de V_2O_3 [26].*

La structure magnétique de V_2O_3 (figure I.16) est tout à fait originale. D'une part, le moment magnétique par atome de vanadium est de 1.20 μ_B au lieu de 2.83 μ_B calculé pour un atome de vanadium au degré d'oxydation +III (d^2) dans la configuration de spin seul avec S = 1. D'autre part, les moments s'ordonnent tous dans le même sens dans les plans $(0,1,0)_m$ eux-mêmes agencés antiferromagnétiquement et forment un angle proche de 20° avec l'axe a_m monoclinique. Le moment est perpendiculaire à l'axe a_h et forme un angle de 71° environ par rapport à l'axe c_h de la maille hexagonale [29].

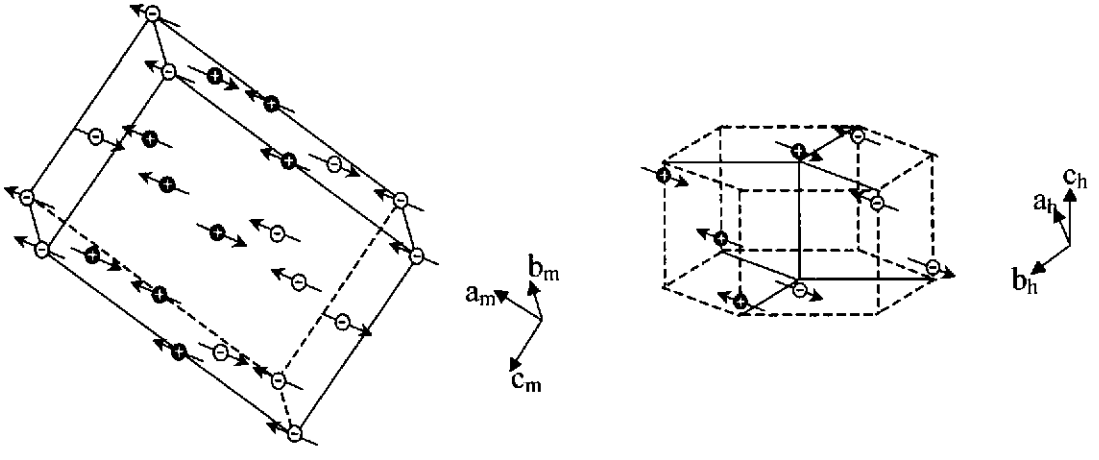


Figure I.16 : *Structure antiferromagnétique et orbitales de la phase I de V_2O_3 représentées dans la maille monoclinique (à gauche) et la maille hexagonale (à droite). Les flèches indiquent la direction des moments magnétiques, alors que les signes + ou - précisent la parité des combinaisons des orbitales 3d du vanadium [29].*

Différents auteurs [28, 30, 31] ont rapporté des températures de Néel extrapolées de 220 et 290 K. Que la température de Néel soit près de 100 K au-dessus de $T_{M/I}$ suggère que l'apparition du comportement métallique casse prématurément l'ordre magnétique. En tenant compte des variations des distances inter-atomiques expliquées dans la section I.1.b. et de la structure magnétique de V_2O_3, les distances [V-V] qui correspondent à des spins antiparallèles augmentent à basse température alors que celles correspondant à des spins parallèles ne montrent pas de changement substantiel lors de la TMI.

Sur la courbe de l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique (figure I.15), une deuxième région de Curie-Weiss semble exister lorsque $500 \leq T \leq 650$ K, même si la phase M' possède ici un moment effectif de 2.69 μ_B qui n'est que légèrement supérieur à celui de la phase M. À T = 518 K, G. Parette *et al.* [32] ont rapporté la présence d'un petit pic dans l'enregistrement de diffraction diffuse des neutrons, en fonction de la température, à faibles valeurs de q (vecteur d'onde de transfert). Cet effet a été attribué à des « clusters superparamagnétiques » (clusters à corrélation de spins géante) de 300 Å de rayon et avec une densité moyenne de moment magnétique proche de 10^{-7} μ_B par $Å^3$.

I.2.c. Modèles de structure électronique

Dans le champ cristallin cubique d'un octaèdre de coordination idéal, la dégénérescence des niveaux électroniques d'un cation 3d est partiellement levée en sous-niveaux t_{2g} triplement dégénérés (les plus bas) et e_g doublement dégénérés (énergie plus élevée). Lorsque le champ octaédrique possède une symétrie rhomboédrique, comme c'est le cas dans la phase M rhomboédrique, la dégénérescence des niveaux t_{2g} est elle-même levée en un niveau a_{1g} et un niveau e_g doublement dégénéré. Dans la structure type corindon, les états électroniques cationiques correspondent donc à une paire d'orbitales e_g formant des liaisons instables avec les ligands oxygènes (e_g^{σ}), une paire d'orbitale e_g pointant vers les cations voisins dans le plan de base hexagonal (e_g^{π}), et une orbitale a_{1g} dirigée vers le cation voisin suivant l'axe *c* hexagonal [14]. Les deux électrons $3d^2$ de V^{3+} se répartissent dans les orbitales a_{1g} et e_g^{π} de plus basse énergie.

La combinaison avec les orbitales de l'oxygène et la périodicité du cristal déplacent et éclatent ces niveaux en bandes dont la structure exacte n'est pas connue précisément. J.B. Goodenough a proposé un modèle de structure de bandes en prenant en compte certains résultats expérimentaux ([23], voir figure I.17).

Le caractère métallique de la phase M proviendrait d'un remplissage partiel des bandes a_{1g} et e_g^{π} situées au niveau de Fermi. Lors du refroidissement, le nombre d'électrons dans la bande a_{1g} diminuerait et celui de la bande e_g^{π} augmenterait. Dans ces conditions, la liaison V-V parallèle à l'axe *c* croît et le rapport *c/a* augmente [19]. L'ordre magnétique proposé par la suite dans V_2O_3 et le schéma de bandes représenté figure I.17 supposent que dans la phase I, d'après Goodenough, « un seul électron a_{1g} par paire V-V parallèle à l'axe *c* se trouve

stabilisé en-dessous du niveau de Fermi. Les 3/2 électrons restants par ion V^{3+} sont répartis sur les deux orbitales e_g dont la dégénérescence est levée par la symétrie monoclinique » [23].

Sur le plan magnétique, la valeur fortement réduite du moment magnétique de V^{3+} a suscité un débat durable sur l'état réel de spin du vanadium dans V_2O_3, S = 1 comme le laisserait supposer la configuration électronique $3d^2$, ou S = 1/2 comme proposé par Castellani et al. en 1978 [33]. Ce dernier modèle propose qu'un des deux électrons de l'ion V^{3+} participe à une liaison covalente a_{1g} dans les paires V-V des octaèdres à face commune, l'électron restant se trouvant dans le doublet e_g. La structure antiferromagnétique de la phase I résulterait alors de l'ordre orbital de ces doublets e_g, avec des constantes de couplages différentes (deux AF et une F) dans le plan pseudo-hexagonal.

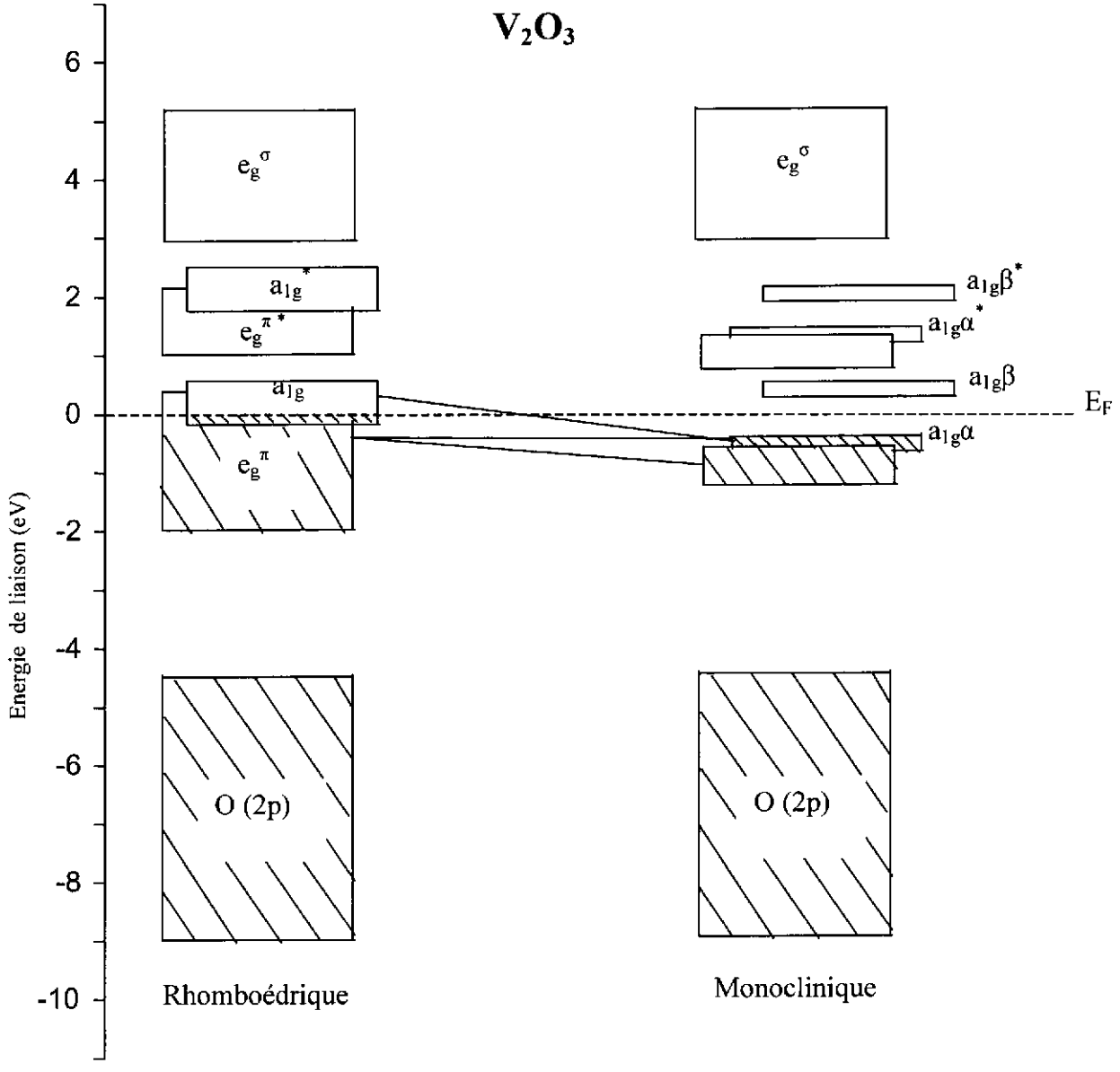


***Figure I.17** : Diagramme d'énergie monoélectronique de V_2O_3 dans les formes haute et basse température [23, 34].*

Récemment, Ezhov et al. [35] ont réexaminé la structure électronique de la phase I dans le cadre d'un modèle d'approximation de densité locale. Ils trouvent un état fondamental de type S = 1, et proposent que l'arrangement magnétique inhabituel résulte de la distorsion monoclinique qui brise l'équivalence des liaisons entre plus proches voisins dans le plan pseudo-hexagonal. Les résultats expérimentaux les plus récents [29, 36] peuvent être interprétés dans le cadre de l'un ou l'autre de ces deux modèles, aucun des deux n'étant réellement consistent avec l'ensemble des données expérimentales. Un nouveau modèle vient juste d'être proposé [19, 37, 38], qui semble rendre compte des différentes anomalies magnétiques observées dans le système, et des principaux résultats expérimentaux dans le régime de la phase I. Dans ce modèle, la forte hybridation des paires de vanadium le long de l'axe hexagonal les lie en entités moléculaires, formant un doublet orbital de spin total S = 2 (paires ferromagnétiques). Les interactions V-V dans le plan sont traitées comme des perturbations de ces paires moléculaires, la structure magnétique de V_2O_3 étant stabilisée dans une région spécifique réaliste de l'espace des paramètres du modèle.

II. V_2O_3 dopé et non-stœchiométrique

L'application d'une pression, l'oxydation et le dopage de V_2O_3 affectent simultanément la température de transition et l'ordre magnétique. Plusieurs substitutions ont été entreprises avec succès à la fois sur le réseau du vanadium (par Mg, Al, Sc, Ti, Cr, Fe, Zr, Sn) et sur le réseau de l'oxygène (par F). Leurs effets sont essentiellement de deux types différents : favoriser la phase métallique ou favoriser la phase isolante.

Dans cette partie, nous verrons plus en détails les résultats obtenus au cours des multiples études réalisées sur les composés dopés afin de corréler les effets du dopage aux propriétés structurale, électrique et magnétique principalement.

Les deux substituants, dont les effets sont généralement considérés comme les plus représentatifs des deux principaux effets du dopage sur V_2O_3, à savoir stabiliser la phase M ou la phase I, sont respectivement le titane et le chrome (voir diagramme de phase figure I.18).

Notons d'ores et déjà que l'état de valence du cation substitué n'est pas un critère de stabilisation d'une phase ou l'autre, puisque certains dopants isovalents de V^{3+} (Cr^{3+}, Sc^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) favorisent la phase I alors que Ti^{3+} favorise la phase M. Les dopants aliovents comme Ti^{4+}, Zr^{4+} stabilisent la phase I tandis que V^{4+} et Mg^{2+} stabilisent la phase M [9, 15, 39, 40, 41].

La présence de F^- permet également d'accroître la zone de stabilité de la phase M [42].

Le cation (l'atome de vanadium comme le dopant) sera généralement mentionné par la lettre « C ».

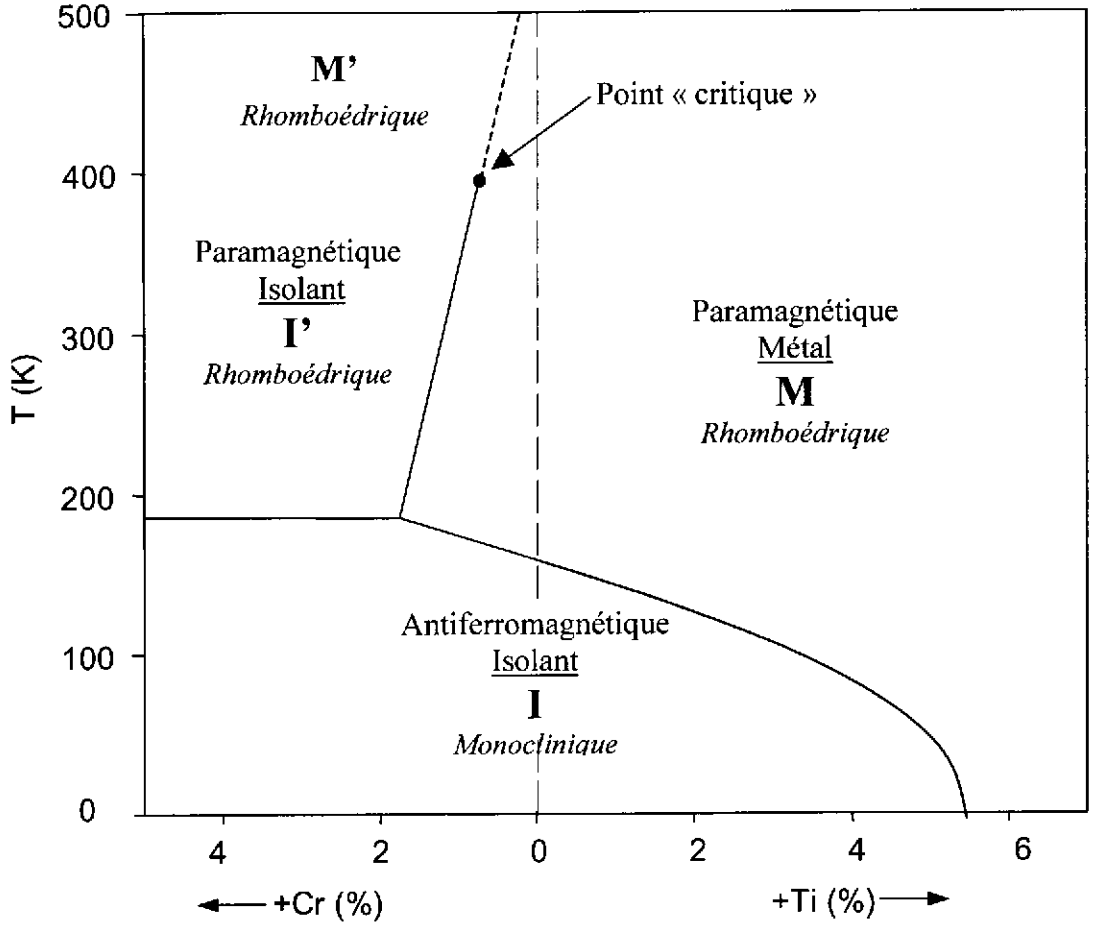


***Figure I.18** : Diagramme de phases de V_2O_3 en fonction de la température et des dopages en titane et en chrome [18].*

Les structures des différentes phases rencontrées sont de même symétrie que pour le composé non dopé [43]. On notera ici que tous les composés quels qu'ils soient s'oxydent assez facilement et que cela modifie tout particulièrement leurs propriétés physiques. Ainsi, la qualité des échantillons utilisés dans des travaux antérieurs peut avoir été perturbée par oxydation et en particulier les températures de transition peuvent avoir été modifiées.

II.1. V_2O_3 dopé au titane et non-stœchiométrique

La substitution du vanadium par le titane dans V_2O_3 affecte la température de transition de manière très significative. $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ affiche des caractéristiques presque similaires à celles du composé non dopé, si ce n'est que $T_{M/I}$ est réduite et que l'amplitude de la discontinuité de la résistivité diminue lorsque le taux de dopage en titane augmente.

Le matériau non-stœchiométrique, noté $V_{2-y}O_3$, se comporte de la même manière, puisque là encore, la température de transition décroît rapidement lorsque y augmente.

Pour $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, avec $0.055 < x < 0.1$, ou $V_{2-y}O_3$, avec $0.018 < y < 0.04$, toutes les transitions sont éliminées et ces matériaux restent métalliques. Néanmoins, ces échantillons révèlent une mise en ordre antiferromagnétique vers 10 K (phase notée M'').

II.1.a. Cristallographie et propriétés structurales

Dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, lorsque x augmente, le passage vers l'état isolant s'opère pour des températures de plus en plus basses et pour $x > 0.055$, la phase M est stabilisée jusqu'aux plus faibles températures, la phase I étant totalement supprimée. La substitution de V^{3+} par Ti^{3+} stabilise donc la phase M.

Les variations des paramètres de maille de $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ sont représentées sur la figure I.19 où l'on note que le paramètre *c* reste constant pour des dopages en titane supérieurs à 5.5%.

La figure I.20 et le tableau I.8 montrent les variations des distances inter-atomiques de $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, à la température ambiante, en fonction de la quantité de dopant. Par exemple, les distances [C-C] augmentent quasi-linéairement avec l'addition de titane (au-moins jusqu'à $x = 0.10$).

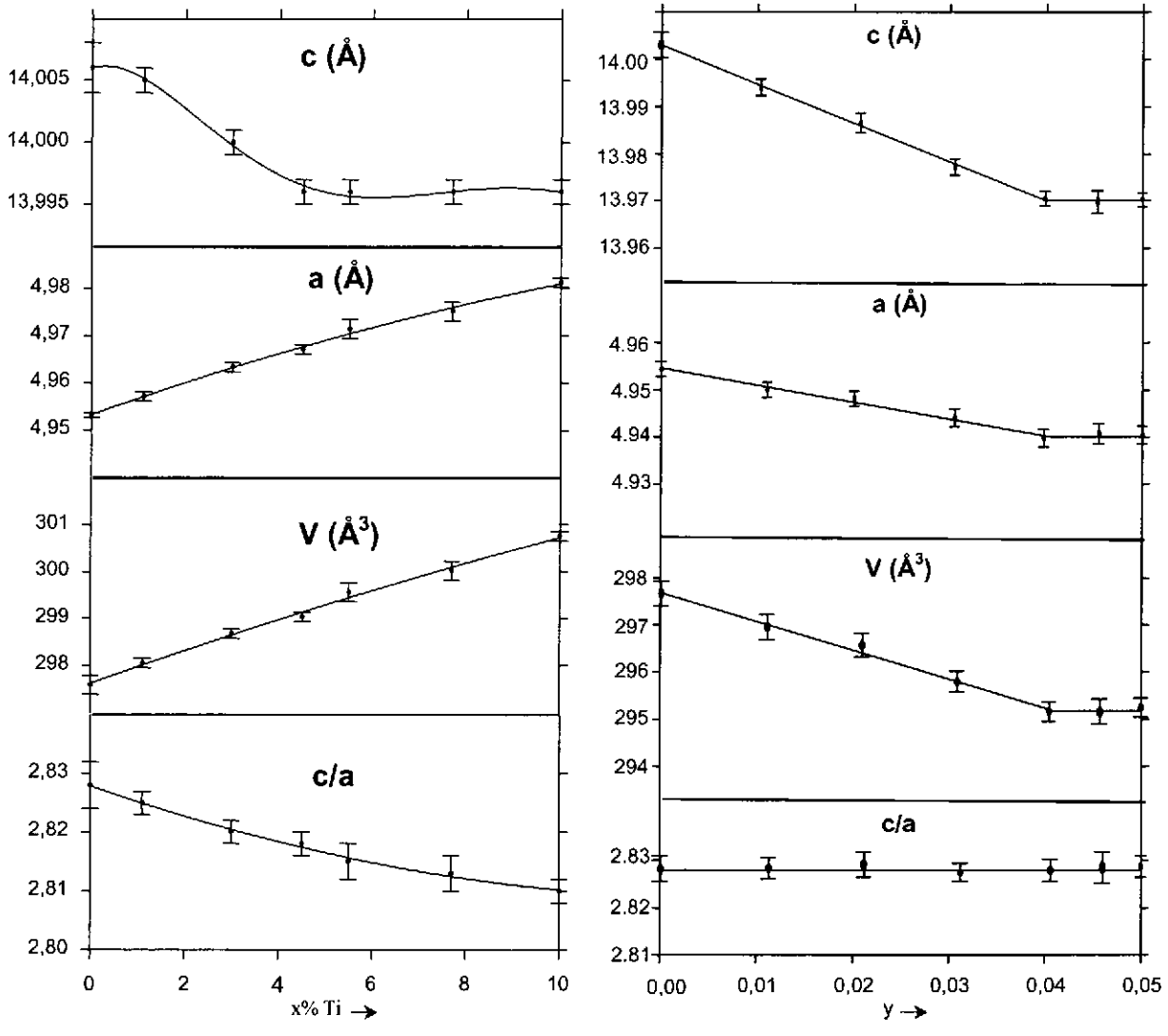


Figure I.19 : *Variations de maille de la phase M de V_2O_3 dopé au titane ou non-stœchiométrique à l'ambiante [43, 25].*

Du point de vue des défauts de structure, la formulation $V_{2-y}O_3$ doit être préférée à V_2O_{3+x} car l'origine de la non-stœchiométrie dans V_2O_3 provient de lacunes sur le réseau métallique. Dans $V_{2-y}O_3$, il y a une diminution presque uniforme des paramètres de maille de la phase M de la structure type-corindon, phase stable au-dessus de la TMI, en fonction du taux de lacunes en vanadium, et ce jusqu'à y ~ 0.04 [25]. Au-delà de cette valeur, les paramètres *a* et *c* n'évoluent plus et l'on constate l'apparition d'une seconde phase (V_3O_5). Le rapport *c/a* reste alors constant quelque soit y (figure I.19). Ceci laisse supposer que la limite de la non-stœchiométrie dans la phase M est d'environ 0.04.

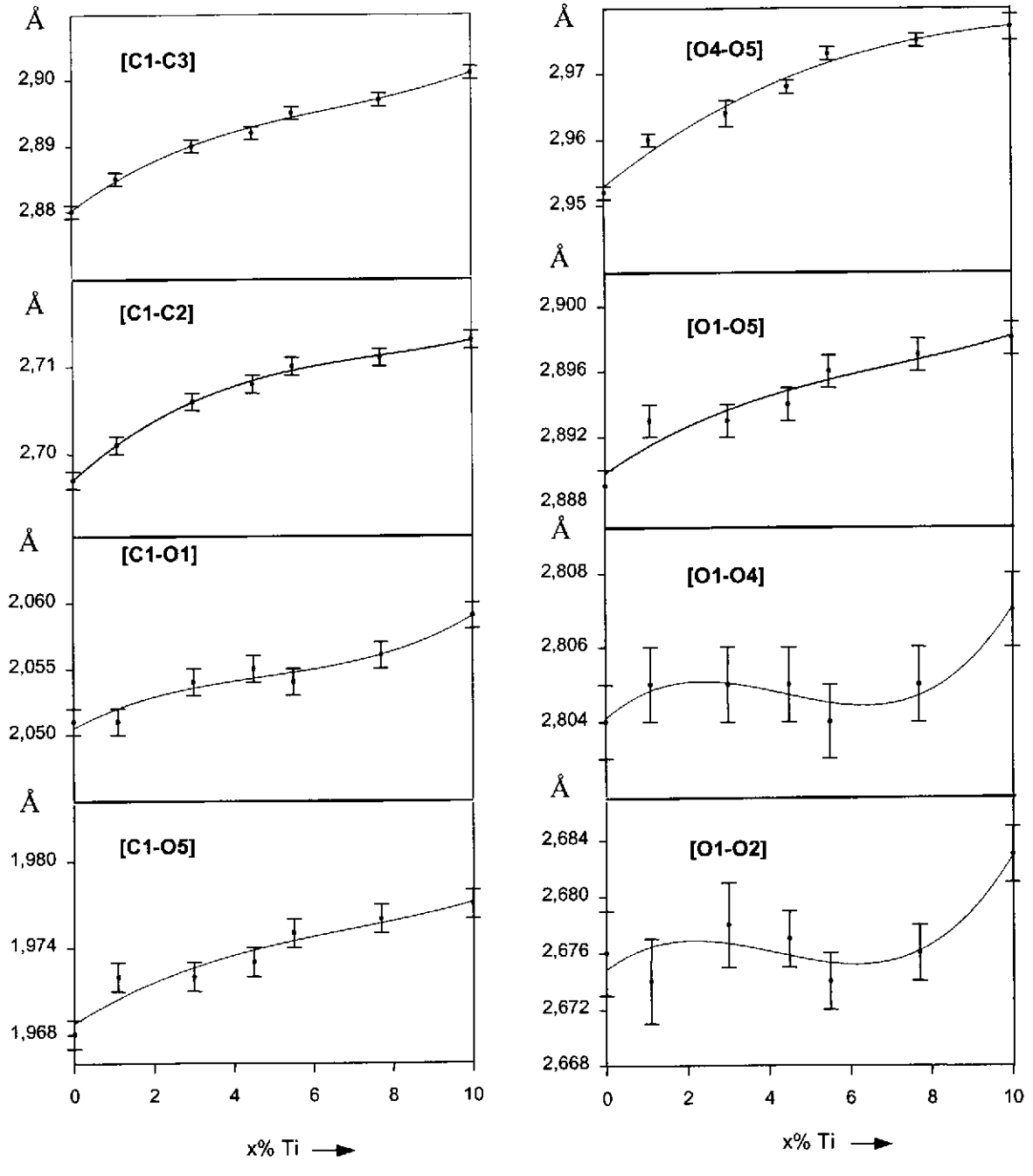


Figure I.20 : *Evolutions des distances inter-atomiques dans V_2O_3 en fonction du taux de dopage en titane à la température ambiante [43].*

Tableau I.8 : *Variations des angles <O-C-O> et <C-O-C> dans un monocristal de V_2O_3 en fonction du taux de dopage en titane à la température ambiante [43].*

Angles (°)	V_2O_3	1.1% Ti	3.0% Ti	4.5% Ti	5.5% Ti	7.7% Ti	10% Ti
<O1-C1-O2>	81.45(7)	81.35(7)	81.34(6)	81.29(7)	81.23(6)	81.23(6)	81.32(6)
<O1-C1-O4>	88.46(2)	88.38(2)	88.30(2)	88.24(2)	88.18(2)	88.14(2)	88.10(2)
<O1-C1-O5>	91.90(5)	91.94(4)	91.86(5)	91.84(4)	91.87(4)	91.84(4)	91.75(4)
<O1-C1-O6>	168.62(8)	168.45(7)	168.33(7)	168.22(8)	168.11(7)	168.07(7)	168.10(7)
<O4-C1-O5>	97.17(3)	97.29(3)	97.43(3)	97.54(3)	97.61(2)	97.66(3)	97.71(3)
<C1-O1-C2>	82.23(9)	82.36(9)	82.38(9)	82.44(8)	82.53(7)	82.52(7)	82.41(7)
<C1-O1-C3>	91.54(3)	91.62(2)	91.70(3)	91.76(2)	91.82(2)	91.85(2)	91.89(2)
<C1-O6-C2>	123.64*	123.40*	123.36*	123.24*	123.07*	123.04*	123.11*
<C2-O1-C3>	133.21(5)	133.25(4)	133.19(5)	133.18(5)	132.21(4)	133.20(4)	133.14(4)

* *calculé à partir de [43]*

Il a été montré [25] que la dilatation de l'axe *c* lors du refroidissement est fortement liée à la TMI. En effet, pour des échantillons avec y =0 et y = 0.01, la TMI a lieu à environ 160 et 80 K, respectivement, et la longueur de l'axe *c* juste avant la transition est presque équivalente dans chacun des deux échantillons : environ 14.01 Å. D'un autre côté, les composés correspondants à des valeurs de y de 0.022 et 0.031 ne montrent pas de TMI et la longueur de l'axe c, extrapolée à T = 0 K, est bien plus courte que 14.01 Å (figure I.21). Ces résultats laissent supposer l'existence d'une longueur « critique » de l'axe *c* sous laquelle le composé reste entièrement métallique. Cette interprétation peut également s'appliquer à $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$.

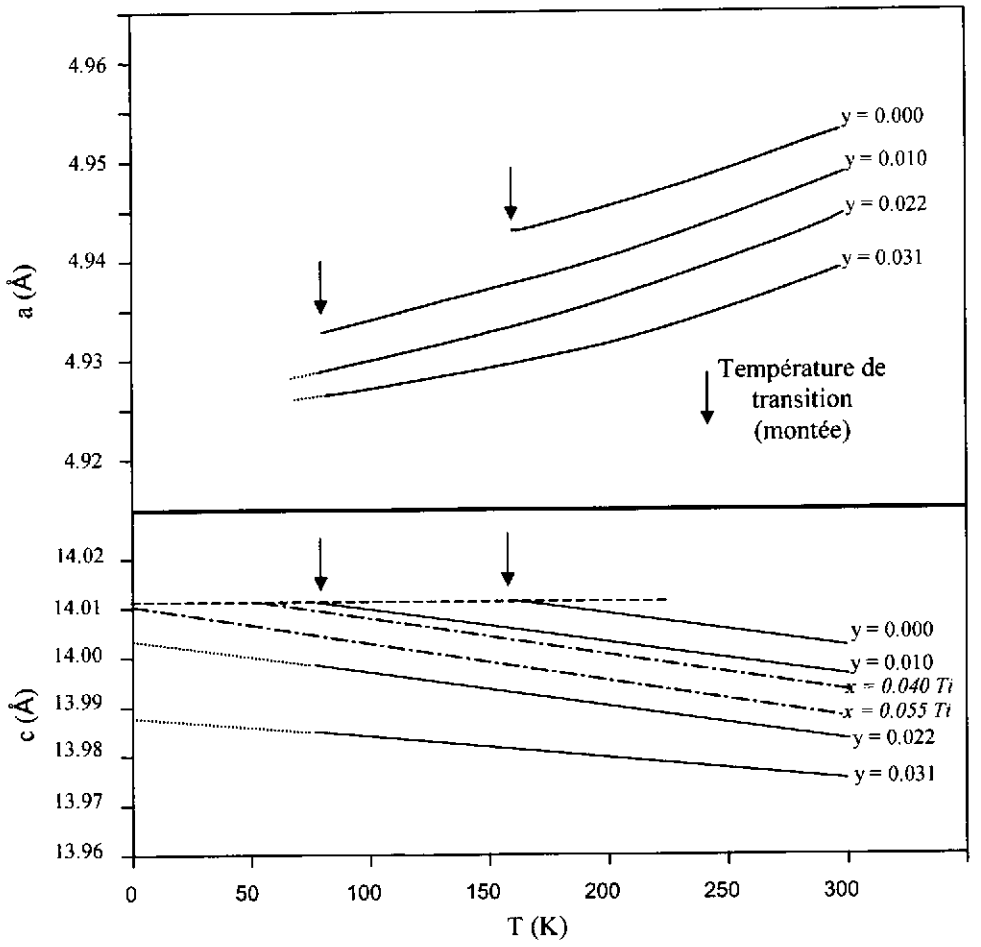


Figure I.21 : *Évolution thermique des paramètres de maille de $V_{2-y}O_3$ et $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ entre 77 K et la température ambiante (d'après [25]).*

Nous venons de voir que l'addition de Ti^{3+} permet de supprimer la TMI et favorise la phase M. Au contraire, l'ajout de 20 % en mole de TiO_2 à V_2O_3 laisse toujours paraître une TMI proche de celle du composé non dopé. L'incorporation de Ti^{4+} dans le sesquioxyde de vanadium laisse donc toujours apparaître la phase I. L'addition de TiO_2 à V_2O_3 est également limitée puisqu'une phase isostructurale de V_3O_5 a été rapportée pour des échantillons dopés par plus de 20 % en TiO_2 en supplément de la forme type-corindon [9].

II.1.b. Propriétés de transport

Le dopage au Ti^{3+} et l'écart à la stœchiométrie dans les échantillons de V_2O_3 provoquent donc une forte diminution de $T_{M/I}$. Comme dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ tel que $x > 0.055$, $V_{2-y}O_3$ ne présente plus de transition pour $y \geq 0.019$.

L'énergie d'activation E_a de la résistivité ρ dans la phase I diminue lorsque x et y augmentent. Malgré tout, la variation de ρ à la discontinuité devient plus grande pour des spécimens plus pauvres en vanadium alors qu'elle diminue avec $T_{M/I}$ pour des échantillons dopés au titane (figure I.22). L'amplitude de ce saut est de 11 ordres de grandeur pour

y ~ 0.016. La présence de titane ou de lacunes cationiques dans V_2O_3 introduit des centres accepteurs dont la concentration influe sur la conductivité et l'énergie d'activation. Une augmentation de la quantité de centres accepteurs provoque le mouvement progressif du niveau de Fermi vers la bande de valence et une diminution de E_a. Toutefois, la différence de variation de la TMI entre les composés $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ et $V_{2-y}O_3$ s'explique par la valeur plus ou moins grande de $E_a/k.T_N$ (T_N = température de Néel). Dans le premier cas, la hauteur de la discontinuité dépend uniquement de ce rapport $E_a/k.T_N$ qui varie avec T_N. Dans l'autre cas, une variation de $E_a/k.T_N$ est contrecarrée par la concentration des centres diffusants qui est supposée dominer [44].

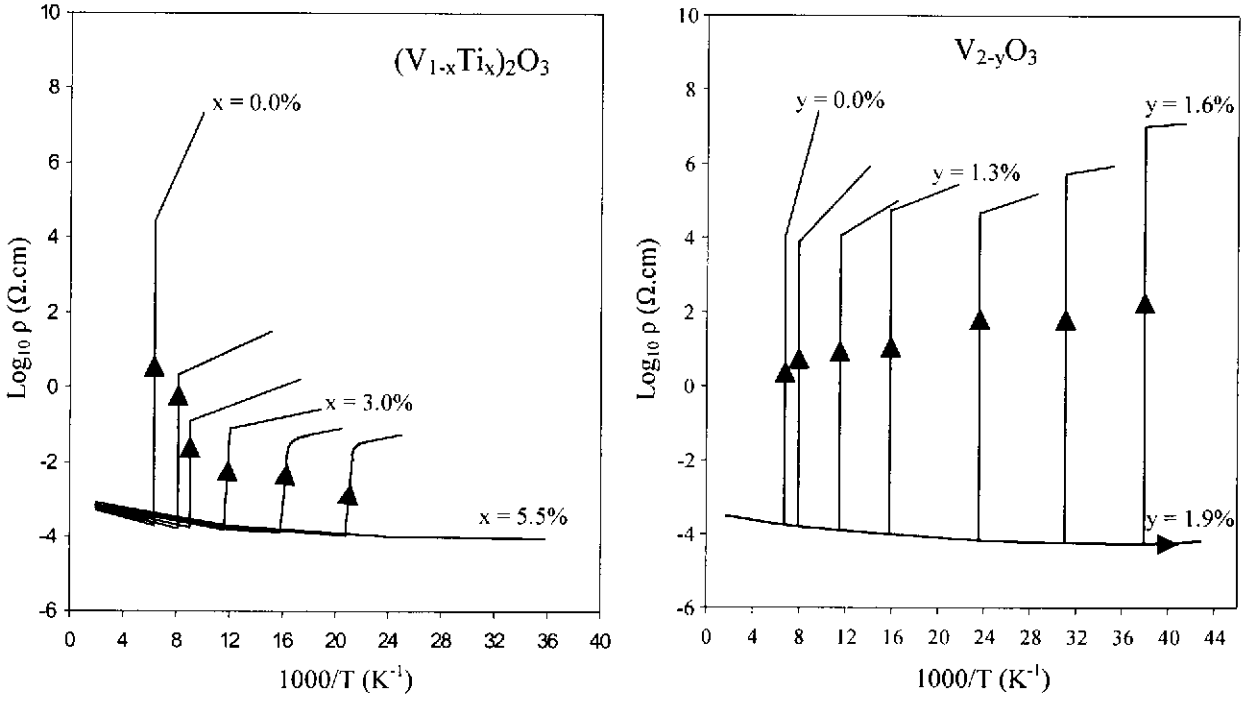


Figure I.22 : *Variations thermiques de la résistivité électrique de $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ pour différents taux de dopage au titane (à gauche) et de celle de $V_{2-y}O_3$ pour diverses valeurs de y (à droite) [44].*

La résistivité de la phase M de $V_{2-y}O_3$ ne montre pas de dépendance en T^2 contrairement à la phase M du composé non dopé stabilisée sous haute pression. A noter que les résistivités des échantillons pour lesquels $y \geq 0.019$ ont un minimum à la température de Néel.

II.1.c. Propriétés magnétiques

Les figures I.23 et I.24 montrent les évolutions thermiques de la susceptibilité magnétique molaire χ_M respectivement dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$, pour plusieurs dopages au titane, et dans $V_{2-y}O_3$, pour différentes valeurs de y [25].

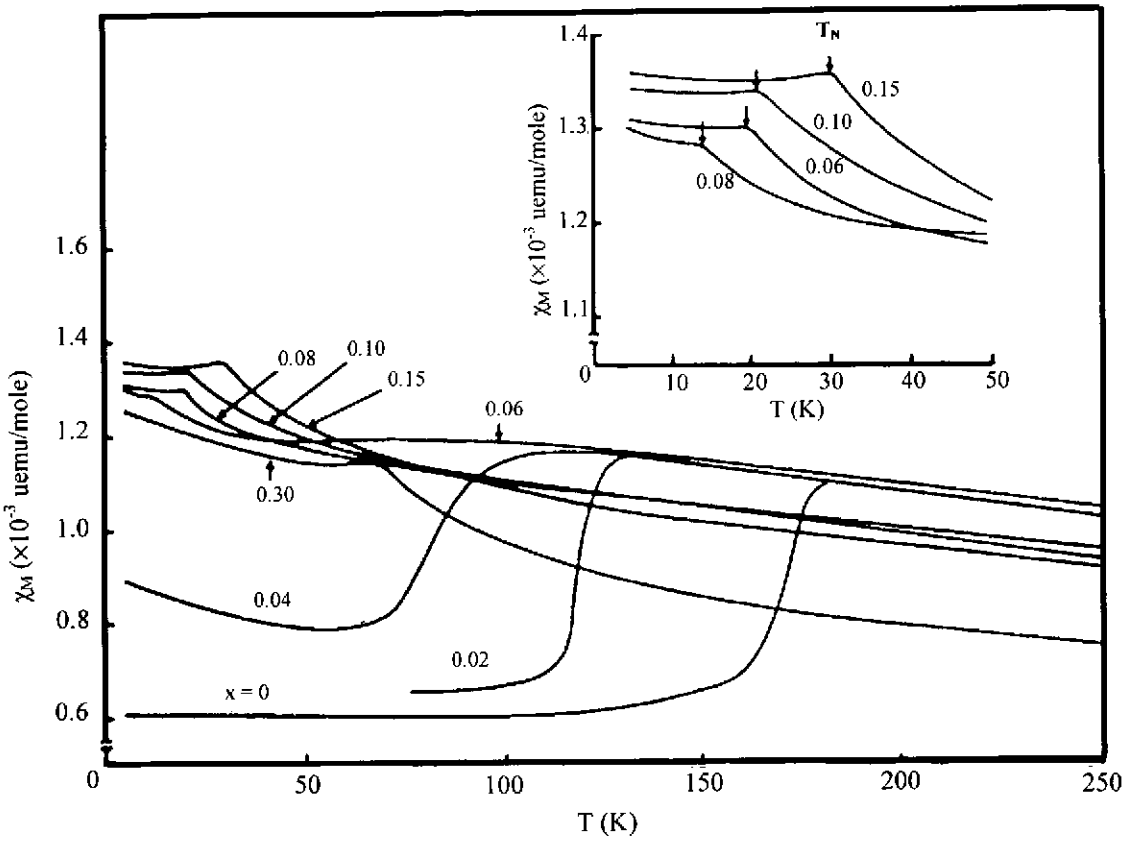


Figure I.23 : *χ_M en fonction de la température dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ avec $0 \leq x \leq 0.30$ [25].*

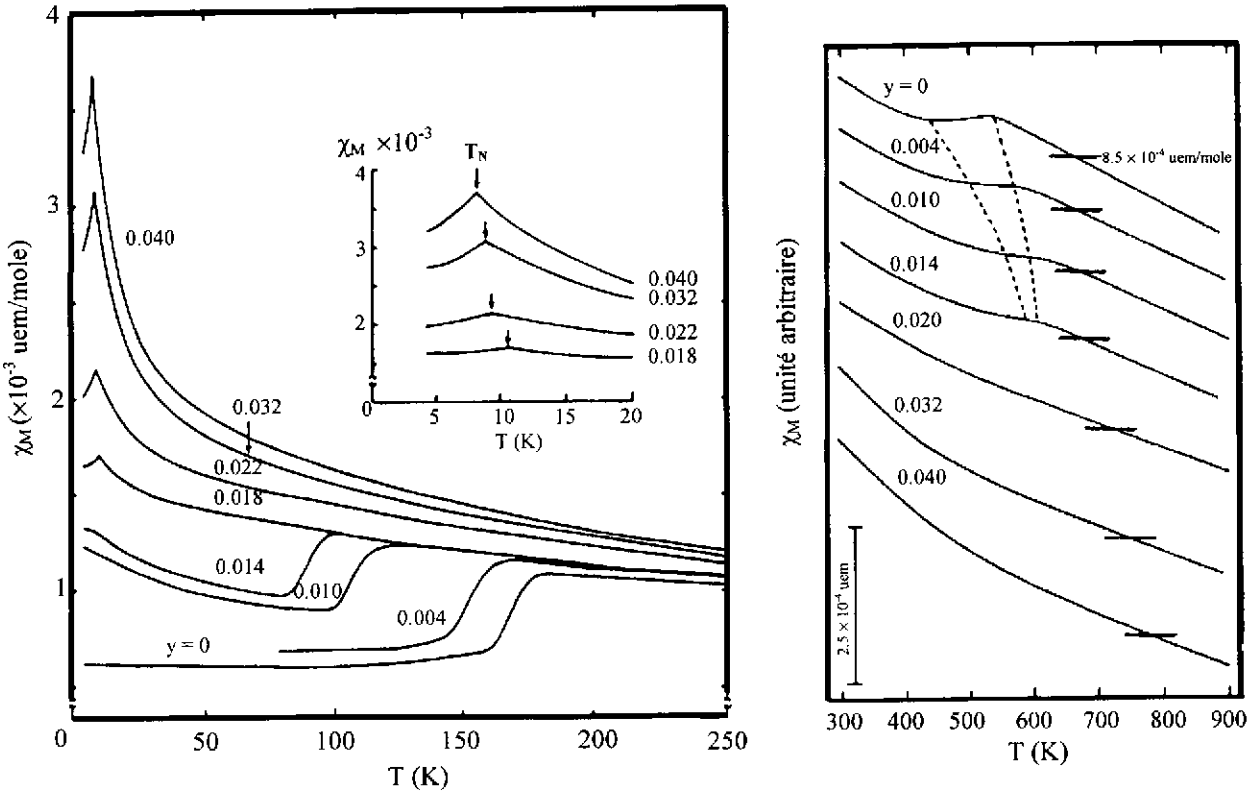


Figure I.24 : *χ_M en fonction de la température dans $V_{2-y}O_3$ avec $0 \leq y \leq 0.04$ [25].*

Là encore, pour des valeurs de x supérieures à 0.055 dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ et des valeurs de y plus grandes que 0.018 dans $V_{2-y}O_3$, les courbes de susceptibilité magnétique ne montrent plus de transition.

Des études portant sur le composé non-stœchiométrique [45, 46] ont confirmé que $V_{2-y}O_3$ exhibe une transition M/M'' vers 10 K lorsque $0.018 \leq y \leq 0.04$, où M'' est une phase métallique, antiferromagnétique qui garde la même symétrie que la phase M. La température à laquelle χ montre une anomalie diminue légèrement quand y croit ($T_{Néel}$ = 11 K pour y = 0.018 et 8 K pour y = 0.04). Le minimum de résistivité à la température de Néel varie légèrement quand on applique un champ magnétique extérieur (variation de T_N de −1 K pour un champ de 12 Tesla) [47]. Cette phase M'' montre un comportement métamagnétique anisotrope au-dessous de T_N avec une onde de densité de spin orientée le long de l'axe c (figure I.25). Le vecteur de l'onde de densité de spin vaut q = 1.70 c* (c* est le vecteur réciproque de la maille hexagonale de V_2O_3). La valeur du moment ordonné est seulement μ = 0.14 μ_B comparé aux 1.20 μ_B dans la phase I [48]. Cette mise en ordre magnétique a également été observée dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$ métallique au-dessous de 10 K [49, 50] mais aucune étude approfondie sur le sujet ne semble avoir été encore réalisée.

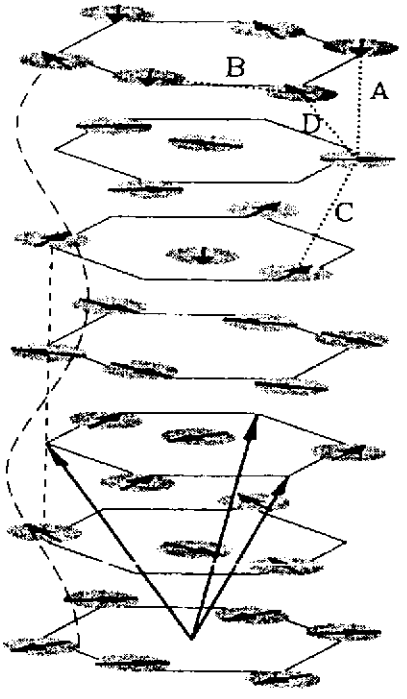


Figure I.25 : *Structure magnétique incommensurable dans la phase M'' de $V_{2-y}O_3$ [51]. A, B et C, D indiquent respectivement les chemins d'échange direct et de super-échange.*

La plupart des observations qui précèdent suggèrent que les transitions cristallographique, magnétique et électrique sont simultanées. Pourtant, cela ne semble pas être le cas de $V_{2-y}O_3$. L'expérience la plus probante contre l'existence d'un lien direct entre la TMI et l'ordre magnétique à longue distance fut rapportée pour y = 0.01, où les deux effets se

manifestent à des températures différentes [52]. Dans cet échantillon, la TMI a lieu à environ 50 K. Pourtant, un ordre magnétique à longue distance existe sur près de 40 K au-dessus de la température de transition, alors que le moment magnétique ordonné dans la phase M, équivalent à 0.9 μ_B, est plus petit que la valeur de 1.2 μ_B de la phase I. Il semble peu probable que l'inhomogénéité des échantillons puissent être la cause de ce type de comportement car la dépendance de l'aimantation avec la température est nettement distincte en chauffant et en refroidissant le matériau, au-delà du simple effet d'un large hystérésis. Ce résultat n'a pas été très commenté dans la littérature scientifique mais pourrait jouer un rôle significatif dans l'éclaircissement des mécanismes de transition.

II.2. V_2O_3 dopé au chrome

Les matériaux de formulation $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ font l'objet de plusieurs transitions suivant le taux de dopage (figure I.18) :

- Pour $0 < x < 0.018$, la TMI prend place dans la zone thermique comprise entre 160 et 180 K. $T_{M/I}$ augmente avec x.

- Pour $0.005 < x < 0.018$ et $180 < T < 400$ K, une nouvelle transition de la phase M en une autre phase paramagnétique isolante, de symétrie rhomboédrique, notée I', apparaît [15].

- Pour $0.018 < x < 0.10$, une transition I↔I' existe aux alentours de 180 K. La phase M est absente dans ces compositions.

- Au-dessus de 400 K, la phase M' est accessible.

II.2.a. Cristallographie et propriétés structurales

Même si, dans V_2O_3, les effets des dopages par le chrome et le titane sur la TMI sont opposés, nous savons qu'ils contribuent tous deux à la diminution du rapport *c/a*.

D'un point de vue structural, les phases M, I' et M' possèdent la symétrie rhomboédrique et la phase I est toujours monoclinique.

Dans les échantillons de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour lesquels la TMI a lieu ($0 < x < 0.018$), les variations thermiques du rapport *c/a* et du volume de la phase M sont identiques à celles observées dans V_2O_3 non dopé. Sur la figure I.26 est représentée l'évolution de la maille de la phase M en fonction de la quantité de chrome introduit.

Lors de la TI'I, il y a compression de l'axe *a* et expansion de l'axe *c* (figure I.26 entraits pleins, avec x = 4%).

Les variations des distances entre atomes plus proches voisins en fonction de x sont représentées sur la figure I.27 [43]. Comme pour le dopage au titane, on remarque là-encore que les distances [C-C] augmentent avec x. Les angles inter-atomiques <C-O-C> et <O-C-O> dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ sont présentés dans le tableau I.9 pour plusieurs quantités de chrome.

Lorsque x > 0.018 dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, il n'y a donc plus de TMI mais une TI'I lors du refroidissement de la température ambiante vers les basses températures. Le craquement qui intervient alors au sein de l'échantillon est beaucoup moins important qu'au cours de la TMI car le volume de la phase I' est presque identique à celui de la phase I ([17] et figure I.26). Dans ces échantillons, les coefficients d'expansion thermique dans la phase I' sont bien plus faibles et plus isotropes que ceux de la phase M (figure I.26).

Les distances [C1-C2] dans les phases M'et I' sont plus proches de celles observées dans la phase I bien que M' et I' soient de même symétrie que M (tableau I.10).

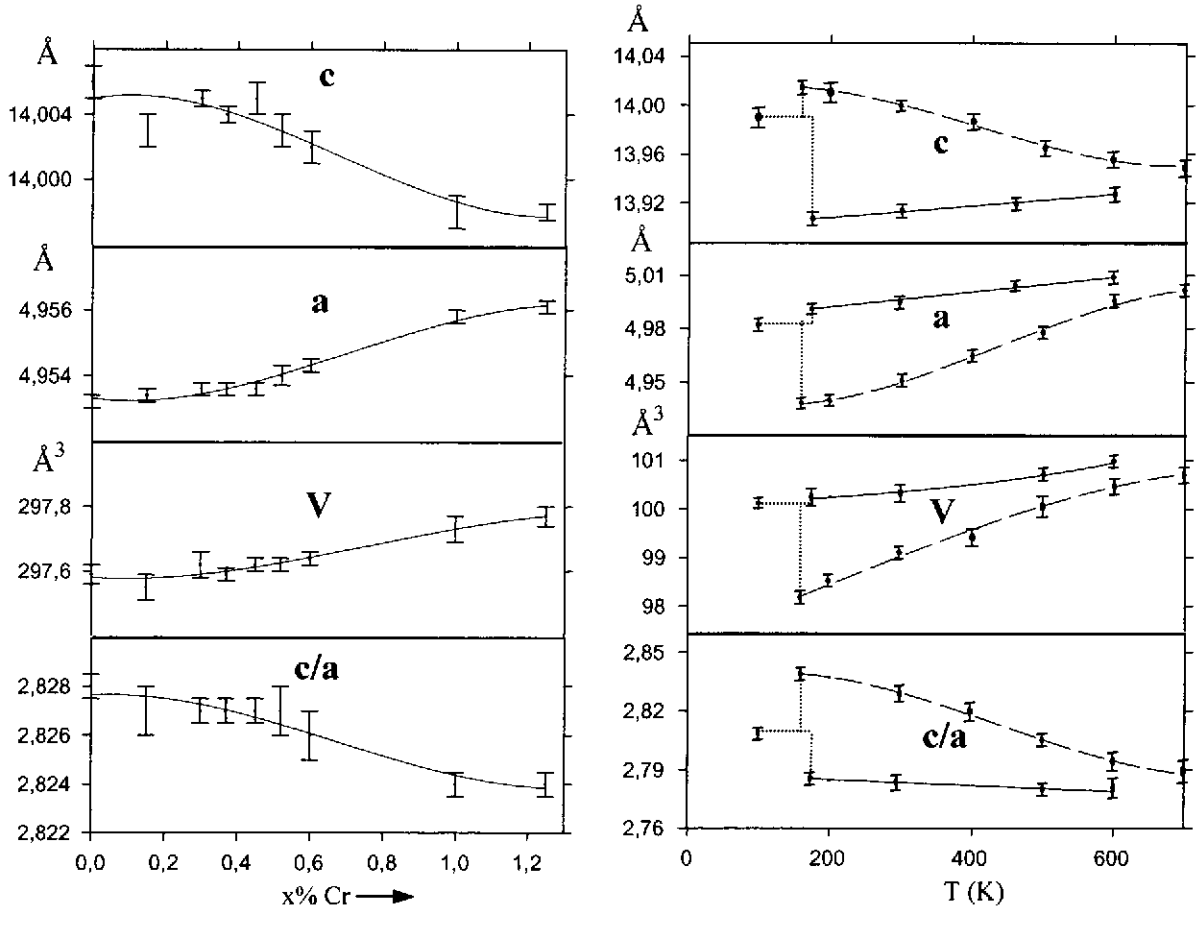


Figure I.26 : *Variations de maille de la phase M d'un monocristal de V_2O_3 dopé au chrome à la température ambiante (à gauche) [43]. Évolutions thermiques des paramètres de maille de la forme haute température de monocristaux de V_2O_3 (à droite en tirets) et V_2O_3 dopé à 4% en chrome (à droite en traits pleins). Les pseudo-axes a et c sont également représentés dans la phase I (à droite en pointillés) [15, 19].*

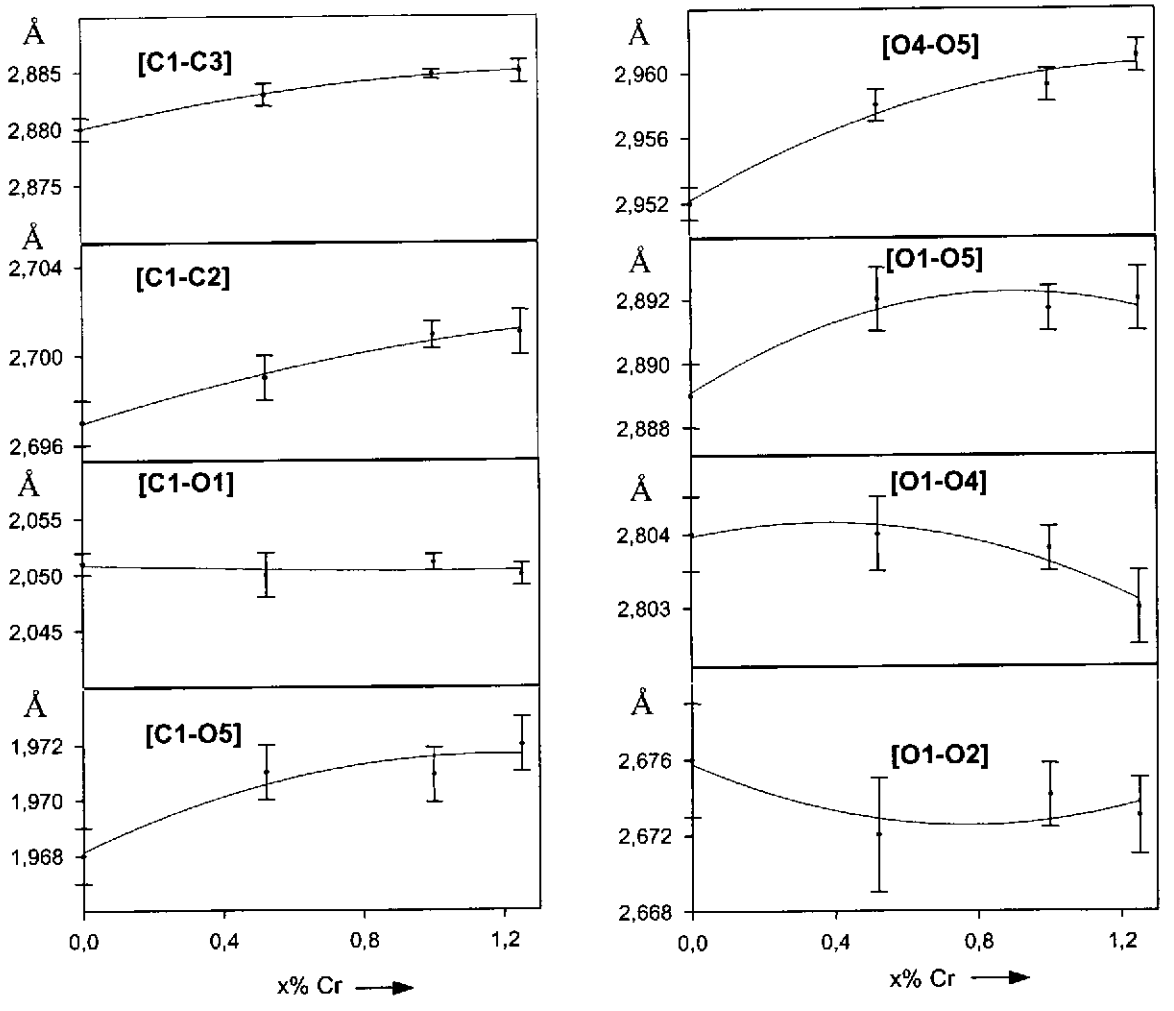


Figure I.27 : *Evolutions des distances inter-atomiques dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction du taux de dopage au chrome dans la phase M à la température ambiante [43].*

Tableau I.9 : *Variations des angles dans un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ en fonction du taux de dopage en chrome dans la phase M à la température ambiante [43].*

Angles (°)	V_2O_3	0.52% Cr	1.00% Cr	1.25% Cr
<O1-C1-O2>	81.45(7)	81.37(8)	81.36(2)	81.34(4)
<O1-C1-O4>	88.46(2)	88.40(2)	88.37(1)	88.35(1)
<O1-C1-O5>	91.90(5)	91.95(6)	91.92(1)	91.92(3)
<O1-C1-O6>	168.62(8)	168.50(9)	168.44(2)	168.41(5)
<O4-C1-O5>	97.17(3)	97.24(4)	97.31(1)	97.33(2)
<C1-O1-C2>	82.23(9)	82.34(11)	82.35(3)	82.38(5)
<C1-O1-C3>	91.54(3)	91.60(2)	91.63(1)	91.65(1)
<C1-O6-C2>	123.64*	123.45*	123.42*	123.36*
<C2-O1-C3>	133.21(5)	133.26(5)	133.23(1)	133.24(3)

* calculé d'après [43]

Tableau I.10 : *Distances et angles inter-atomiques dans un monocristal de V_2O_3 à $T_{M/I}$ dans les formes rhomboédrique M et monoclinique I ainsi que celles d'un monocristal de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec x = 3.8% à la température ambiante et à $T_{I'/I}$ (dans la phase I') [17, 53].*

Distances (Å) et angles (°)	V_2O_3 à $T_{M/I}$ (M)	V_2O_3 à $T_{M/I}$ (I)	$(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ à 300 K (I')	$(V_{0.962}Cr_{0.038})_2O_3$ à $T_{I'/I}$ (I')
[C1-C2]	2.700(1)	2.745(2)	2.746(1)	2.741(1)
[C1-C3]	2.872(1)	2.987(4)	2.918(1)	2.917(1)
[C1-O1]	2.046(1)	2.028(9)	2.062(1)	2.061(1)
[C1-O5]	1.967(1)	1.99(1)	1.975(1)	1.976(1)
[O1-O2]	2.664(2)	2.67(3)	2.664(2)	2.661(2)
[O1-O4]	2.803(1)	2.84(1)	2.791(1)	2.792(1)
[O1-O5]	2.890(1)	2.83(1)	2.895(1)	2.897(1)
[O4-O5]	2.947(1)	2.99(3)	3.004(1)	3.004(1)
<O1-C1-O2>	81.24*	80.45*	80.49(3)	80.42(4)
<O1-C1-O4>	88.59*	88.53*	87.46(1)	87.51(1)
<O1-C1-O5>	92.11*	94.13*	91.63(2)	91.71(3)
<O1-C1-O6>	168.56*	164.43*	166.51(4)	166.50(5)
<O4-C1-O5>	97.03*	98.53*	98.98(2)	98.93(2)
<C1-O1-C2>	82.57*	83.19*	83.52(4)	83.60(5)
<C1-O1-C3>	91.38*	94.57*	92.54(1)	92.49(1)
<C1-O6-C2>	123.66*	122.05*	121.74(6)	//
<C2-O1-C3>	133.26*	131.29*	133.03(2)	133.05(2)

* calculé d'après [17] et [53] // non déterminée

En 1978, l'effet de la substitution de ^{16}O par ^{18}O a été étudié par E.I. Terukov *et al.*[54]. La concentration de ^{18}O dans les oxydes est déterminée par spectroscopie Infra-Rouge. Dans les composés dopés à 1% en chrome et non dopé, par exemple, les transitions sont modifiées. La substitution de 11% atomique de ^{16}O par ^{18}O entraîne une augmentation de $T_{M/I}$ de V_2O_3 de 2.3 K à partir de 157 K. Dans l'échantillon dopé à 1% en chrome, 19% atomique en ^{18}O permet d'accroître $T_{M/I}$ d'environ 3 K et de diminuer $T_{M/I'}$ de presque 9 K [55]. Ces résultats ont été qualitativement expliqués par l'apparition de couplages électron-phonon qui modifient les interactions électroniques présentes à la TMI.

II.2.b. Propriétés de transport

Pour $x < 0.018$, les échantillons exhibent toujours une TMI dont la température augmente avec la quantité de dopant. Les courbes de résistivité de matériaux dopés au chrome sont représentées sur la figure I.28 où l'on note que la résistivité de la phase M augmente avec

le taux de dopage jusqu'à x = 3%. Par contre, elle diminue pour des échantillons qui n'exhibent pas de TMI [10].

Le coefficient de Seebeck augmente également avec x, mais en proportions moins importantes que la résistivité. Par exemple, à 300 K, le coefficient de Seebeck vaut 12 μV/°C pour x = 0.000 et 0.006, environ 170 μV/°C pour x = 0.010, 310 μV/°C pour x = 0.015 et 430 μV/°C pour x = 0.030 [10]. À x constant, le coefficient de Seebeck varie à l'inverse de la température. Des discontinuités de plus en plus grandes sont observées à la TMI dans les courbes du coefficient de Seebeck en fonction de la température lorsque le taux de dopage en chrome augmente, pour finalement disparaître lorsque x > 0.025 [10].

Dans la phase M de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, des études cristallographiques plus précises [56] indiquent une coexistence des phases M et I' sur une large gamme de température (environ 50-70 K), en dépit de la discontinuité abrupte de la résistivité au moment de la TMI'. Ceci explique l'augmentation de la résistivité de la phase M lorsque le taux de dopage en chrome augmente, de la même manière qu'une faible fraction de la phase M peut réduire la résistivité de manière importante.

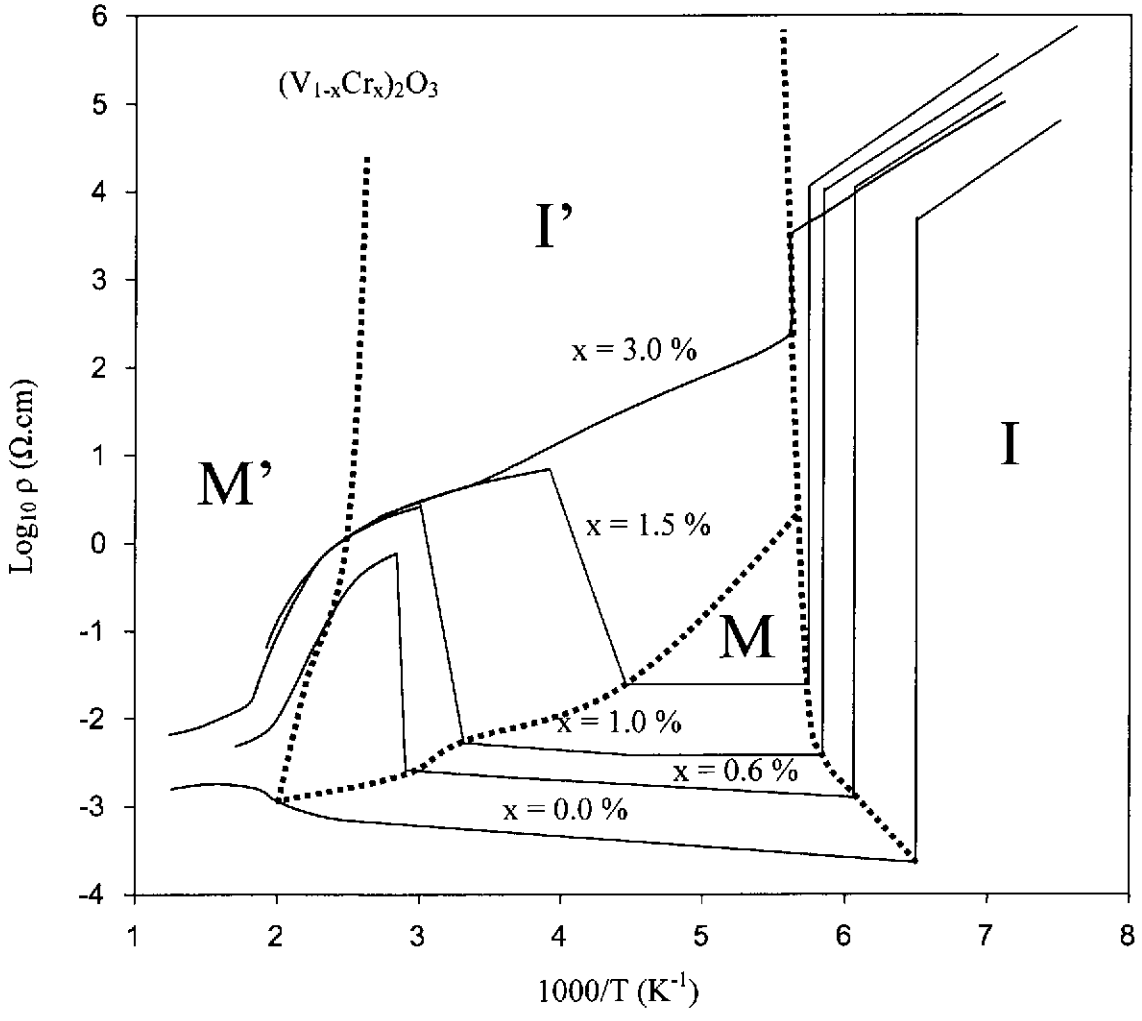


Figure I.28 : *Variations thermiques de la résistivité électrique de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ pour différents taux de dopage au chrome [10].*

Lorsque $x \geq 0.018$ dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$, si la température croit au-delà de 180 K, la résistivité de la phase I' baisse graduellement jusqu'à atteindre progressivement la résistivité du composé non dopé au-delà de 800 K. Dans ce domaine de température, la phase I' laisse place progressivement à la seconde phase métallique M'.

A très haute température, la TMI' se termine en un point critique de coordonnées (x = 0.005 %; T = 400 K) qui dépend de la pression.

II.2.c. Propriétés magnétiques

Pour les matériaux $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ qui subissent la TMI, χ montre un maximum à une température qui est identifiée, par extrapolation, comme étant la température de Néel (figure I.29). En général, l'ordre magnétique disparaît avant que cette température soit atteinte. Lorsqu'on augmente la quantité de chrome, la température de Curie-Weiss change énormément passant de θ = - 600 K pour x= 0 à θ = - 350 K pour x = 0.02 [26]. Pour de plus larges valeurs de x allant jusqu'à 0.20, θ ne change pas davantage. La température de la transition magnétique augmente avec une addition de chrome allant jusqu'à 3% et diminue très faiblement pour des quantités supérieures de dopants, parallèlement à la variation de la résistivité.

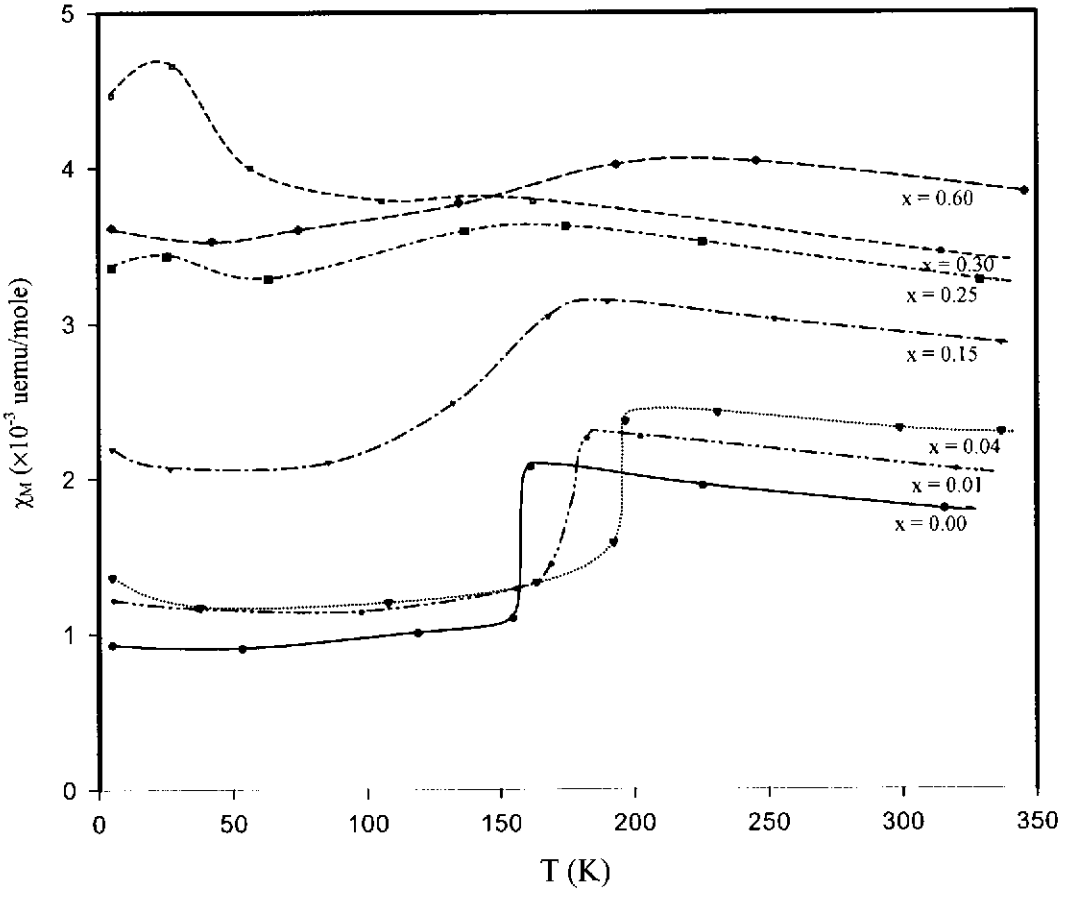


Figure I.29 : *χ_M en fonction de la température dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ avec $0 \leq x \leq 0.60$ [26].*

Comme dans V_2O_3, les ions V^{3+} contenus dans la phase I s'ordonnent antiferromagnétiquement à longue distance. Des mesures par RMN [57, 58, 59] de composés dopés au chrome ont permis de vérifier la coexistence de deux phases lors de la TMI ou de la TMI'.

Dans les échantillons pour lesquels la transition vers la phase I se fait directement à partir de la phase I', l'aimantation s'établit plus graduellement. L'hystérésis à la transition est beaucoup plus petit. Contrairement à son homologue isolante, la phase I', stable à la température ambiante lorsque le taux de dopage en chrome est supérieur à 1.5%, n'affiche pas d'ordre magnétique.

Une étude haute résolution aux rayons gamma [60, 61] réalisée sur un domaine magnétique unique d'un échantillon de V_2O_3 dopé à 3% en chrome, montre qu'il existe des changements de domaines cristallographiques avant la transition magnétique. Ceci indiquerait, là-encore, que les transitions magnétique, structurale et électrique ne sont peut-être pas simultanées.

II.3. Autres types de dopage de V_2O_3

De multiples tentatives de substitutions cationiques et/ou anioniques ont été réalisées avec succès sur V_2O_3, qui permettent de stabiliser soit la forme métallique soit la forme isolante. Dans cette partie, nous donnerons une liste non exhaustive des principales propriétés induites par les dopants (autres que le titane et le chrome) ou par la pression sur ce type de matériau.

II.3.a. Stabilisation de la phase M

Le magnésium : Les résultats obtenus à l'issue d'expériences menées sur V_2O_3 par l'addition de Mg^{2+} n'ont pas été très concluants. Toutefois, ces échantillons préparés à 1000°C montrent une diminution de $T_{M/I}$ et des coefficients d'expansion thermique qui suggèrent une tendance à stabiliser la phase M [9]. En augmentant les pourcentages de MgO, une faible quantité d'une phase spinelle (probablement MgV_2O_4) apparaît, indiquant une limite de solubilité du magnésium dans V_2O_3 à ces températures réactionnelles. Des échantillons contenant 6-10% en mole de MgO préparés à plus hautes températures présentent moins de la seconde phase spinelle. Dans ces conditions, une quantité plus importante de magnésium doit être soluble dans V_2O_3 et l'échantillon résultant doit afficher plus de lacunes anioniques.

Le fluor : Les oxyfluorures d'éléments de transition 3d ont été largement étudiés ces quarante dernières années. Dans V_2O_3, la substitution de l'oxygène par le fluor tend à supprimer la phase basse température. Cette substitution stabilise donc la phase M, même si le nombre d'électrons d augmente comme pour le dopage au chrome. Le changement des paramètres de maille est du même type que celui observé dans $(V_{1-x}Ti_x)_2O_3$.

La réaction de synthèse de $V_2O_{3-x}F_x$ est la suivante [42] :

$$(3-x)\ V_2O_3 + x\ V + x\ VF_3 \leftrightarrow 3\ V_2O_{3-x}F_x\ (0 \leq x < 0.3)$$

Les produits formés ont encore la structure type corindon. L'axe *a* dans le mode de représentation hexagonal augmente jusqu'à x = 0.3 ; au-delà il n'est plus dépendant de x (figure I.30). Ce changement de pente correspond à l'apparition d'une seconde phase ; cela suppose que la limite de la substitution du fluor dans V_2O_3 est d'environ x = 0.3. L'axe *c* est peu dépendant de la concentration en fluor et le rapport *c/a* diminue lorsque x croit. Le volume de la maille augmente avec la quantité de fluor. Sur la figure I.30, est également représenté le diagramme de phase de $V_2O_{3-x}F_x$ dans lequel on remarquera la présence d'une phase paramagnétique et de même symétrie que la phase M, notée I''. En 1978, lorsque ces matériaux ont été étudiés pour la première fois, la phase I'' a été supposée isolante du fait des légères variations dans les courbes de la résistivité et de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, mais il est fort probable que cette phase I'' ne soit en fait que la phase M'.

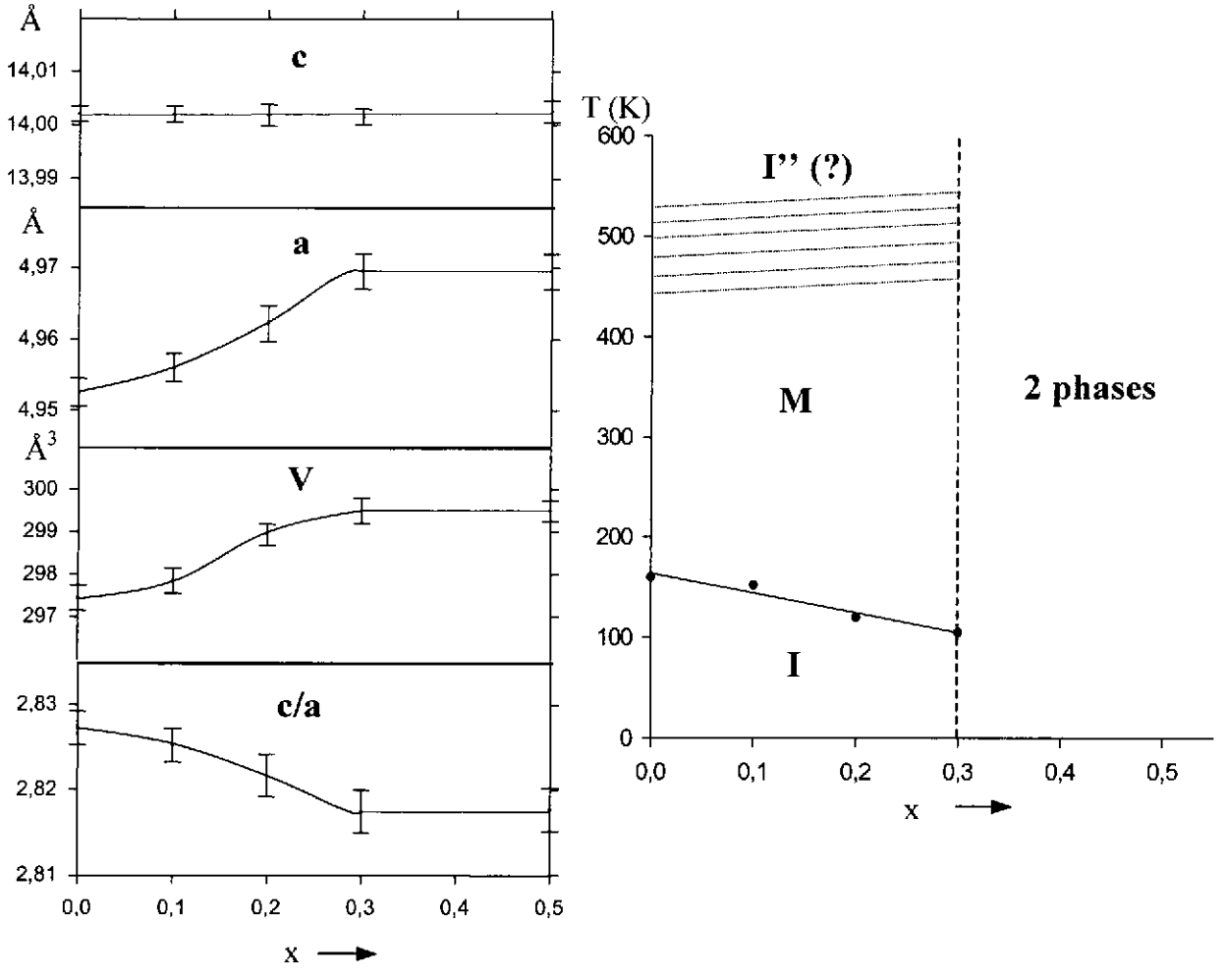


Figure I.30 : *Variations des paramètres de maille de la phase M de $V_2O_{3-x}F_x$ en fonction de x (à gauche) et diagramme de phase de $V_2O_{3-x}F_x$ (à droite) [42].*

La température de transition de la susceptibilité magnétique de ces composés diminue lorsque la concentration en fluor augmente jusqu'à x = 0.3 (figure I.31).

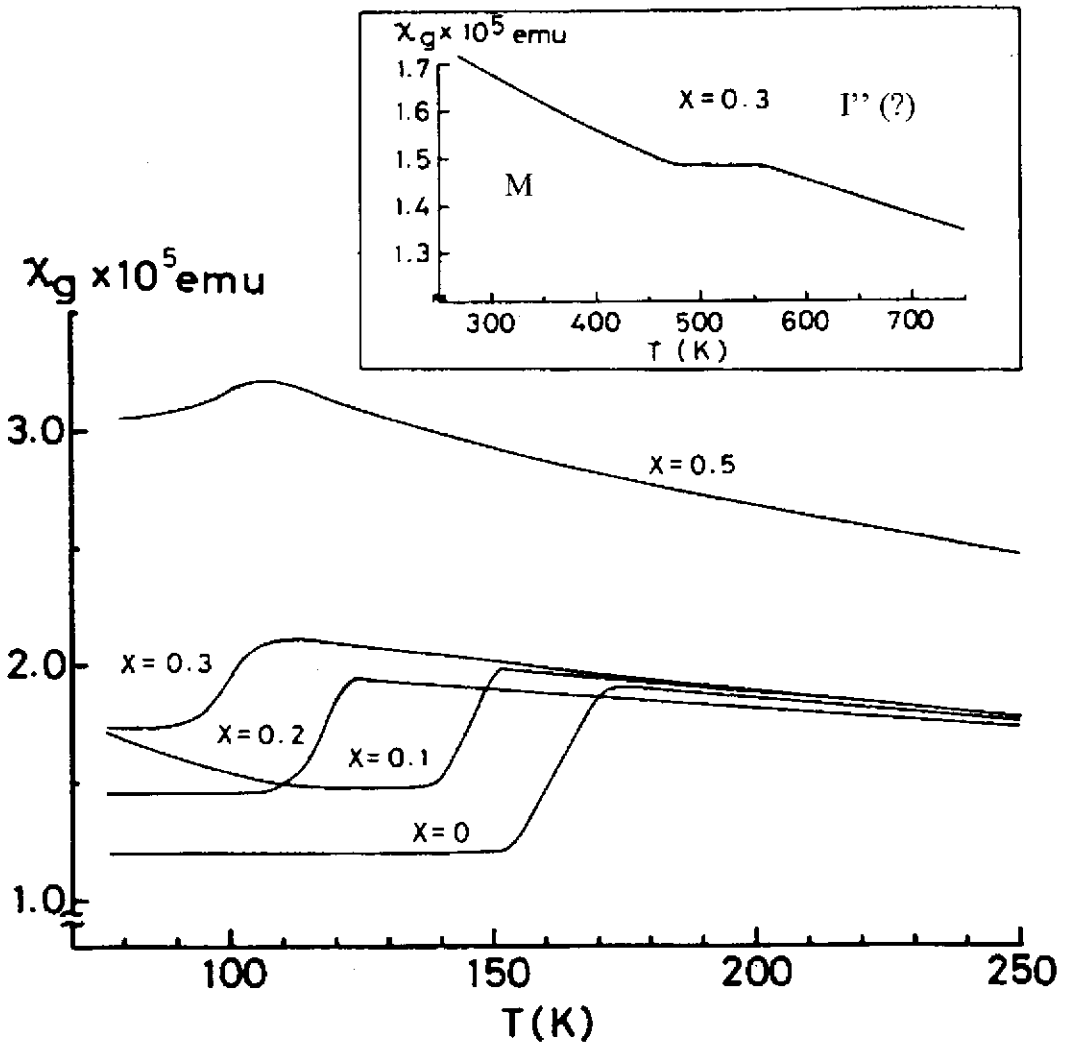


Figure I.31 : *Susceptibilité magnétique de $V_2O_{3-x}F_x$ en fonction de la température [42].*

La pression : L'application d'une pression sur un échantillon monocristallin de V_2O_3 entraîne une diminution de $T_{M/I}$ [62, 63, 64]. Pour une pression supérieure à 26 kbars, la TMI est totalement supprimée et le matériau est métallique sur toute la gamme de température [65] (voir figure I.32).

Comme le montre la figure I.33 [14], les paramètres de maille diminuent, donc le volume diminue, alors que le rapport *c/a* augmente lorsque la pression croît.

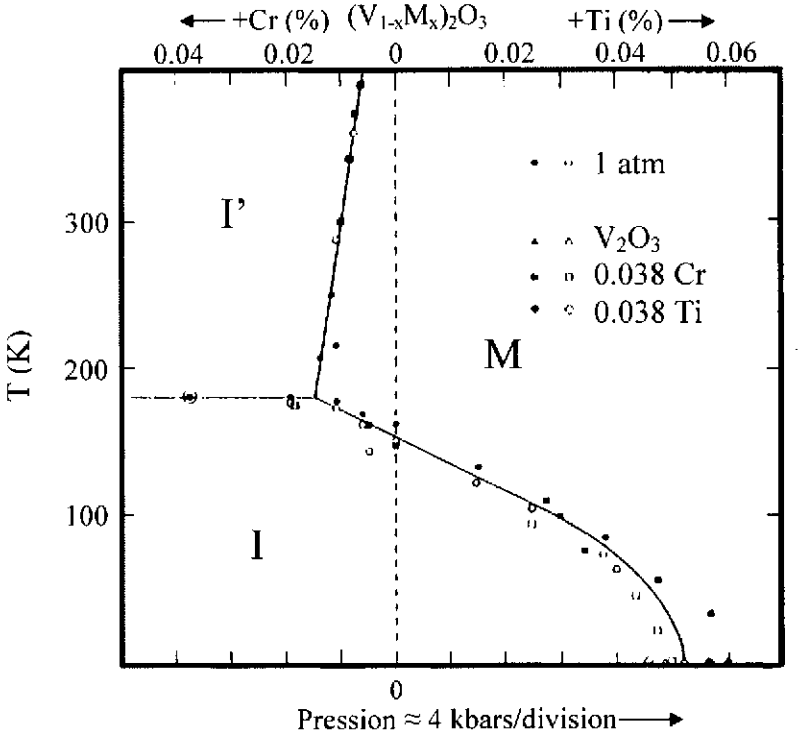


Figure I.32 : *Diagramme de phase de V_2O_3 en fonction du taux de dopage au titane, au chrome et de la pression. Les symboles pleins et vides correspondent à la montée et la descente en pression et en température, respectivement [65].*

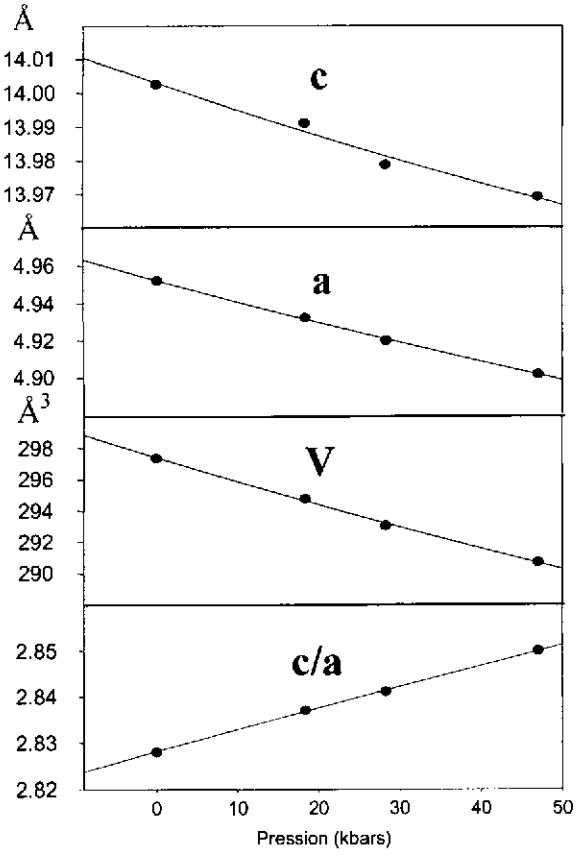


Figure I.33 : *Variations de maille de V_2O_3 en fonction de la pression [14].*

II.3.b. Stabilisation de la phase I

Le zirconium : Comme pour Ti^{4+}, l'apport de Zr^{4+} stabilise la phase I et les températures $T_{M/I}$ des composés de formulation $(V_{1-x}T_x)_2O_3$ ($T = Ti^{4+}$ ou Zr^{4+}) sont très proches [9].

Comme pour Cr^{3+}, on observe une TMI' dans V_2O_3 dopé au zirconium lorsque x augmente. La figure I.34 montre les évolutions des paramètres de maille hexagonaux en fonction de x.

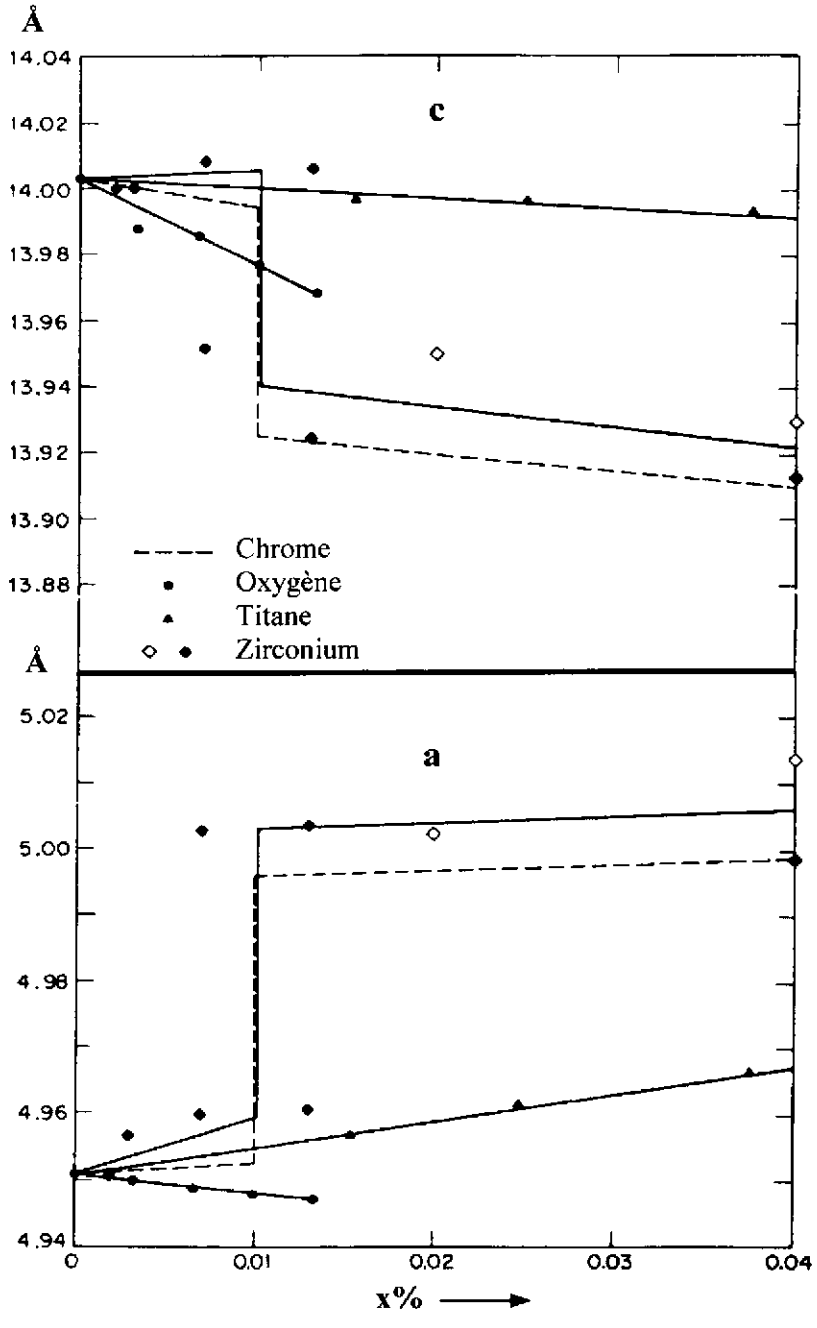


Figure I.34 : *Variations des paramètres de maille hexagonaux de $(V_{1-x}T_x)_2O_3$ ($T = Ti^{4+}$ ou Zr^{4+}). Les variations des composés dopés au chrome (tirets) et oxydés sont également rappelées [9].*

La résistivité et l'énergie d'activation de la phase I à la TMI sont franchement réduites en comparaison de celles de la même phase du composé non dopé (figure I.35). Sur la figure I.36, l'évolution thermique de la susceptibilité magnétique molaire d'un échantillon de V_2O_3 dopé par 0.3% de zirconium et non-stœchiométrique est comparée à celles de V_2O_3 et V_2O_3 dopé au titane.

Dans les échantillons dopés au zirconium, la valeur de la pression dite « critique » (pression au-delà de laquelle, pour un composé donné, il n'y a plus de TMI) est proche de celle d'un échantillon de V_2O_3 , c'est à dire environ 26 kbars.

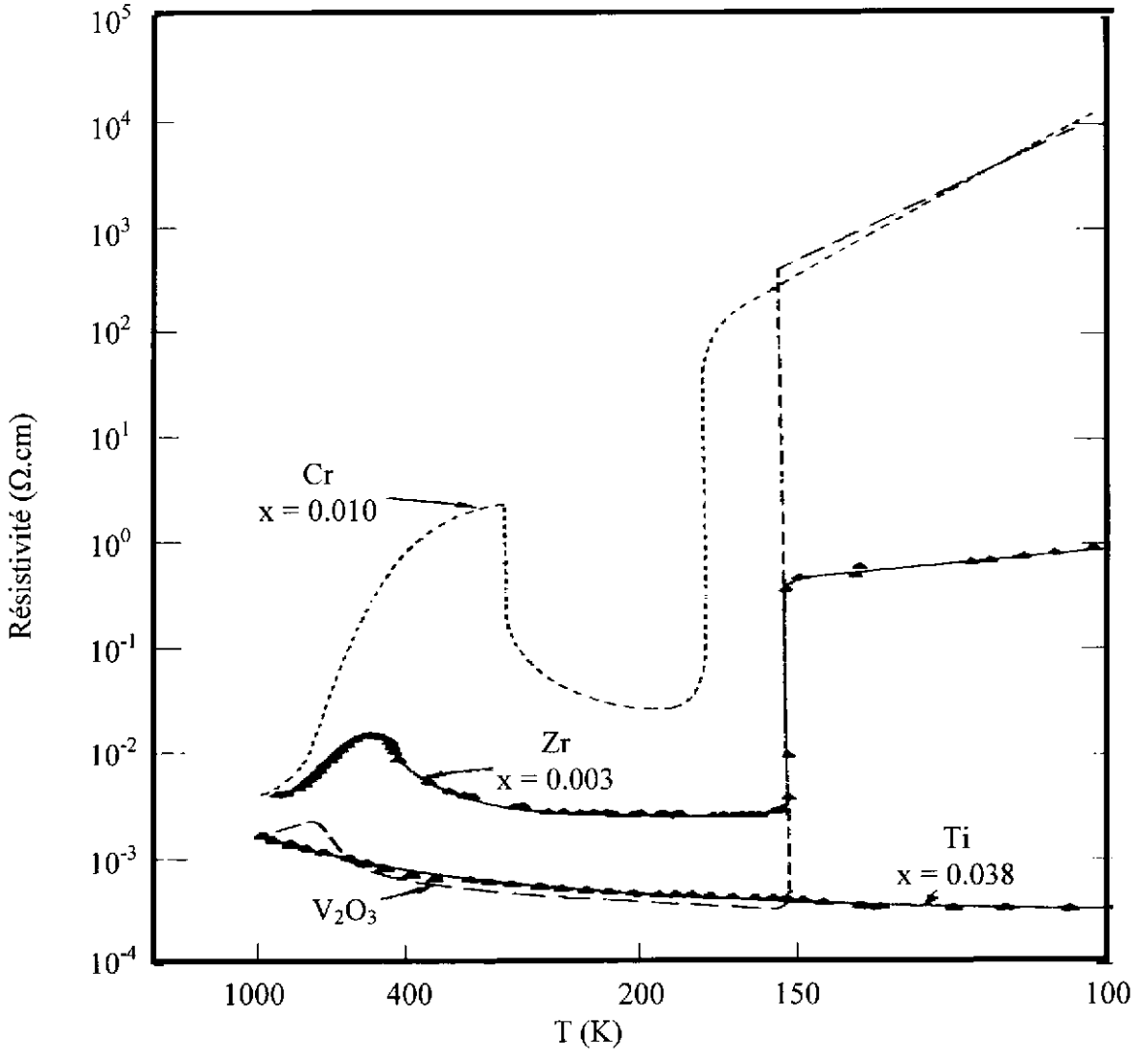


Figure I.35 : *Variations thermiques des résistivités de composés non dopé et dopés au zirconium, au titane et au chrome [9].*

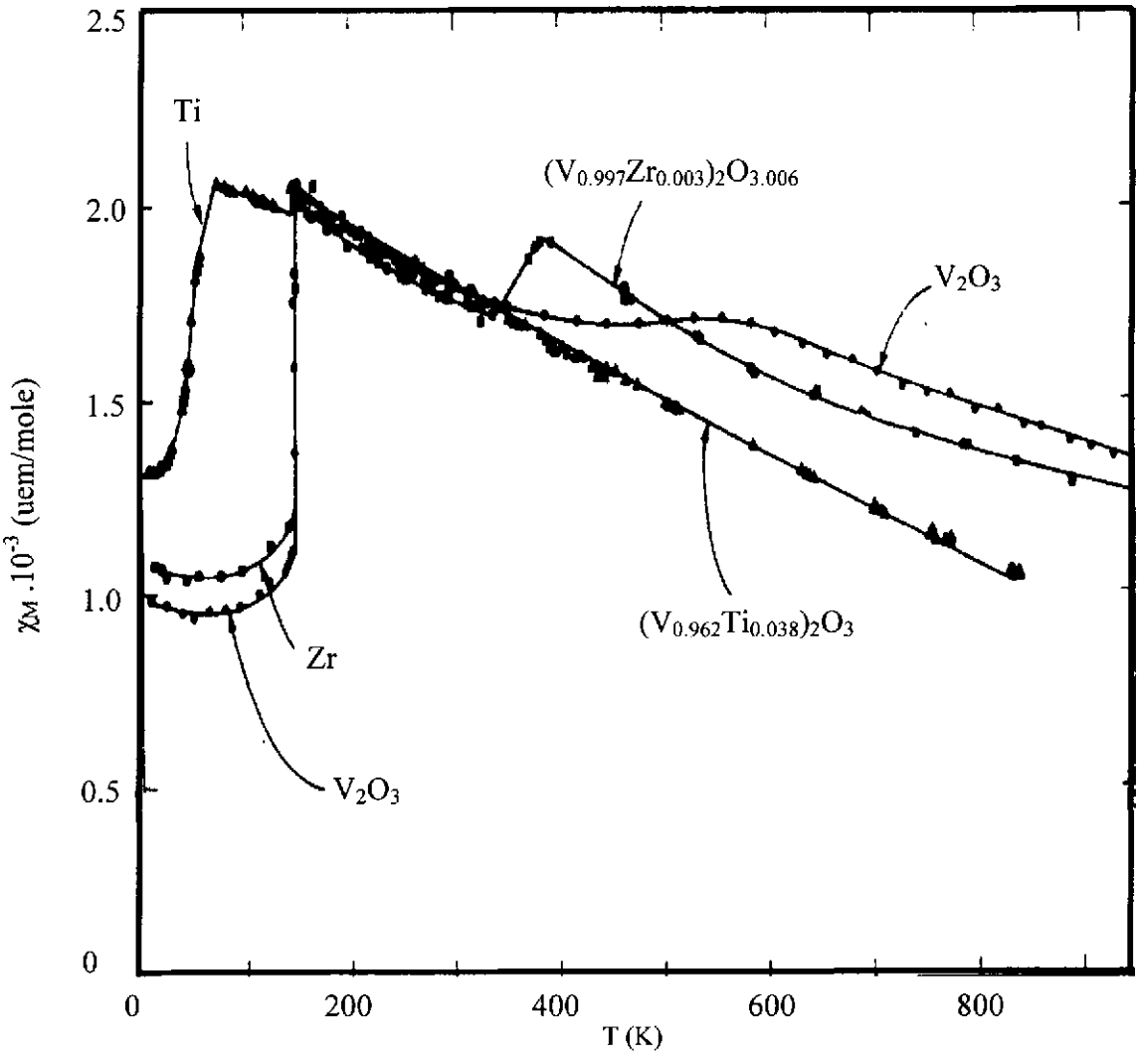


Figure I.36 : *Variations thermiques des susceptibilités magnétiques de composés non dopé et dopés au zirconium, au titane et au chrome [9].*

L'aluminium (et le scandium) : Les effets provoqués par une substitution d'aluminium (ou de scandium) dans V_2O_3 [39] sont identiques à ceux engendrés par une substitution par le chrome. En effet, pour approximativement 1% de Al_2O_3 dans V_2O_3, la séquence I'→M→I est observée lors du refroidissement de l'échantillon. Cette séquence a été repérée dans les mesures de susceptibilité magnétique et de RMN réalisée par Menth *et al.* [63] sur $(V_{1-x}Al_x)_2O_3$. Comme pour les matériaux dopés au chrome, on observe une transition du premier ordre I'→M lorsque la température diminue, avec une contraction de l'axe hexagonal *a* et un allongement de l'axe *c* mais sans changement structural tant que l'on reste au-delà de la température de transition $T_{M/I}$ (figure I.37 avec x = 0.01). A des températures plus faibles, il y a émergence de la phase I dont les paramètres de maille sont proches de ceux de $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (tableau I.11).

Tableau I.11 : *Comparaison entre les paramètres de maille de la phase I pour différents types de dopage de V_2O_3 à 77 K [9, 16].*

échantillon	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
x = 0.000	7.255(3)	5.002(2)	5.548(2)	96.75(2)
0.038 Cr	7.277(7)	4.997(5)	5.540(5)	96.74(5)
0.010 Al	7.272(2)	5.002(2)	5.538(2)	96.73(2)
4% en mole ZrO_2	7.278(2)	5.003(2)	5.532(2)	96.70(2)
20% en mole TiO_2	7.292(3)	5.001(2)	5.536(2)	96.76(2)

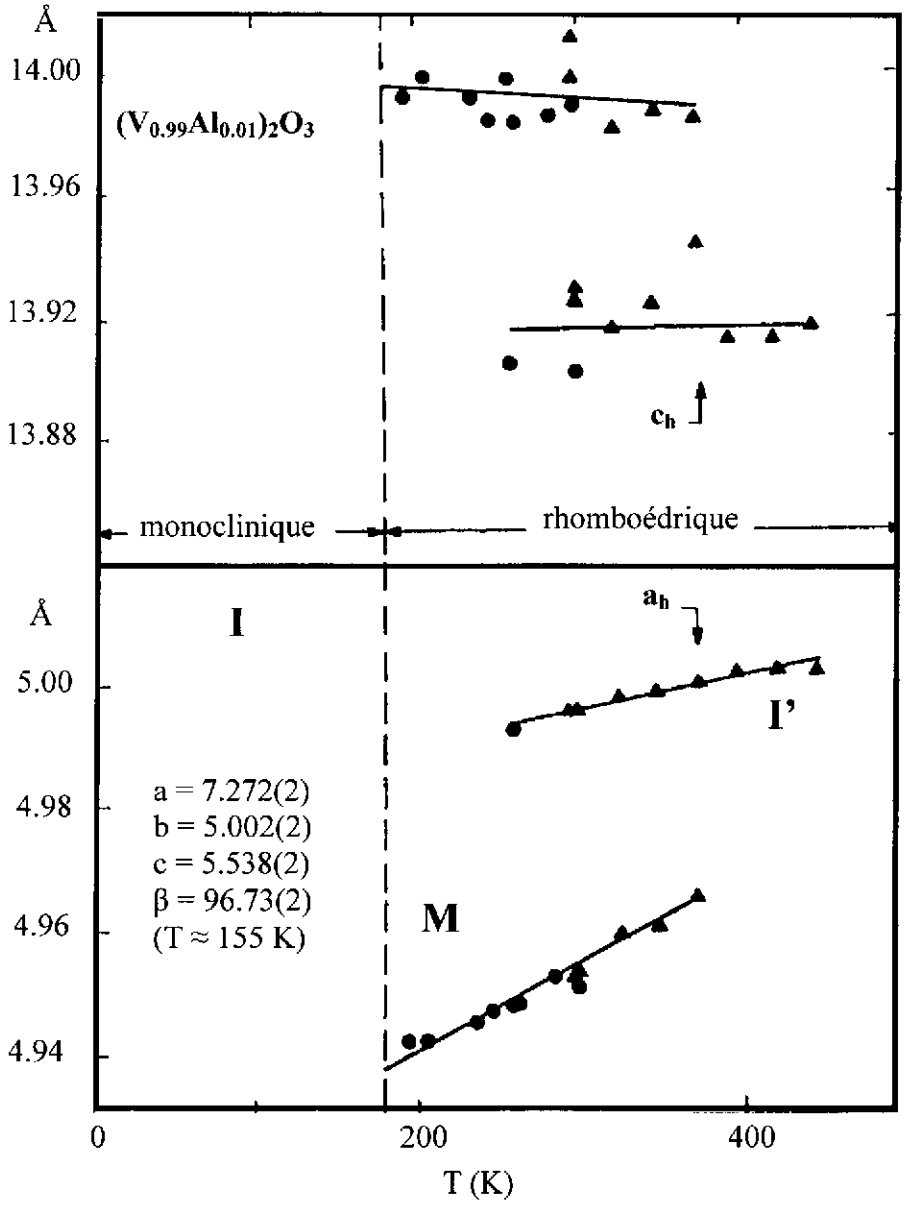


Figure I.37 : *Variations des paramètres de maille hexagonaux dans les phases I' et M de $(V_{0.99}Al_{0.01})_2O_3$. A plus basse température, la transition vers la phase I prend place [67].*

Le fer : Une discontinuité dans l'évolution des paramètres de maille dans $(V_{1-x}Fe_x)_2O_3$ a été observée pour x = 0.16 en Fe^{3+} par Cox *et al.* [68] révélant une TMI aux alentours de 120 K lors du refroidissement (TMI à l'effet opposé des autres dopants du même type). Ici, contrairement aux échantillons dopés au chrome, à l'aluminium ou au zirconium, la phase M est stable au-dessus de la température de transition jusqu'à $x \approx 0.16$ (au lieu de ≈ 0.02 pour les autres dopants). Autrement dit, une quantité de fer relativement importante est nécessaire afin d'éliminer totalement la phase M et de stabiliser la phase I.

Le matériau $(V_{1-x}Fe_x)_2O_3$, avec x = 16% notamment, présente également une TMI' aux environs de 200 K [9].

L'étain : Pour terminer, mentionnons qu'en 1990, Fabritchnyi *et al.* [69, 70] ont réussi à introduire de l'étain (0.5% atomique) dans V_2O_3 ; les ions Sn^{4+} ont été utilisés en tant que sonde Mössbauer. La transformation structurale dans l'échantillon étudié n'est pas perturbée par les ions Sn^{4+}.

Résumé et conclusion

Le rapport *c/a* des paramètres de maille hexagonaux de V_2O_3 est quasiment équivalent au rapport *c/a* idéal de l'empilement hexagonal compact. Il est aussi le plus élevé de tous les sesquioxydes recensés.

V_2O_3 est un oxyde bon conducteur métallique dans la phase M. La TMI du premier ordre prend place aux alentours de 160 K et l'amplitude de la variation résistive, très grande, augmente nettement d'un mélange pulvérulent à un monocristal de même composition.

Les caractérisations magnétiques de V_2O_3 révèlent, de façon surprenante, un moment magnétique de 1.2 μ_B/atome de vanadium dans la phase I, plus faible que le moment magnétique calculé dans la configuration électronique du vanadium $3d^2$.

L'oxydation, la température, la pression et le dopage ont une énorme influence sur la TMI dans V_2O_3. L'étude structurale de ces composés a notamment montré certains mécanismes mis en jeu lors de la transition comme l'augmentation des distances entre cations proches voisins (les cations se dirigeant vers les lacunes à la TMI). A la température ambiante, la substitution du vanadium par le titane ou le chrome, considérés comme les représentants des effets majeurs du dopage sur V_2O_3, conduit à distordre un peu plus les octaèdres de la structure rhomboédrique de la phase M.

Malgré les nombreuses études menées sur ces composés, il est difficile d'expliquer la transition de Mott-Hubbard en termes de niveau de Fermi dans un modèle de bande rigide parce que l'aluminium et le scandium, qui n'ont pas d'électrons d, ou le chrome et le fer, qui en possèdent, favorisent tous la phase I.

De la même manière, il est délicat de dire si la stabilité des états d'oxydation des ions métalliques conduit à l'apparition d'une forme plus que l'autre puisque les ions qui stabilisent la phase I ne sont pas tous trivalents (Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^4).

Enfin, l'argument d'effet de taille n'a pas lieu d'être puisque V^{3+} est plus grand que Al^{3+} mais plus petit que Sc^{3+}.

Partie A

Présentation générale

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

I. Synthèse en four haute fréquence sous vide secondaire

La technique de synthèse en four haute fréquence sous vide secondaire a été développée au Laboratoire des Fluorures du Mans par G. Férey et ses collaborateurs à la fin des années 70 dans le but de préparer notamment une variété amorphe de FeF_3 [71].

Cette technique, relativement aisée d'utilisation et qui permet d'atteindre des températures élevées (de l'ordre de 1500°C) sous un vide poussé (jusqu'à 10^{-6} mbar), utilise la méthode de chauffage par induction.

I.1. Chauffage par induction [72]

I.1.a. Principe

L'application d'un champ magnétique H à une substance conductrice de l'électricité provoque un courant qui crée un champ h opposé au champ qui lui a donné naissance (loi de Lenz). L'énergie électrique est alors transformée en chaleur par effet Joule dans la substance. Le chauffage par induction est issu de ces deux phénomènes physiques.

I.1.b. Appareillage

Un système de chauffage par induction comprend en général :

- un inducteur de chauffage ;
- une source de puissance haute fréquence qui comprend un convertisseur de fréquence (générateur) et une boîte d'adaptation d'impédance et de compensation par batterie de condensateurs ;
- un système de refroidissement par eau ;
- un système de présentation ou de manutention des pièces à chauffer ;
- un ensemble de commande-contrôle de l'installation.

I.1.c. Avantages

Les principaux avantages du chauffage par induction par rapport à un chauffage classique sont :

- rapidité de chauffage ;
- localisation précise de l'effet thermique ;
- possibilité de chauffer à des températures très élevées ;
- démarrage rapide ;
- rendement de chauffage souvent très important ;
- absence de pollution par la source de chaleur (source froide).

I.1.d. Applications

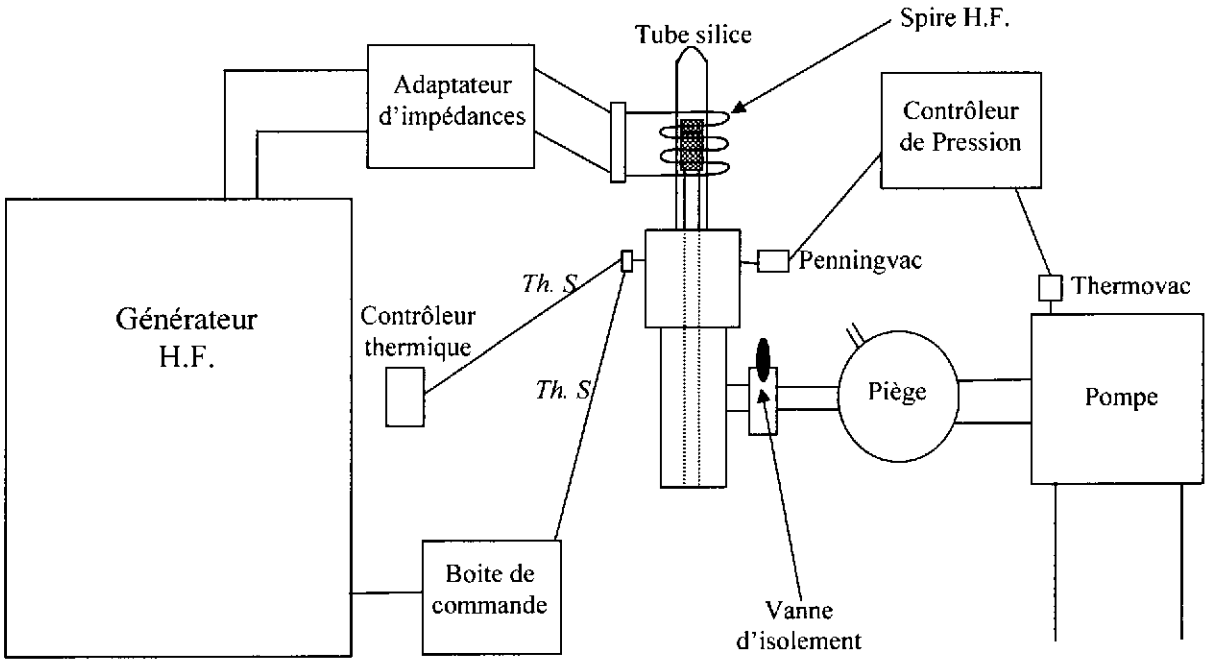
L'utilisation du chauffage par induction est de plus en plus fréquente dans l'industrie et la recherche (réchauffage par induction à haut flux, traitement de surface, traitement thermique, soudage, collage, fusion en creuset, thermoscellage, tirage de fibres optiques, fours sous atmosphère et sous vide *etc*...).

I.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation des échantillons étudiés comprend principalement (voir figure II.1) :

- une spire haute fréquence (hauteur = 30 mm ; diamètre intérieur = 25 mm) alimentée par un générateur haute fréquence CELES type GHF-GMF 3 AP (puissance utile = 3 kW et gamme de fréquence = 100 - 300 KHz) ;
- un système de pompage à huile BALZER PVH 120-3 ou turbo moléculaire Pfeiffer TSH 040 permettant d'atteindre un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar ;
- un contrôleur de pression COMBIVAC CM31 combinant deux canaux de mesure THERMOVAC (qui utilise la conductibilité thermique des gaz pour mesurer les pressions entre 5.10^{-4} et 1000 mbar) et un canal de mesure PENNINGVAC (qui utilise une décharge de gaz dans le senseur, amorcée par l'application d'une haute pression) ;
- un grand creuset extérieur de carbone graphite (hauteur = 20 mm; diamètre intérieur = 13 mm) ou molybdène fermé par un bouchon ;
- un petit creuset intérieur de carbone graphite (hauteur = 15 mm; diamètre intérieur = 10 mm)) ou molybdène placé à l'intérieur du grand creuset ;
- deux thermocouples de platine (l'un de régulation et l'autre de contrôle) situés au niveau du creuset placé à l'intérieur de la spire ;
- un tube de silice positionné autour du creuset ;
- un système de piège à particules pouvant être refroidi par azote.

Le système peut également travailler sous atmosphère gazeuse contrôlée.



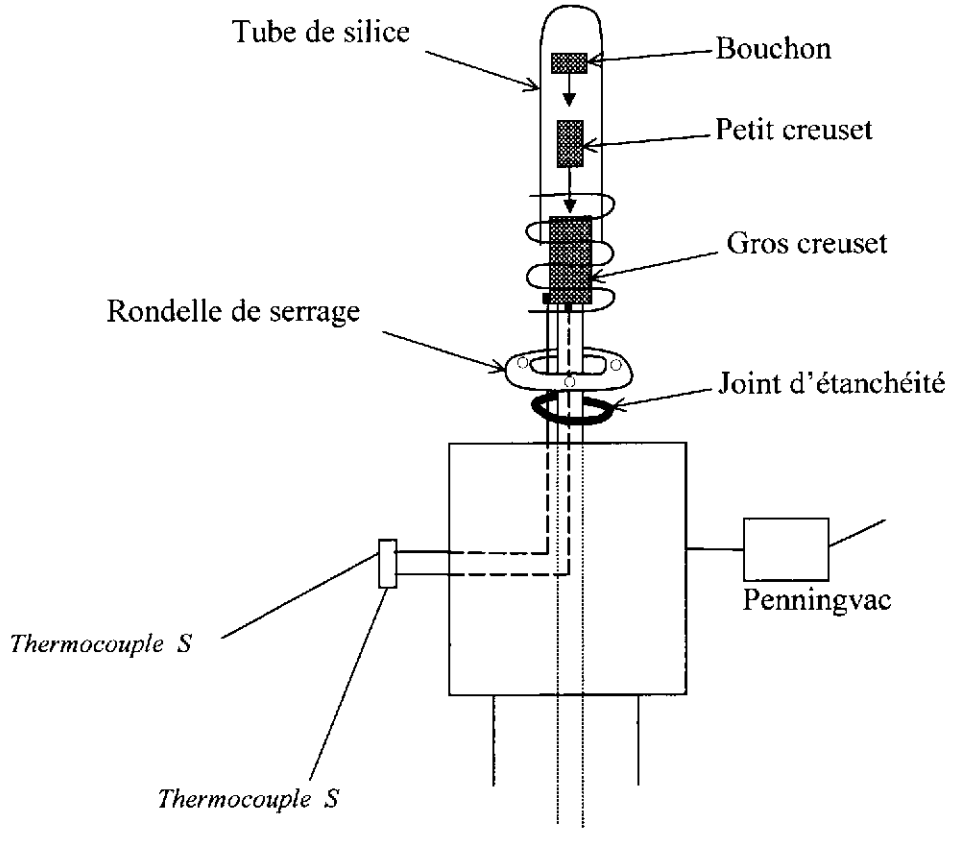


***Figure II.1** : Schéma du four H.F. sous vide secondaire.*

I.3. Mode opératoire

Le mode opératoire comporte généralement sept étapes :

1- Introduction des produits réactionnels, intimement broyés, dans le creuset ;
2- Pose du tube de silice et serrage du joint d'étanchéité au vide ;
3- Mise sous vide primaire (environ 30 min pour atteindre $10^{-2}/10^{-3}$ mbar) ;
4- Mise sous vide secondaire (environ 15 min pour atteindre $10^{-5}/10^{-6}$ mbar) ;
5- Mise en route du générateur haute fréquence et lancement du programme de chauffage (en moyenne, montée à 30°/min);
6- Refroidissement naturel ;
7- Remise à l'air et sortie de l'échantillon.

Le broyage systématique des produits de réaction a été effectué après chaque passage au four à haute fréquence dans l'optique d'éventuels recuits (une dizaine d'heures en moyenne par recuit pour 300 mg de produit) et d'une étude par diffraction des rayons X. Les échantillons sont ensuite conservés à l'abri de l'air en boîte à gants sous atmosphère contrôlée (teneur en oxygène inférieure à 10 ppm).

II. Analyse ThermoGravimétrique (A.T.G.)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil Setaram TGA 92-12 dont la sensibilité optimale de la balance est de ± 0.25 µg par point de mesure. Les masses d'échantillons utilisées varient généralement de 20 à 40 mg. Les mesures ont été esentiellement effectuées sous hydrogène dilué ou sous air après dégazage de la nacelle de platine vide dans l'enceinte sous argon U à 1000°C. La vitesse de chauffage est le plus souvent de 5°C/min, de la température ambiante à 1000°C au maximum. Le refroidissement s'effectue par ventilation du four.

L'ensemble est relié à un micro-ordinateur dont le progiciel de base pour CS92-11 assure l'acquisition et le traitement des données.

L'appareil permet ainsi de déterminer les températures de changement de phases et pertes de masse des divers composés.

III. Diffraction des rayons X sur poudre

III.1. Préparation et appareillage

Les phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X sur poudre à l'aide de goniomètres Siemens D501 ou Philips 1130 à porte-échantillon horizontal (mode θ/2θ, échantillon mobile) ou vertical (mode θ/θ, échantillon fixe) respectivement. La poudre est saupoudrée avec un tamis de 63 à 125 µm sur une plaque en verre dépoli. Les enregistrements

« longue durée » ont été effectués sur le diffractomètre Bruker-AXS D8 à porte-échantillon horizontal tournant (mode $\theta/2\theta$, échantillon mobile). Ces appareils sont munis de monochromateurs arrières en graphite et de compteurs à scintillation. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre $K_{\alpha 1}$ / $K_{\alpha 2}$ (1.540560 Å / 1.544330 Å). Les diffractomètres sont pilotés par un système informatique DACO-MP. Les diffractogrammes obtenus sont exploités par le logiciel DIFFRAC-AT, qui permet notamment d'utiliser la banque de données cristallographiques (JCPDS) pour identifier les phases présentes dans l'échantillon.

Pour les enregistrements à basse température, nous avons utilisé le diffractomètre deux cercles triple cristal du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé au Mans (voir figure II.2). Le goniomètre deux cercles est de type Huber 424 ; il est posé sur un ensemble formé de deux plateaux superposés indépendants. Un monochromateur plan (002) en graphite pyrolithique et un analyseur en graphite courbe sont montés chacun sur une tête goniométrique placée sur une table de rotation. Deux fentes verticales sont disposées à la sortie de l'anticathode et à l'avant de l'analyseur. Un jeu de fentes horizontale et verticale est placé à la sortie du monochromateur. Tout cet ensemble repose sur un marbre d'une planéité de 0.1 mm/m. La production de rayons X est assurée par un générateur Philips type PW 1130/00/60 et une anticathode de cuivre de longueur d'onde identique à celle précisée précédemment. Une électronique de pilotage, modèle XRCGI fournie par la société Inel, piloté par micro-ordinateur (interfaçage RS232), commande les déplacements des deux moteurs pas à pas. Le programme de pilotage, écrit en langage Pascal par A. Gibaud et F. Brunet, permet la gestion du diffractomètre. Le cryogénérateur, de type LTS-21 Displex, permet l'exploration d'une gamme de température allant de 10 à 300 K. L'échantillon, mélangé à de la graisse Apiezon N (très bonne conductrice thermique), est placé verticalement à l'extrémité de la tête froide du cryogénérateur. Le thermocouple de régulation et de mesure est situé à l'extrémité basse de l'échantillon, à l'opposé de la source de refroidissement. La régulation de température est assurée par un appareil Lake Shore Cryotronics, piloté par micro-ordinateur (interface IEEE). Un compresseur et une pompe à vide Leybold complètent l'ensemble.

Dans ce qui suit, lorsque nous évoquerons les enregistrements des rayons X en température, nous parlerons d'enregistrements effectués sur l'appareil Philips PW.

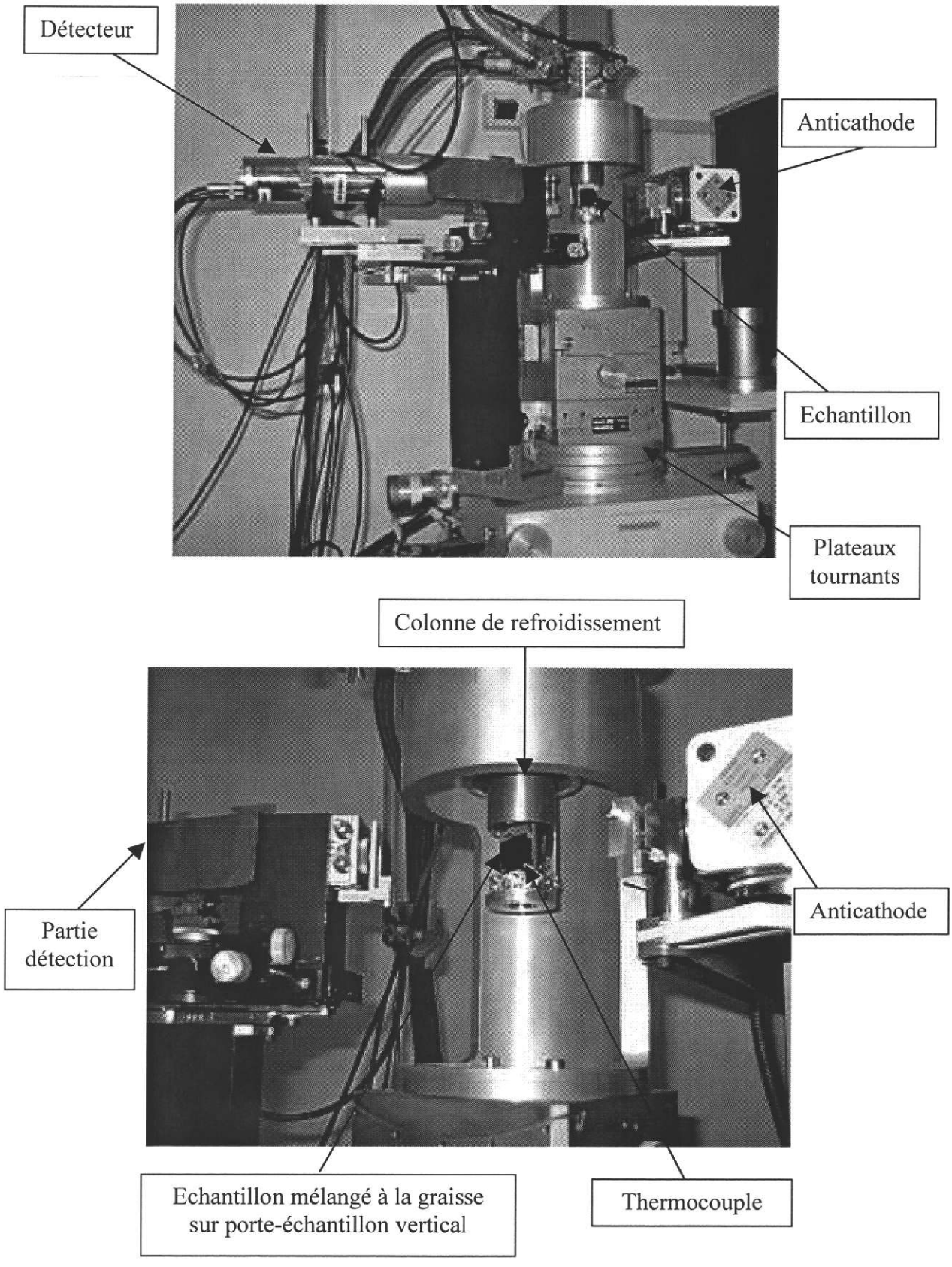


Figure II.2 : *Schéma du montage utilisé lors des enregistrements des rayons X en température (appareil Philips PW).*

III.2. Conditions d'enregistrement

En général, les diffractogrammes de "routine" sont enregistrés sur les appareils Siemens D501 ou Philips 1130 dans la gamme angulaire 20-65° en 2θ avec un pas de comptage de 0.08° (2θ), des temps d'acquisition par pas de 2 s et une fente d'analyse de 0.15 mm.

Les diffractogrammes "longue durée" à température ambiante sont enregistrés sur l'appareil haute résolution Bruker D8 dans la gamme angulaire 20-140° en 2θ avec un pas de comptage de 0.02° (2θ), des temps d'acquisition par pas de 15 s, une rotation de l'échantillon de 4 tours/min dans le plan horizontal et une fente d'analyse de 0.20 mm.

Les diffractogrammes "longue durée" à basse température sont enregistrés sur l'appareil Philips PW dans la gamme angulaire 20-126.2° en 2θ avec un pas de comptage de 0.03° (2θ), des temps d'acquisition par pas de 15 s, et une fente d'analyse de 0.20 mm.

IV. Diffraction des neutrons

Les expériences de diffraction neutronique sur poudre ont été effectuées sur les diffractomètres D1B et D2B du réacteur à haut flux de l'Institut Laüe Langevin (I.L.L.) à Grenoble, ainsi que sur les diffractomètres G4.1 et 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin (L.L.B.) de Saclay.

D1B est un diffractomètre à deux axes (figure II.3), caractérisé par un flux de neutrons sur l'échantillon très important (flux optimum de 6.5×10^6 n.cm^{-2}.s^{-1} pour $\lambda = 2.52$ Å). La taille du faisceau sur l'échantillon est au maximum de 5×2 cm^2. Le compteur est constitué de 400 cellules de détection en ^{3}He.

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés de 4.82 à 84.62° en 2θ avec cette longueur d'onde sélectionnée par réflexion sur le plan (002) d'un monochromateur focalisant de graphite pyrolytique. La vitesse de montée en température, de 10 K à la température ambiante, est de 0.5°/min. Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements obtenus en quelques minutes [73]. Une détection rapide de transitions de phases peut être obtenue par des enregistrements en température. Cet appareil est tout particulièrement dédié à la détermination de structures magnétiques.

L'appareil G4.1 est du même type que D1B. Il est caractérisé par un angle de take-off de 110° du monochromateur. La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 1×5 cm^2. Le multidétecteur courbe est constitué de 800 cellules-compteurs (pas de 0.1° entre cellules). Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés avec une longueur d'onde de $\lambda = 2.427$ Å (flux optimum = 1.5×10^6 n.cm^{-2}.s^{-1}) sélectionnée par réflexion sur le plan (002) d'un monochromateur focalisant de graphite pyrolytique.

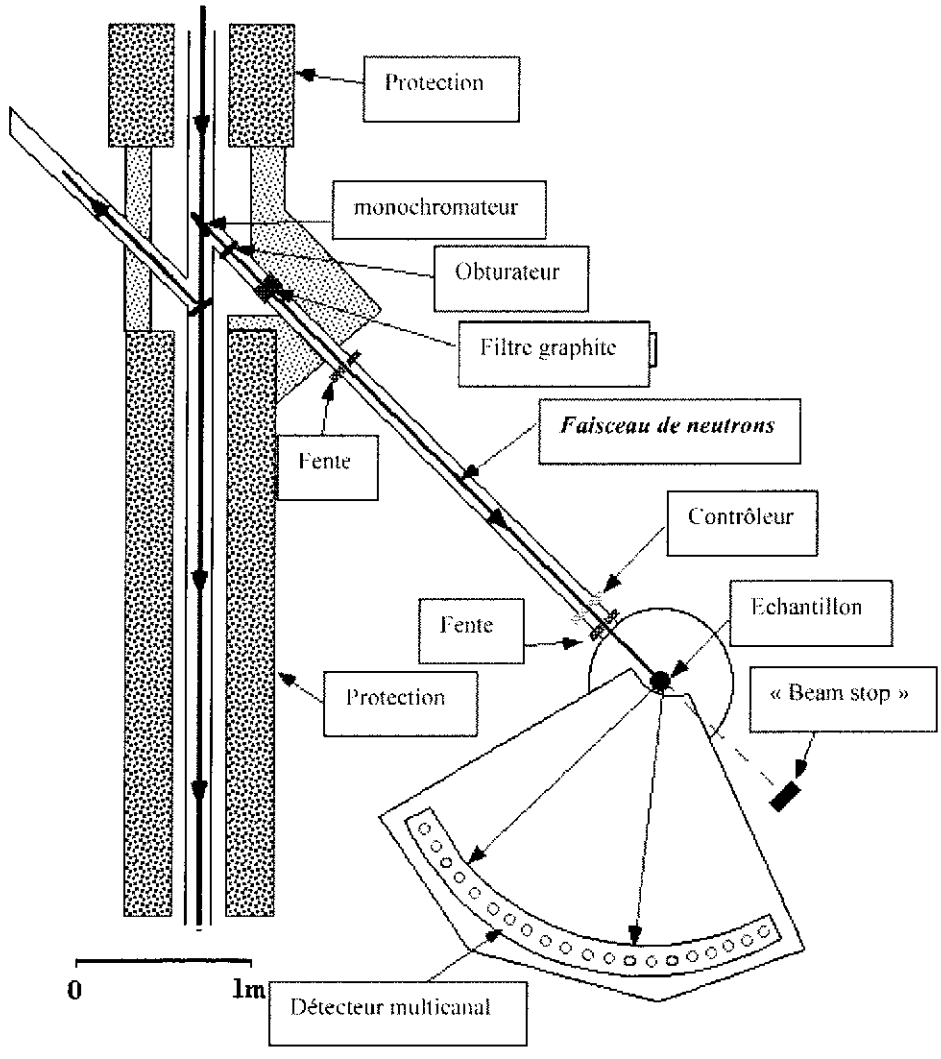


***Figure II.3** : Schéma du diffractomètre de poudre D1B (I.L.L., Grenoble).*

D2B est un diffractomètre haute résolution à deux axes (figure II.4). Il est caractérisé par un très grand angle de take-off (135°). Le multidétecteur courbe est constitué de 64 détecteurs ^{3}He espacés de 2.5°. La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 2×5 cm^2. Un cryostat Orange, à hélium liquide et couvrant une gamme de température de 1.5 à 300 K (régulation programmable), a été utilisé. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés de –7.5 à 162° en 2θ avec une longueur d'onde de $\lambda = 1.594$ Å (flux optimum) sélectionnée par réflexion sur le plan (335) d'un monochromateur focalisant de germanium. Le diagramme global est obtenu par sommation, après calibrage, des enregistrements des 64 détecteurs.

3T2 est un diffractomètre du même type que D2B. La longueur d'onde utilisée est de $\lambda = 1.225$ Å (flux optimum = 5×10^5 n.cm^{-2}.s^{-1}). La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 2×5 cm^2 . Le multidétecteur contient un bloc de 20 détecteurs espacés d'un angle de 3°.

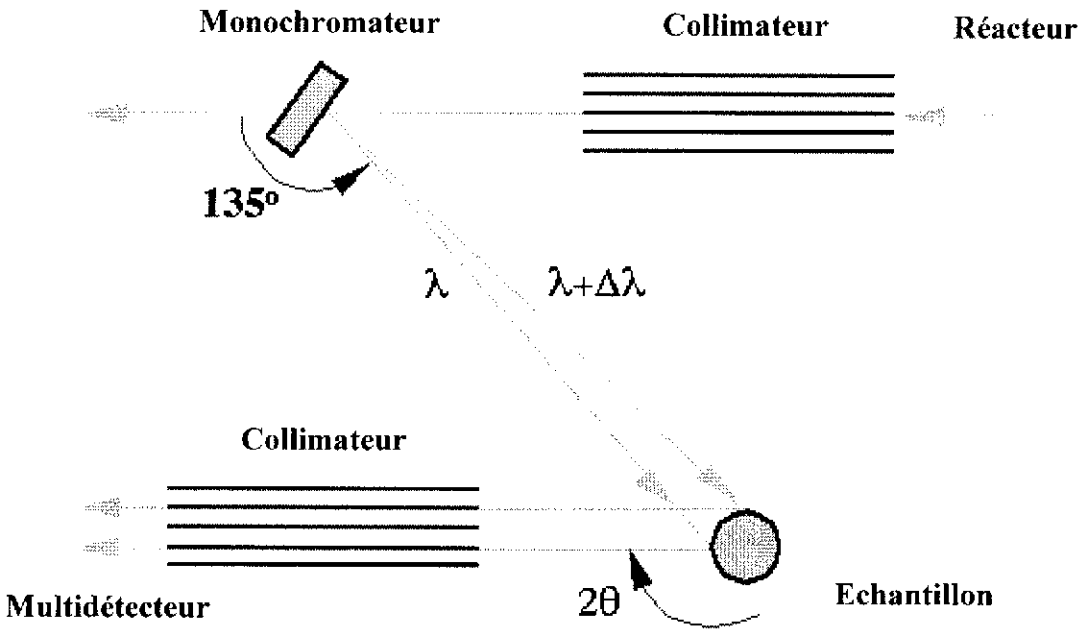


Figure II.4 *: Schéma du diffractomètre de poudre D2B (I.L.L., Grenoble).*

Les quantités de produits utilisées sont de l'ordre de 3 à 5 g.

Avant chaque enregistrement, l'échantillon pulvérulent est introduit dans un container cylindrique de vanadium.

V. Utilisation simultanée des rayons X et des neutrons

La résolution de diffractomètres de poudre des rayons X est généralement bien meilleure que celle des diffractomètres de neutrons [74]. Les faibles distorsions structurales dans l'échantillon seront donc plus facilement observables par la méthode de diffraction des rayons X. Mais la décroissance du facteur de forme en fonction de $(\sin\theta)/\lambda$ provoque une diminution rapide de l'intensité diffractée à grands angles (voir figure II.5). D'autre part, l'augmentation régulière de ce facteur de forme avec le numéro atomique donne un poids plus important aux atomes les plus lourds de la structure dans les diffractogrammes de rayons X.

Les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques (et leur moment avec ceux des électrons non appariés des couches électroniques externes). L'amplitude de diffraction des neutrons n'est pas liée à l'angle de diffusion et le numéro atomique (voir figure II.6) car le noyau est ponctuel à l'échelle de la longueur d'onde. Ainsi, des éléments voisins du tableau périodique (ou isotopes d'un même élément) sont plus facilement repérables par la méthode de diffraction neutronique que par celle de diffraction X. Un autre avantage des neutrons est leur très faible absorption par la matière qui conduit à une forte pénétration dans la plupart des matériaux [74].

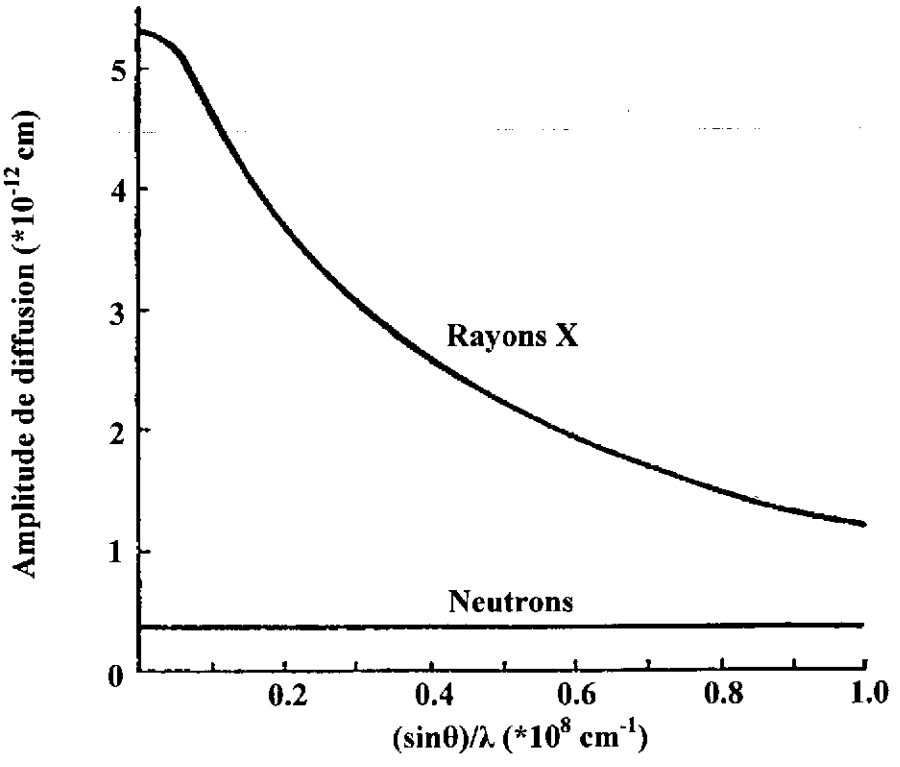


Figure II.5 *: Amplitudes de diffusion des rayons X et des neutrons dans le cas d'un atome de potassium [75].*

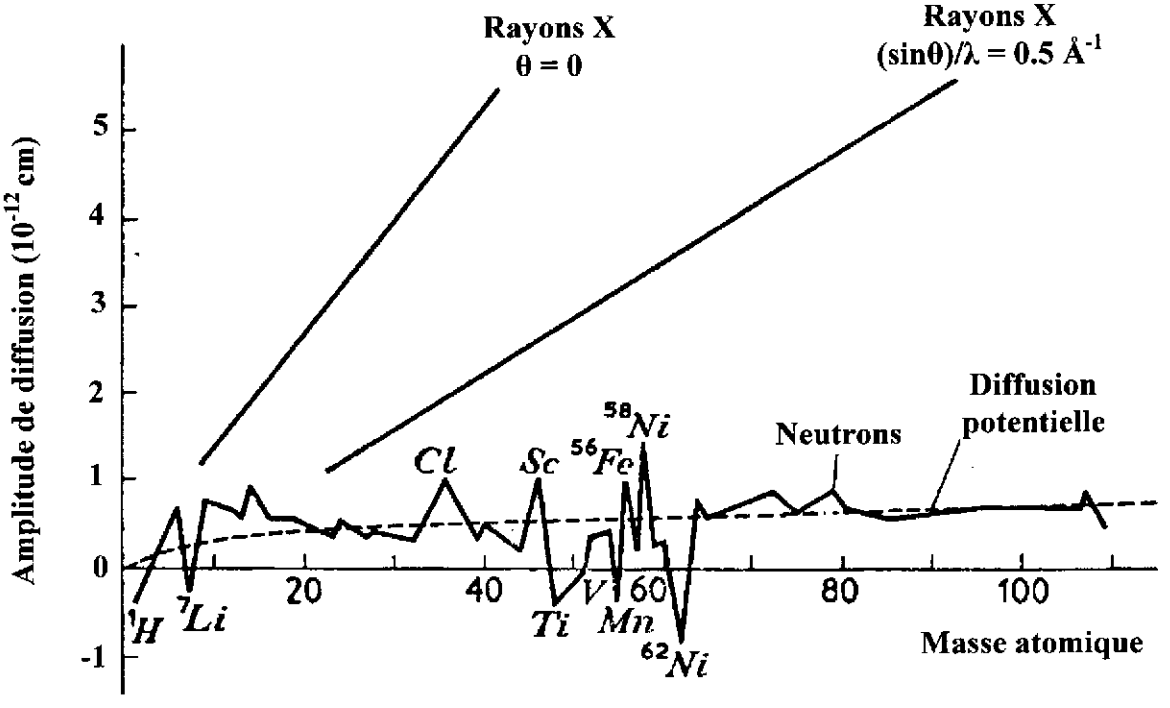


Figure II.6 *: Variation irrégulière de l'amplitude de diffusion neutronique avec la masse atomique, due à la superposition de la « diffusion de résonance » et la « diffusion potentielle ». Pour comparaison, l'augmentation linéaire, par diffraction des rayons X, avec la masse atomique est montrée pour deux valeurs de θ [75].*

La figure II.7 donne une représentation du pouvoir diffractant des atomes présents dans nos phases par diffraction des rayons X et des neutrons. Le pouvoir diffractant relatif de l'oxygène est bien meilleur en diffraction neutronique qu'en diffraction des rayons X, alors que le pouvoir diffractant du vanadium aux neutrons est pratiquement nul. Dans notre cas, le couplage des deux méthodes de diffraction s'avère donc nécessaire pour une meilleure localisation atomique et l'obtention de distances et angles inter-atomiques plus précises. Le programme FULLPROF [76] permet de combiner ces deux méthodes et d'affiner la structure d'un matériau de façon très rigoureuse à partir des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons mesurés à la même température. C'est ce que nous avons réalisé toutes les fois que cela était possible.

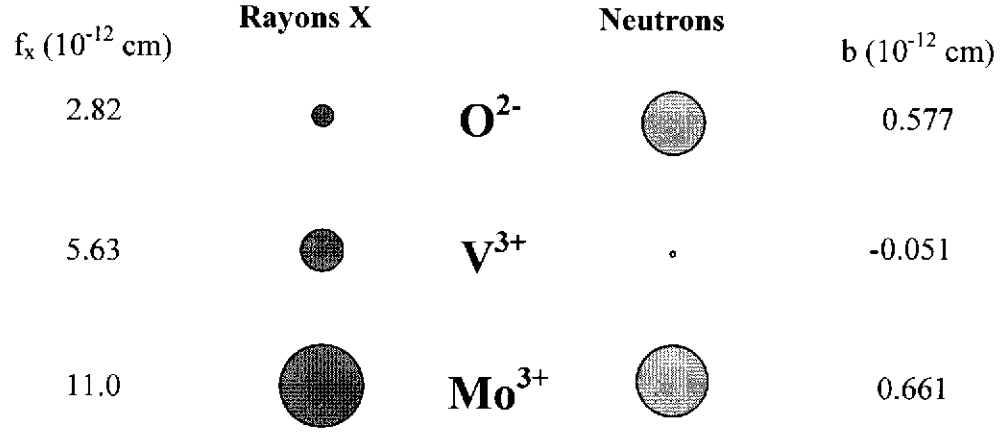


***Figure II.7** : Pouvoirs diffractants des ions V^{3+}, Mo^{3+} et O^{2-} pour les rayons X (à gauche) et les neutrons (à droite). Le rayon des cercles est proportionnel au facteur de diffusion ionique pour $\sin\theta = 0$ (rayons X) et à la longueur de Fermi (neutrons) [75]. La somme des surfaces des trois disques aux neutrons est ramenée à celle calculée dans le cas des rayons X.*

VI. Détermination structurale et affinements

Plusieurs étapes sont nécessaires :

1- Dépouillement du diffractogramme : Dans le cas de la diffraction des rayons X, cette étape consiste en l'estimation et la soustraction du fond continu, de la correction de $K_{\alpha 2}$ ($K_{\alpha 2}$ / $K_{\alpha 1}$ = 0.514) et de la recherche de pics à l'aide de l'algorithme EVA de Socabim, utilisant la méthode des dérivées. Une liste de valeurs angulaires (2θ) auxquelles correspondent des valeurs de distances interréticulaires d (Å) et d'intensités estimées, est obtenue.

2- Une indexation automatique (détermination du système cristallin et des paramètres de maille) des 20 premières réflexions est réalisée en utilisant la méthode de P.-E. Werner (programme TREOR-90 [77]), les secondes et troisièmes harmoniques étant exclues. La

meilleure solution est sélectionnée sur la base de figures de mérite M_N et F_N élevées (> 20). Elles sont définies comme suit :

* $M_N = \frac{Q_{calc}}{2N_{calc}\langle\Delta Q\rangle}$ (De Wolff [78])

où :

- N_{calc} est le nombre de raies calculées distinctes et potentiellement observables jusqu'à la dernière raie N utilisée,
- $Q_{calc} = \frac{1}{(d_{hkl})^2}$,
- $\langle\Delta Q\rangle = \frac{\sum_i (Q_{icalc} - Q_{iobs})}{N}$; c'est l'écart absolu moyen (en unités de Q) entre les positions observées et calculées des pics,

* $F_N = \frac{N}{\langle\Delta 2\theta\rangle N_{calc}}$ (Smith et Snyder [79])

Le programme ERADIS permet de déterminer la liste des d_{hkl} à partir du groupe spatial et des paramètres de maille obtenus via TREOR-90. Le programme ERACEL affine les paramètres de maille, le décalage du zéro et la longueur d'onde jusqu'à l'indexation de toutes les raies du diagramme de diffraction [80].

3- Affinement structural en utilisant la méthode de Rietveld [81] implémentée dans le programme FULLPROF [76]. Les divers paramètres affinés sont :

- le(s) facteur(s) d'échelle
- le(s) premier(s) termes du polynôme de fond continu (si non pointé)
- le décalage de zéro
- les paramètres de maille
- les paramètres de largeur et de profil de raie
- les facteurs d'asymétrie
- les positions atomiques
- les paramètres d'agitation thermique
- les composantes de moment magnétique

Le fond continu est modélisé par une fonction polynomiale d'ordre m = 5 :

$$y_{ib} = \sum_{m=0}^{5} B_m \left[\frac{2\theta_i}{Bkpos} - 1\right]^m$$

où y_{ib} est l'intensité du fond continu calculée au $i^{ème}$ pas du diagramme, B_m sont les paramètres affinés, $2\theta_i$ est l'angle au $i^{ème}$ pas du diagramme, Bkpos est la valeur initiale de 2θ pour le calcul du polynôme de fond continu (valeur usuelle = 40°),

La fonction analytique de profil symétrique Pseudo-Voigt ('pV') définie par G.K. Wertheim [82] est utilisée. Cette fonction P(2θ) résulte de la somme d'une fonction Lorentzienne L(2θ) et d'une Gaussienne G(2θ) dans un rapport η/(1-η), η étant le paramètre de mélange.

$$P(2\theta) = \eta \times L(2\theta) + (1-\eta) \times G(2\theta)$$

où :

- $\eta = \eta_0 + X \times (2\theta)$ et η_0 et X sont affinés,
- X est le paramètre "strain isotrope" Lorentzien
- $L(2\theta) = \frac{2}{\pi H}\left[1 + \frac{4}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]^{-1}$,
- $G(2\theta) = \frac{2}{H}\left[\frac{\ln 2}{\pi}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{-4\ln 2}{H^2}(2\theta - 2\theta_0)^2\right]$,
- $H^2 = (FWHM)^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W$ (type Caglioti [83]), FWHM est la largeur à mi-hauteur (Full-Width-at-Half-Maximum),

L'asymétrie des pics de diffraction peut être prise en compte en multipliant l'intensité calculée à chaque pas i par un paramètre d'asymétrie A semi-empirique défini par la relation de J.-F. Bérar et G. Baldinozzi [84]. Cette expression comprend quatre variables $P_{1\text{-}4}$ indépendantes dont uniquement P_1 et P_2 sont évaluées. Soit :

$$A = 1 + \frac{[P_1 \times F_a(z) + P_2 \times F_b(z)]}{\tan\theta}$$

où :

- $z = \frac{(2\theta_i - 2\theta_{lim} - shift)}{H}$, avec $2\theta_{lim}$ est la valeur limite de 2θ en dessous de laquelle la correction est appliquée (40° en pratique),
- $F_a(z) = 2z \times \exp(-z^2)$
- $F_b(z) = 2(2z^2 - 3) \times F_a(z)$

La qualité d'un affinement de Rietveld est basée sur de faibles valeurs des facteurs de reliabilité. Ces critères d'affinement sont les suivants :

* facteur R_p de profil :

$$R_{Pattern} = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{icalc}|}{\sum_i y_{iobs}}$$

où :

- y_{iobs} est l'intensité observée au $i^{ème}$ pas du diagramme,
- y_{icalc} est l'intensité calculée au $i^{ème}$ pas du diagramme,

* facteur R_{wp} de profil pondéré :

$$R_{Weighted-Pattern} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{iobs} - y_{icalc})^2}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$$

où :

- $w_i = 1/\sigma_i^2$ (poids associé à l'intensité y_i au $i^{ème}$ pas du diagramme),
- σ_i est la variance associée à l'observation y_i,

* facteur R_{exp} de reliabilité espéré :

$$R_{Expected} = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_{iobs}^2} \right]^{1/2}$$

où : N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées (points de mesure) et le nombre de paramètres affinés,

* "goodness-of-fit" χ^2 :

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

* facteur R_B de Bragg :

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{kobs} - I_{kcalc}|}{\sum_k I_{kobs}}$$

où : I_{kobs} est l'intensité intégrée "observée" de la $k^{ème}$ réflexion,

* facteur R_F –structure factor :

$$R_F = \frac{\sum_k |F_{kobs} - F_{kcalc}|}{\sum_k F_{kobs}}$$

Lorsqu'il existe une contribution magnétique, la reliabilité globale se décompose comme suit :

* $R_{Nucléaire}$ pour un affinement d'un diagramme nucléaire :

$$R_{Nucléaire} = \frac{\sum_k |I_{kobs-nucléaire} - I_{kcalc-nucléaire}|}{\sum_k I_{kobs-nucléaire}}$$

* $R_{Magnétique}$ pour un affinement d'un diagramme magnétique :

$$R_{Magnétique} = \frac{\sum_k |I_{kobs-magnétique} - I_{kcalc-magnétique}|}{\sum_k I_{kobs-magnétique}}$$

VII. Analyse quantitative par la méthode de Rietveld

La méthode développée par R.J. Hill *et al.* [85] permet de déterminer directement le pourcentage massique W des différentes phases présentes dans un mélange dont le diagramme de diffraction a été affiné par la méthode de Rietveld (FULLPROF).

Pour un échantillon d'absorption négligeable (facteur de contraste d'absorption de Brindley t = 1), les masses m_j de chacune des phases du mélange sont proportionnelles au produit $s_j Z_j M_j V_j$ avec :

s : le facteur d'échelle,
Z : le nombre d'unités formulaires par maille unitaire,
M : la masse molaire de l'unité formulaire,
V : le volume de maille,

La somme des fractions massiques des N phases présentes dans l'échantillon étant égal à l'unité, il en résulte que :

$$W_i = \frac{s_i Z_i M_i V_i}{\sum_{j=1}^{N} s_j Z_j M_j V_j}$$

Le paramètre d'affinement correspondant dans le fichier.pcr est défini par le terme AZT, où :

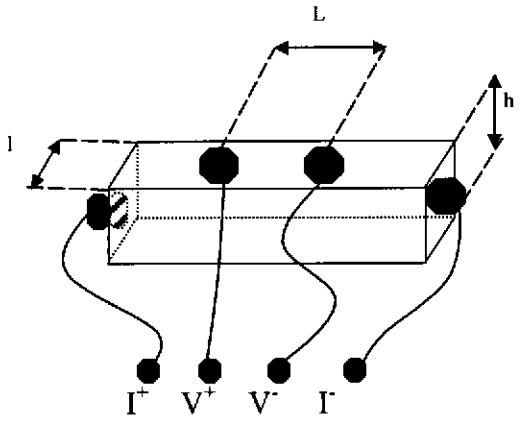
$AZT = \frac{Z_i M_i}{f}$, avec f = 1 si le taux d'occupation Occ de chaque atome vaut m/M (m est la multiplicité de la position de Wyckoff et M la multiplicité général).

VIII. Mesures des propriétés électriques

Les mesures des propriétés de transport ont été effectuées sur des barreaux frittés (à partir de la poudre compactée), généralement de longueur égale à 7 mm, de largeur l = 2 mm et de hauteur h = 2 mm. Le frittage d'un barreau est difficile car effectué à la même température que la synthèse de poudres en four haute fréquence sous vide secondaire (un recuit à plus haute température entraîne la décomposition du matériau). Lors du chauffage, le barreau est placé entre deux plaques métalliques de molybdène afin d'améliorer la cohésion entre les grains. Le barreau préparé sous presse mécanique (meilleure tenue générale pour une pression de 1.5 tonnes environ), très friable avant passage au four, reste encore fragile d'utilisation après frittage.

Dans la méthode des quatre contacts, un courant I est injecté par les contacts extérieurs ; la tension mesurée entre les deux plots intermédiaires est alors très proche de RI, R étant la résistance du matériau pour la longueur L (figure II.8). L est de 2 mm environ dans nos expériences. La résistivité ρ de l'échantillon est ensuite calculée en utilisant la relation

$\rho = (l.h.R)/L$. D'un point de vue pratique, quatre points d'indium sont appliqués au barreau à l'aide d'une sonotrode à ultrasons. Le barreau est ensuite positionné sur une surface isolante d'un plot connecté au système de mesures PPMS de Quantum Design (voir aussi paragraphe XI). Des fils de cuivre dégainés de 30 µm de diamètre sont soudés sur les points d'indium et reliés au plot.



Résistivité : $\rho = (l.h.R)/L$

Figure II.8 : *Représentation schématique d'un échantillon connecté par la méthode des quatre contacts.*

Des contacts effectués à la laque d'argent plutôt qu'à la sonotrode (afin de s'affranchir d'une oxydation partielle du barreau) ne modifient pratiquement pas la valeur absolue de la résistance.

IX. Pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes

Les mesures de pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes permettent d'accéder, de manière indirecte, à la conductivité des matériaux. Elles ont été effectuées par le Professeur Jean-Gérard Théobald du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne et d'Electronique de Besançon.

IX.1. Appareillage

Le schéma du montage de mesures en hyperfréquence est présenté sur la figure II.9 (a). Les échantillons pulvérulents (de 40 à 300 mg) sont introduits dans un tube de quartz scellé sous vide dont la constante diélectrique ($\varepsilon_r \approx 4$) est indépendante de la fréquence.

Une résistance chauffante et/ou un bain d'azote liquide permettent de contrôler la température (figure II.8 (b)). La précision de l'appareil de mesure en température est de ± 2°.

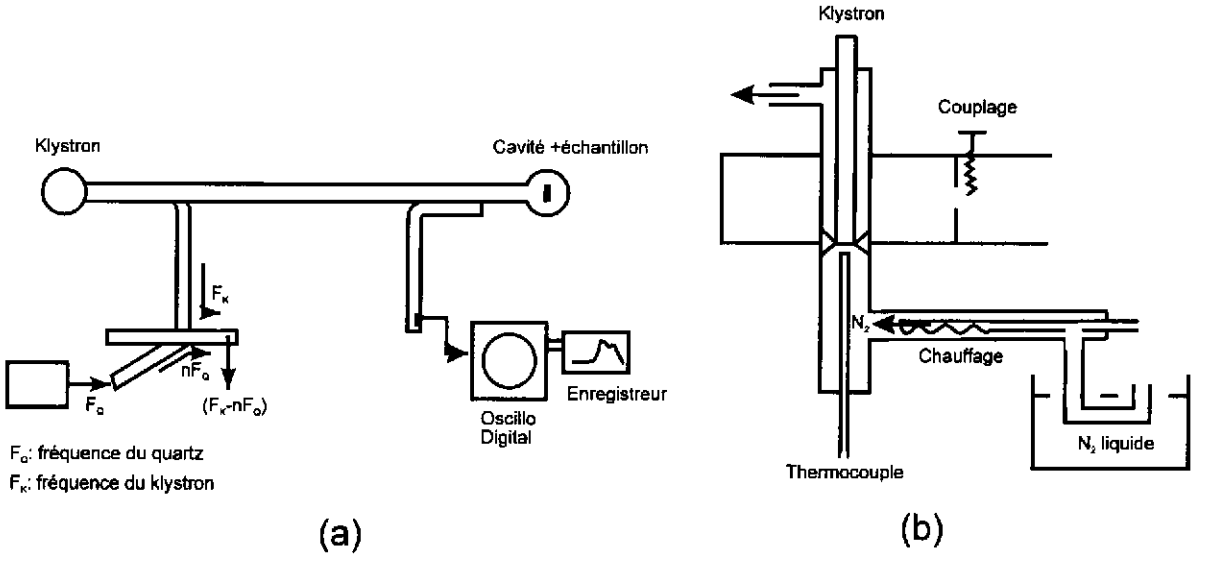


***Figure II.9** : Schémas du montage de mesures par hyperfréquence (a) et du système de refroidissement (b).*

IX.2. Mesures

L'échantillon, positionné au niveau de la cavité de résonance, modifie la fréquence de résonance du signal émis dans le domaine des radiofréquences. Cette variation de fréquence s'écrit :

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{2}\,\eta\,\chi'$$

où :

- χ' est la partie réelle de la susceptibilité micro-ondes ($\chi' = \varepsilon_r - 1$)
- η est le facteur de remplissage pour une substance plongée dans un champ électrique E :

$$\eta = \frac{\iiint_{échantillon} E^2.dV}{\iiint_{cavité} E^2.dV}$$

L'introduction d'un échantillon dans la cavité hyperfréquence provoque également une variation du facteur de qualité de la cavité couplée Q, qui peut s'exprimer par :

$$\Delta(1/Q) = \eta.\,\chi'',$$

1/Q est égale au rapport de la largeur totale de la raie de résonance de la cavité (dans le mode du klystron) sur la fréquence. Le facteur de qualité de la cavité non couplée peut s'exprimer par : $Q_0 = Q(1+\alpha)$. Un adaptateur d'impédance permet d'absorber entièrement la puissance envoyée par le klystron au niveau de la cavité ($\alpha = 1$). La fréquence de la cavité utilisée est de 9192 MHz.

La relation $\sigma = j.\omega.\varepsilon_0.\chi$ permet de passer de la susceptibilité hyperfréquence $\chi = \chi' - j\chi''$ à la conductivité $\sigma = \sigma' + j\sigma''$. La conductivité est liée à la largeur de raie mesurée à l'aide

d'un oscilloscope digital. Une dérivation donne des repères de fréquences contrôlés par des harmoniques d'un quartz.

Lors des mesures, l'échantillon est placé dans un ventre de champ magnétique. Dans ce cas, l'amortissement est moins important que dans un ventre de champ électrique. Ce qui permet un suivi de l'évolution de la conductivité entre 100 et 300 K environ. Le phénomène de conduction se traduit ainsi par un élargissement de la raie d'absorption mais l'intensité reste finie pour une conductivité métallique.

X. Résonance Paramagnétique Electronique

X.1. Présentation

La R.P.E. permet de sonder, dans une matrice hôte, la présence d'ions paramagnétiques introduits par dopage ou induits par oxydation. Les informations obtenues peuvent être qualitatives à travers la confirmation ou non de la présence d'ions particuliers, ou quantitatives en précisant la coordination, l'état de valence et la structure électronique de ces ions. Les spectres les plus simples (une seule raie spectrale) sont obtenus pour des ions à spin S = 1/2. Pour les éléments qui nous concernent, c'est le cas des cations V^{4+} et Mo^{5+}. Les ions paramagnétiques V^{4+} rencontrés dans des sels paramagnétiques ont un moment magnétique égal à 1.73 μ_B [86]. Ces ions sont caractérisés par un spin nucléaire I = 7/2.

X.2. Aspects théoriques

L'exploitation du spectre R.P.E. pour un système à spin S = 1/2, s'effectue à l'aide du formalisme de l'Hamiltonien de spin. Les interactions prépondérantes sont précisées ci-dessous :

$$H_{spin} = \beta.B.g.S + S.A.I$$

où β est le magnéton de Bohr, g le tenseur spectroscopique, A le tenseur de structure hyperfine, et B, S et I sont respectivement les opérateur du champ magnétique statique, l'opérateur du spin électronique et l'opérateur du spin nucléaire. Le premier terme du second membre représente l'interaction du moment magnétique de spin avec le champ magnétique appliqué (terme Zeeman). Le tenseur magnétique g dépend de la configuration électronique de l'ion paramagnétique, du champ cristallin et de l'interaction spin orbite. La prise en compte de ces effets permet de rendre compte de l'écart des composantes du tenseur g à la valeur du facteur de Landé pour un électron libre (g_e = 2.0023). Pour un ion paramagnétique, l'électron non apparié est caractérisé par une fonction d'onde orbital fondamental (d'énergie E_0) et par des états excités non occupés (d'énergie E_k). L'écart des composantes du tenseur g par rapport à la valeur de g_e est déterminé par un traitement de perturbation :

$$\Delta g_{ij}=2\lambda\sum_{k}\frac{\langle\Psi_0|L_i|\Psi_k\rangle\langle\Psi_k|L_j|\Psi_0\rangle}{E_k-E_0}$$

λ étant la constante de couplage spin-orbite et $L_{i,j}$ les opérateurs associés au moment cinétique orbital.

Le second terme (hyperfin) a pour origine l'interaction $-\vec{M}.\vec{H}_e$, entre le moment nucléaire $\vec{M}_N=\beta_N g_N\vec{I}$ et le champ magnétique créé au niveau du noyau par l'électron non apparié $\vec{H}_e=-2\beta\left[\frac{8}{3}\pi\vec{S}\delta(\vec{r})+\left(\frac{3\vec{r}(\vec{S}.\vec{r})}{r^5}-\frac{\vec{S}}{r^3}\right)\right]$. Cette interaction peut être mise sous la forme d'une représentation tensorielle $\vec{S}.\tilde{A}.\vec{I}$. Les composantes du tenseur hyperfin dépendent à la fois d'une contribution isotrope $A_{iso}\vec{S}.\vec{I}$ (polarisation du cœur ou contribution de Fermi) et d'une contribution anisotrope dite dipolaire $\vec{S}.\tilde{A}_{aniso}.\vec{I}$. On peut expliciter d'avantage ces notions dans le cas où l'état orbital de l'électron non apparié est une combinaison linéaire d'harmoniques sphériques du type $|\Psi\rangle=\sum_i a_i|\Psi_i\rangle$. On définit la constante hyperfine isotrope par $A_{iso}=\frac{16\pi}{3}\beta\beta_N|a_0|^2|\Psi_0(0)|^2$ et le terme anisotrope par $\vec{S}.\tilde{A}_{aniso}.\vec{I}=2\beta_N\sum_{l,l'}a_l a_{l'}{}^*\langle\Psi_{l'}|3\frac{(\vec{l}.\vec{r}).(\vec{S}.\vec{r})}{r^5}-\frac{(\vec{l}.\vec{S})}{r^3}|\Psi_l\rangle$ *avec* $|l-l'|=0,2$.

La simulation numérique des spectres R.P.E. à l'aide de l'Hamiltonien de spin permet de déterminer les paramètres spectroscopiques et d'identifier la nature des ions paramagnétiques dans le matériau. Cependant, cette opération est rendue complexe lorsque le matériau est polycristallin car les sites sont orientés dans toutes les directions par rapport au champ magnétique appliqué.

X.3. Préparation et mesures expérimentales

L'échantillon , possédant des entités paramagnétiques dotés d'un moment magnétique $\vec{M}=\beta\tilde{g}\vec{S}$, est introduit dans un tube en quartz ultra-pur et placé dans une cavité résonante (figure II.10). Cette dernière est excitée par une onde hyperfréquence et l'échantillon est placé au centre de la cavité dans un ventre du champ magnétique de radio-fréquence ($H_{r.f}$). Un champ magnétique statique d'amplitude B= [0,1 tesla] provoque un éclatement des niveaux de spin $|S,m_s\rangle$ et une absorption de puissance micro-onde se produit avec une probabilité proportionnelle à $\langle S,m_s|\vec{H}_{r.f}.\vec{S}|S,m'_s\rangle$. Cette absorption se traduit par une raie de résonance d'intensité $\Im(B)=|\langle S,m_s|\vec{H}_{r.f}.\vec{S}|S,m'_s\rangle|^2 f(B)$. La fonction f(B) représente la forme de raie (Lorentzienne ou Gaussienne). En pratique, dans une expérience de R.P.E., on enregistre la dérivée $\frac{d\Im(B)}{dB}$.

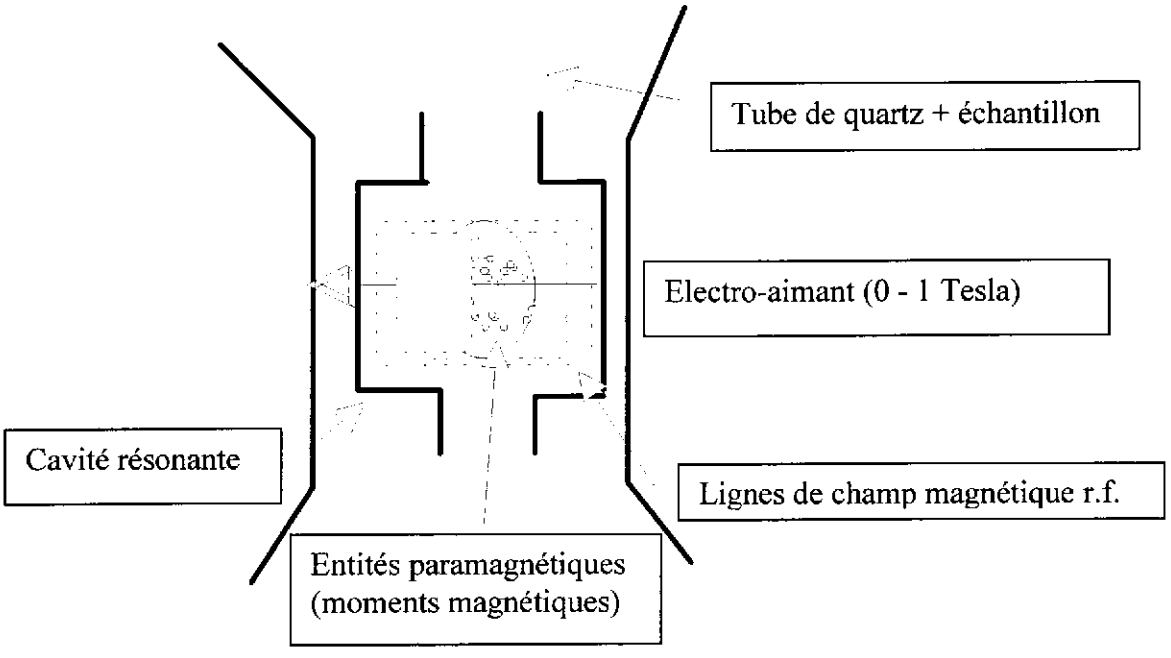


Figure II.10 : *Schéma simplifié d'un dispositif expérimental de R.P.E.*

Lorsque les ions paramagnétiques ont des noyaux porteurs de spins nucléaires, un éclatement supplémentaire des niveaux se produit par l'interaction hyperfine entre le spin électronique et nucléaire. La courbe d'absorption va être scindée en un nombre de raies défini par la multiplicité du spin nucléaire. Une telle structure hyperfine sur le spectre R.P.E. peut apporter une information précieuse sur la nature de l'ion paramagnétique.

XI. Mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation

XI.1. Présentation

L'appareil de mesures PPMS (Physical Properties Measurement System) Modèle 6000 de Quantum Design (voir figure II.11), permet, entre autre, de mesurer l'aimantation directe (DC) d'un échantillon et sa susceptibilité magnétique alternative (AC) dans la gamme de température [1.8 - 350 K] sous un champ magnétique pouvant varier de 0 à 7 teslas.

Le Modèle 6000 peut enregistrer, de façon automatique, l'aimantation DC et la susceptibilité AC au cours d'une même séquence et à chaque étape de la mesure.

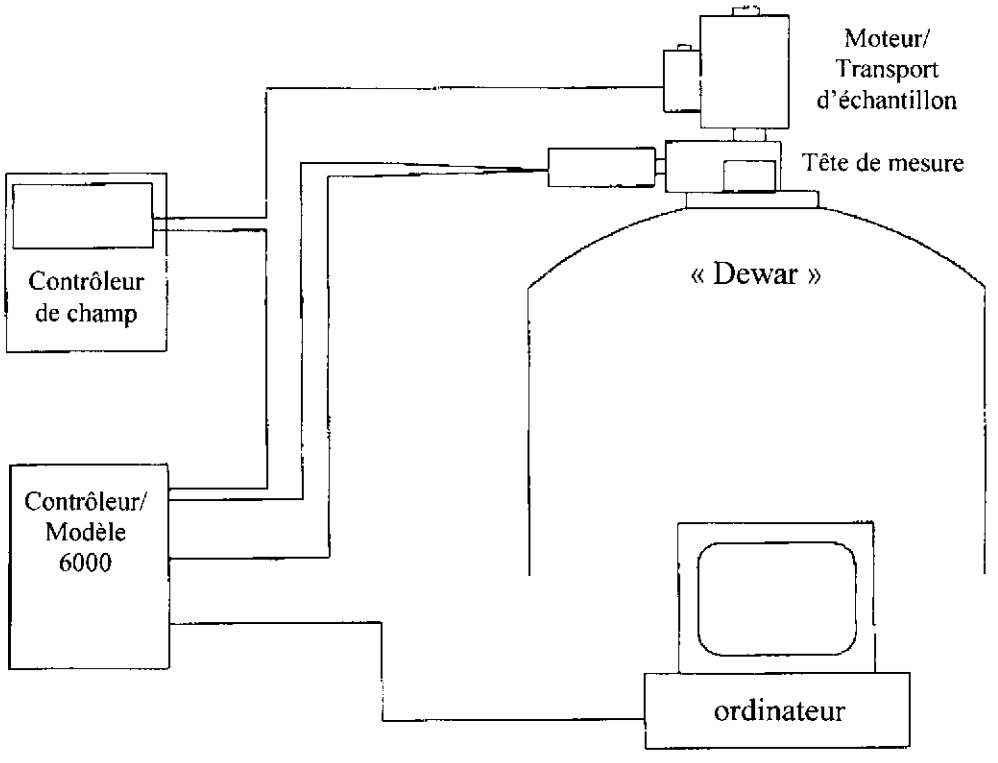


***Figure II.11** : Schéma simplifié de l'appareil PPMS en configuration de mesures magnétiques.*

XI.2. Préparation d'un échantillon

L'échantillon (typiquement, de l'ordre de 250 mg de poudre), enfermé dans une gélule pharmaceutique blanche diamagnétique, est encastré à l'extrémité d'une paille elle-même diamagnétique. Cette dernière est fixée au bout d'une longue tige solidaire d'un moteur qui peut lui imposer un mouvement longitudinal, parallèlement au champ magnétique.

L'enceinte contenant l'échantillon est placée sous vide avant la mesure. Le refroidissement se fait par évaporation d'helium liquide stocké dans un « dewar » placé autour de l'échantillon, lui même entouré d'une gaine contenant de l'azote liquide (voir figure II.12).

L'environnement proche de la sonde de mesure de l'appareil PPMS est représenté à la figure II.13.

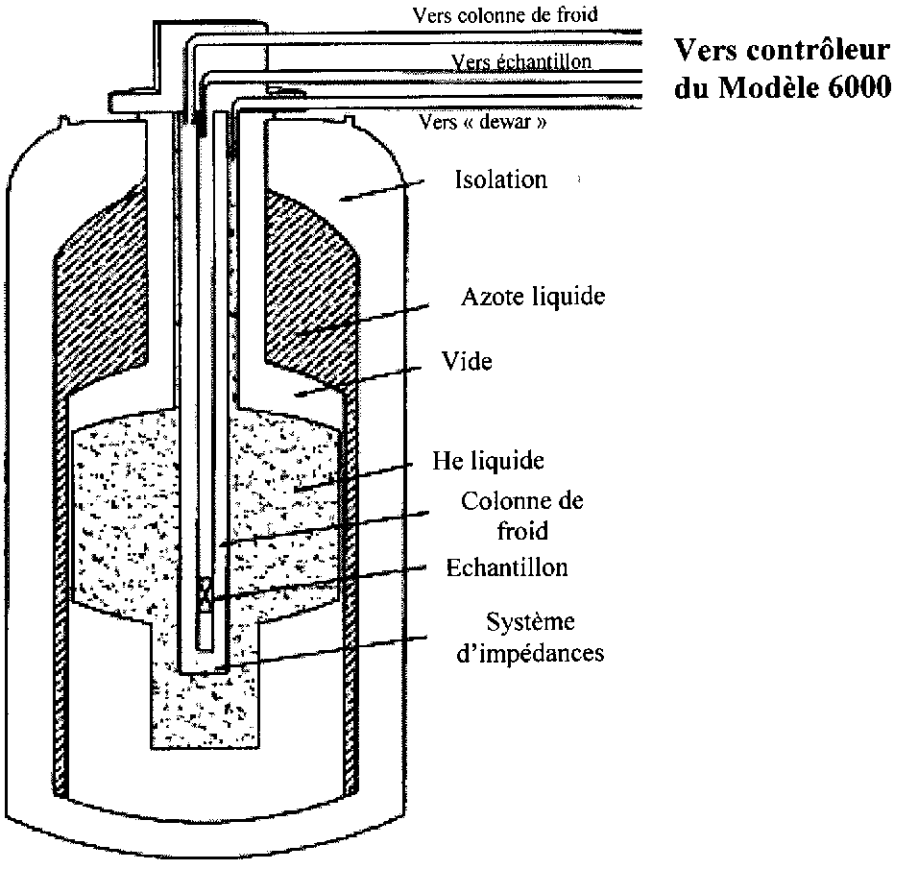


Figure II.12 : *Description générale de l'enceinte de mesure (dewar) contrôlée par le Modèle 6000 dans l'appareil PPMS.*

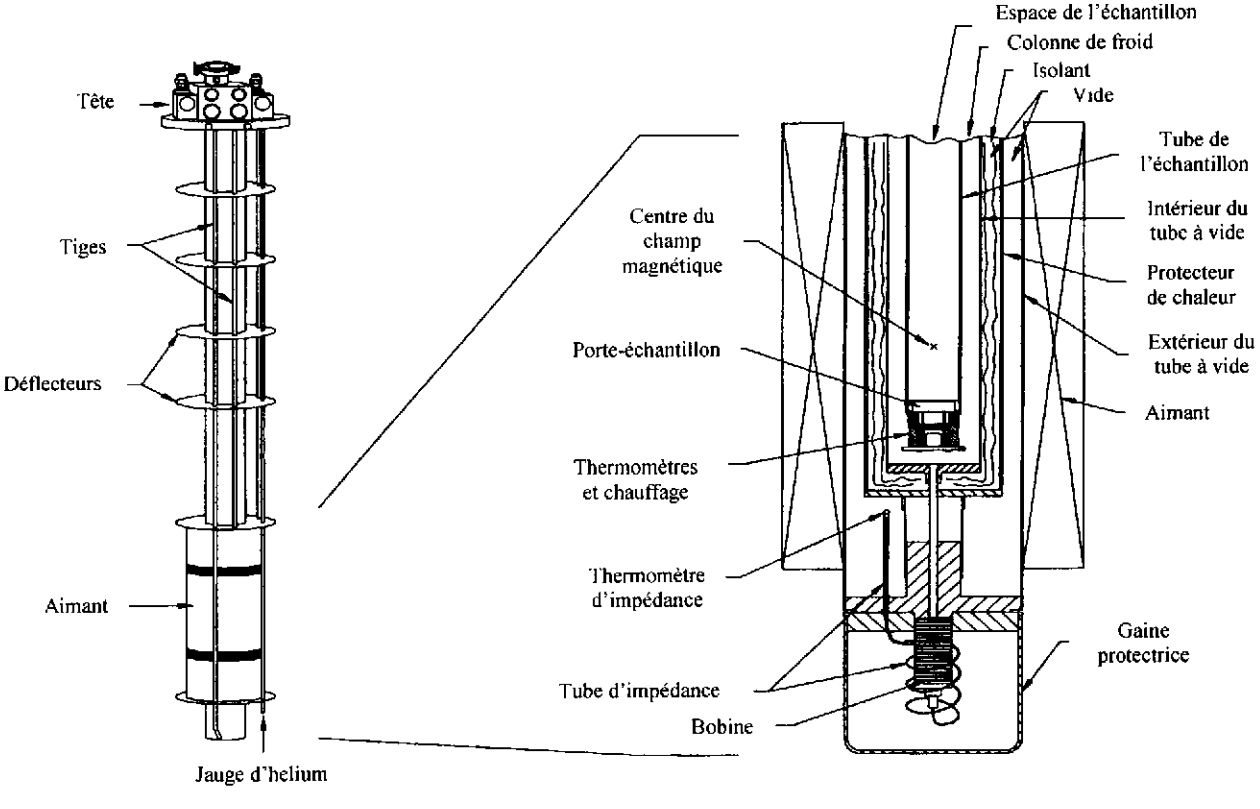


Figure II.13 : *Environnement proche de la sonde de mesure de l'appareil PPMS.*

XI.3. Mesures de susceptibilité AC

Les mesures de susceptibilité AC, ne révèlent pas directement le moment magnétique de l'échantillon. Ici, l'appareil ajoute un petit champ magnétique alternatif de la forme A.sinωt, où A est l'amplitude du champ et ω la fréquence, en supplément du champ principal appliqué par l'aimant supraconducteur de l'appareil puis mesure la réponse du moment magnétique du matériau en question. La réponse est de la forme M.sin(ωt+φ), où M est l'amplitude du moment définie par $M^2 = (M'^2+M''^2)$ et φ la phase telle que $\varphi = \tan^{-1}(M''/M')$; M' et M'' étant respectivement les composantes en phase et en quadrature de phase. Donc, à la fois l'amplitude de la variation du moment dM et la phase sont reportées. Ainsi, il est possible de déduire la susceptibilité AC en divisant l'amplitude de cette variation du moment par l'amplitude du champ alternatif dH : $\chi_{ac} = dM/dH$. Autrement dit, la mesure donne la pente locale de la courbe d'aimantation pour une valeur de champ donnée avec une sensibilité de mesure de 10^{-8} u.e.m.

Lors de nos manipulations, l'amplitude du petit champ magnétique alternatif est généralement de 14 Oe, la fréquence de 1234 Hz pour une durée d'acquisition par point de 5 s.

XI.4. Mesures d'aimantation DC

Les mesures d'aimantation DC donnent le moment magnétique M d'un échantillon monocristallin ou pulvérulent dans un champ magnétique H à une température donnée (sensibilité = 2.5×10^{-5} u.e.m.).

L'appareil PPMS n'utilise pas la technologie SQUID pour réaliser les mesures d'aimantation DC puisque l'échantillon est translaté par un moteur à travers une bobine de détection en approximativement 0.05 seconde, et l'appareil analyse le flux induit dans l'échantillon sous l'effet du champ afin de déterminer son moment magnétique. La tension mesurée par la bobine est proportionnelle à la variation de flux magnétique et le moment effectif du matériau est obtenu en intégrant numériquement le profil de tension. Les données intégrées peuvent aussi servir à calculer la position du centre de l'échantillon.

Partie B

Synthèse et caractérisation structurale

Introduction

La découverte au Laboratoire des Fluorures d'un nouveau dopant possible du sesquioxyde de vanadium, le molybdène [87], est à l'origine de cette thèse. L'un des buts de ce travail était de préparer des échantillons en quantité suffisante pour permettre une étude structurale par diffraction neutronique, et une étude des propriétés physiques élémentaires de ces matériaux. Il était donc important dans un premier temps de préciser les méthodes de préparation possibles de cette nouvelle famille, et d'en déterminer l'extension en terme de taux de dopage.

Le mode de synthèse utilisé lors de la découverte de cette famille consistant à chauffer sous vide secondaire un mélange de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2, la question se posait du degré d'oxydation réel du molybdène dans ces composés. Le fait que le rayon ionique de Mo^{4+} (0.65 Å) soit sensiblement comparable à celui de V^{3+} (0.64 Å) et que d'autres éléments tétravalents (Ti^{4+}, Zr^{4+}, V^{4+}) soient déjà des dopants connus de V_2O_3 plaide en faveur d'un état tétravalent du molybdène. Ceci dit, un autre dopant très connu de V_2O_3 se trouve dans la même colonne du tableau périodique que le molybdène, il s'agit du chrome au degré +3 ; il n'est donc pas impossible que, malgré un rayon ionique plus important (0.69 Å), le molybdène se retrouve également à l'état trivalent dans cette nouvelle famille. Un autre but de ce travail était donc de préciser les degrés d'oxydation cationiques (en particulier du molybdène) et leur stabilité (nous avons signalé, dans la partie précédente, la tendance à l'oxydation du sesquioxyde de vanadium) dans ces composés. Nous utiliserons toujours la notation $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour caractériser nos matériaux et la valeur maximale de δ sera stipulée dans le chapitre 4.

Enfin, l'objet essentiel de l'étude structurale entreprise était de préciser l'incidence du dopage au molybdène sur la structure du sesquioxyde, à température ambiante et à basse température, afin d'en comparer les caractéristiques avec celles d'autres dopants connus.

Cette partie du mémoire sera structurée comme suit :

Dans le chapitre 3, nous expliquerons les différentes méthodes de synthèse testées en vue de l'obtention de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Une étude par diffraction des rayons X a permis à la fois de montrer que trois voies de synthèse aboutissent à la formation de composés purs et de vérifier en partie le principe de la substitution dans ces composés. Les conséquences de l'oxydation sur nos matériaux ont pu être évaluées par la technique de R.P.E. Enfin, une analyse thermique quantitative des phases a permis d'évaluer le pourcentage d'une forme

structurale par rapport à l'autre et de distinguer les différentes températures de transition pour divers taux de substitution.

Nous verrons ensuite quelles sont les variations structurales des phases M et I en fonction du taux de dopage et de la température, déterminées par une étude de diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre. Etrangement, ce type d'analyse systématique sur tout le domaine thermique n'est pas très fréquent dans la littérature, y compris pour V_2O_3. Nous étudierons dans un premier temps les variations structurales de la phase M à température ambiante et de la phase I à 10 Kelvins en fonction de la quantité de vanadium substitué (chapitre 4). Ceci nous permettra, entre autres, de préciser le degré d'oxydation du molybdène dans ces composés. Nous examinerons ensuite les évolutions cristallographiques des phases M et I pour différents taux de dopage en fonction de la température (chapitre 5). A chaque fois, et lorsque cela sera possible, nous comparerons nos résultats avec ceux déjà connus pour V_2O_3 ainsi que pour les autres phases dopées.

Partie B

Synthèse et caractérisation structurale

Chapitre 3

Synthèse et diagramme thermique des phases

I. Synthèse

La préparation des composés pulvérulents de formulation $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ a été essentiellement réalisée en four haute fréquence (H.F.) sous vide secondaire selon le mode opératoire décrit dans le chapitre 2. Environ 5 grammes de chacun des composés dopés à 0, 1, 2, 3, 4, 5% et 3 grammes de chaque composé tel que x = 10 et 20% ont été synthétisés.

I.1. Préparation en four H.F. sous vide secondaire à partir de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2

V_2O_3 stœchiométrique est obtenu à partir de V_2O_5 commercial disposé dans une nacelle d'alumine et chauffé à 550°C pendant une vingtaine d'heures puis à 800°C pendant 1 jour sous flux d'hydrogène pur. L'utilisation d'hydrogène dilué (6% H_2 ; 94% N_2) permet également d'obtenir V_2O_3, mais requiert un temps de chauffage plus long entre 800 et 1000°C.

Une préparation commerciale de MoO_3 réduit sous hydrogène pur durant une quinzaine d'heures à 500°C donne MoO_2.

Les premières tentatives de synthèse qui ont abouti aux composés désirés ont été réalisées en plusieurs recuits sur des mélanges broyés de $V_{2-\delta}O_3$ et de MoO_2 préparés dans les proportions stœchiométriques voulues et introduits dans un creuset de molybdène chauffé à 1000°C environ. Afin de montrer que le molybdène métallique provenant du creuset utilisé n'intervenait pas dans les réactions de substitutions, des essais à partir de $V_{2-\delta}O_3$ et de MoO_2 ont été réalisés avec succès dans un creuset de carbone graphite.

Le chauffage d'un mélange de molybdène métallique et de MoO_2 dans des proportions telles qu'il pourrait favoriser la formation de molybdène au degré d'oxydation +3 ($Mo + 3MoO_2 \equiv Mo_4O_6 \equiv 2Mo_2O_3$) dans $V_{2-\delta}O_3$ n'a jamais contribué à la formation de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pur. En fait, seul MoO_2 participe au dopage de $V_{2-\delta}O_3$ alors que Mo reste toujours présent dans le mélange. La quantité de molybdène métallique peut même augmenter lorsque la température est trop élevée par rapport à la température « idéale » de synthèse puisque MoO_2 se réduit rapidement. La présence, même minime, de Mo dans le mélange empêche alors toute formation de composés $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ purs.

Ainsi, la réaction de synthèse est la suivante :

$$(1-x)\ V_{2-\delta}O_3 + (2-\delta)x\ MoO_2 \xrightarrow[\text{vide } 2^{\text{aire}}]{t = 870°C} (V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3 + (½-\delta)x\ \overrightarrow{O_2}$$

Typiquement, lorsque les conditions de synthèse sont optimales, 1 gramme de composé dopé à 3% en molybdène s'obtient après plusieurs recuits et broyages en une centaine d'heures. Cette masse est le maximum que l'on ait pu obtenir en une seule fois à partir des

mêmes réactifs. Pour les dopages supérieurs, il est presque impossible d'obtenir cette quantité de produit en une fois y compris après de multiples recuits. Or, il nous fallait préparer des quantités suffisantes de chaque matériau pur dans le but de réaliser leur caractérisation structurale et les mesures physiques. C'est pourquoi, il a été nécessaire d'effectuer des synthèses de longue durée sur de plus faibles quantités de produit de départ, soit généralement 0.3 gramme de $V_{2-\delta}O_3$. Idéalement, les temps de synthèse pour 0.3 gramme de produit pur varient alors de quelques heures pour les faibles dopages à une vingtaine d'heures pour $x = 10\%$ et près de 140 heures pour $x = 20\%$.

Malheureusement, lorsque les préparations et les conditions de chauffage des échantillons ont été scrupuleusement répétées d'une synthèse à l'autre, les produits obtenus n'ont pas toujours été purs. En effet, sur les quelques 800 tentatives de synthèse en four haute fréquence sous vide secondaire, seule la moitié environ ont mené aux produits désirés.

Cette synthèse délicate créée certaines contraintes sur le matériel utilisé, comme la passivation des thermocouples ou celle des creusets utilisés, qui modifient à leur tour les conditions de synthèse des composés. Le nettoyage de ces constituants entre chaque recuit nécessite un réajustement de la température « idéale » de synthèse. Or, une température supérieure à cette température « idéale » de quelques degrés, voire d'un seul degré, suffit à réduire MoO_2 en Mo. Au-delà de 1000°C, à $V_{2-\delta}O_3$ s'ajoute des composés tels que VC_xO_z et MoOC par réaction des constituants de départ avec le carbone provenant du creuset graphite. Au contraire, si la température est trop basse, la réaction est incomplète car MoO_2 ne réagit pas ou donne lieu à la formation d'une phase intermédiaire, déterminée comme étant $Mo_{1-y}V_yO_2$, qui n'évolue pratiquement plus si la température n'est pas réajustée.

Des synthèses ont également été effectuées dans un creuset de carbone vitreux, de surface plus lisse que celle du graphite, mais cela n'a pas empêché la passivation interne du creuset et n'a donc pas amélioré de façon significative la vitesse de production des matériaux recherchés.

Des essais de synthèse à partir du mélange des poudres de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2 comprimé sous forme de pastille et chauffé dans les mêmes conditions que précédemment, ont également donné naissance à $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Néanmoins, ce type de préparation n'accélère pas la vitesse de synthèse de nos matériaux et donne même plus souvent lieu à l'apparition de Mo dans le mélange.

Pour chaque type de dopage, le recuit final de toutes les portions d'échantillon regroupées dans le même creuset, a été réalisé à une température inférieure à la température de synthèse, pour éviter toute réduction du molybdène substitué.

Le diagramme de diffraction des rayons X brut d'un échantillon de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ avec $x = 0.20$, enregistré sur le diffractomètre D8 (voir chapitre 2), en géométrie $\theta/2\theta$, est

représenté sur la figure III.1 de 20 à 120° en 2θ, à température ambiante. La longueur d'onde utilisée est celle du cuivre K_α, le monochromateur est en graphite, le temps d'acquisition est de 15 secondes par pas de comptage de 0.02° et la fente d'analyse est de 0.2°.

Le diagramme de diffraction des rayons X de cet échantillon, enregistré sur le diffractomètre Siemens D501 (voir chapitre 2), en géométrie θ/2θ, est représenté sur la figure III.2 de 23.5 à 41.5° en 2θ, à température ambiante. La longueur d'onde est celle du cuivre K_α, le monochromateur est en graphite, le temps d'acquisition est de 2 secondes par pas de comptage de 0.08°. On peut d'ores et déjà remarquer que la substitution du molybdène dans $V_{2-\delta}O_3$ entraîne le déplacement progressif des réflexions liées au plan Π_h, comme la réflexion (110), vers les distances les plus faibles et celles des réflexions liées à l'axe *c*, comme la réflexion (006), vers les distances les plus élevées. Ces déplacements de réflexions, ainsi que la disparition des réflexions correspondant à MoO_2 (les indices de Miller, distances réticulaires et intensités calculées de MoO_2 sont données en annexe III), Mo ou tout produit intermédiaire de réaction, sont les signes que l'insertion de molybdène dans $V_{2-\delta}O_3$ a été effectuée et est complète.

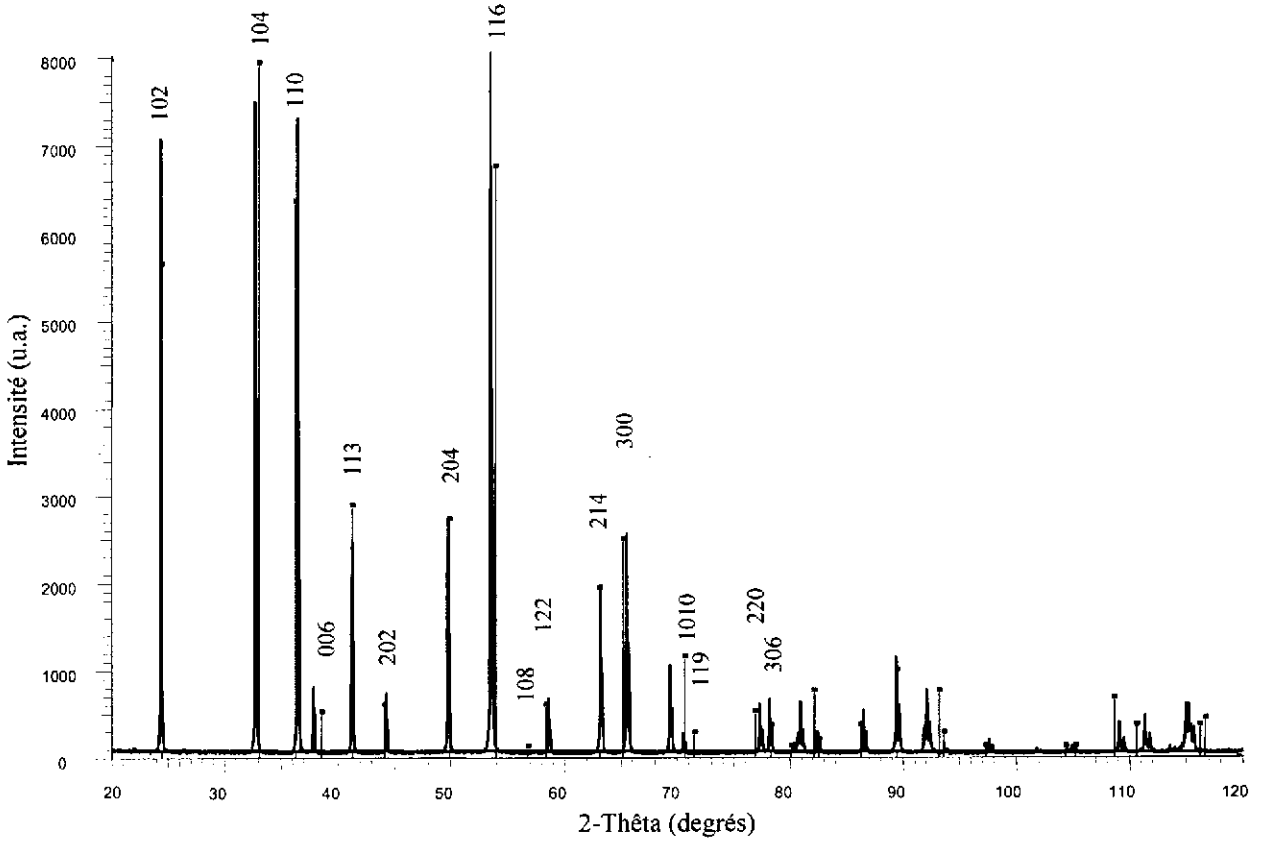


Figure III.1 : *Diagramme de diffraction des rayons X de $(V_{0.80}Mo_{0.20})_{2-\delta}O_3$ enregistré sur l'instrument D8 à température ambiante. Pour plus de clarté, les indices des réflexions au-delà de 2θ = 80° ont été omis. Les traits verticaux représentent les réflexions de V_2O_3.*

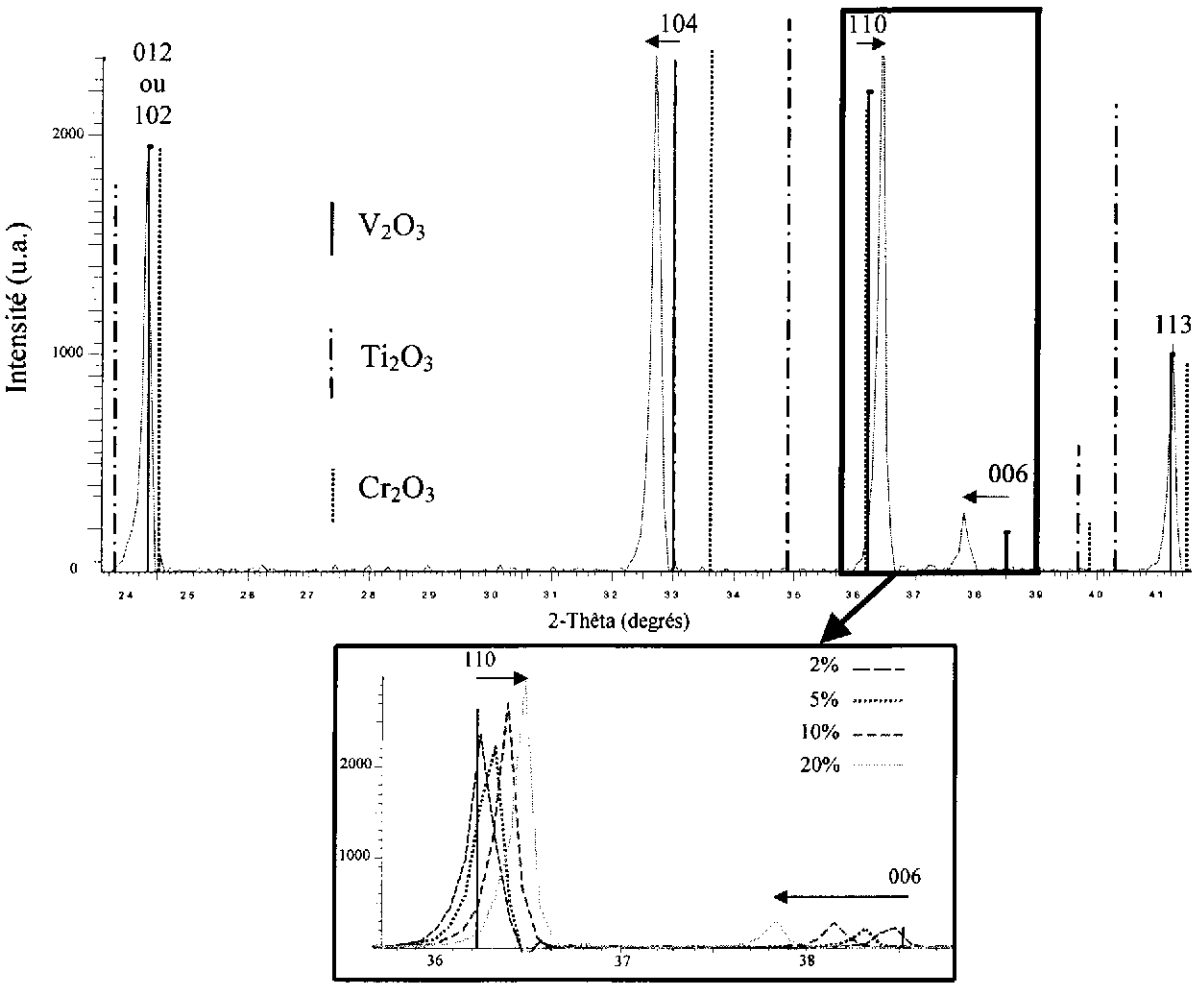


Figure III.2 : *Diagramme de diffraction des rayons X de $V_{2-\delta}O_3$ dopé à 20% par le molybdène, à température ambiante. V_2O_3 est symbolisé par les traits pleins verticaux. Les déplacements de réflexions dus au dopage sont matérialisés par les flèches.*

I.2. Préparation en four H.F. sous vide secondaire à partir de $V_{2-\delta}O_3$ et $Mo_{1-y}V_yO_2$

Dans la section qui précède, nous avons évoqué la présence d'une phase intermédiaire, identifiée comme étant $Mo_{1-y}V_yO_2$, lors de la synthèse de nos échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à partir du mélange pulvérulent de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2.

En effet, dés le premier recuit, $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2 passent tous deux par des états substitués intermédiaires qui sont respectivement $(V_{1-y}Mo_y)_{2-\delta}O_3$ et $Mo_{1-y}V_yO_2$ (voir figure III.3), pour finalement donner, après la série de recuits que requiert l'échantillon en question, le composé $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

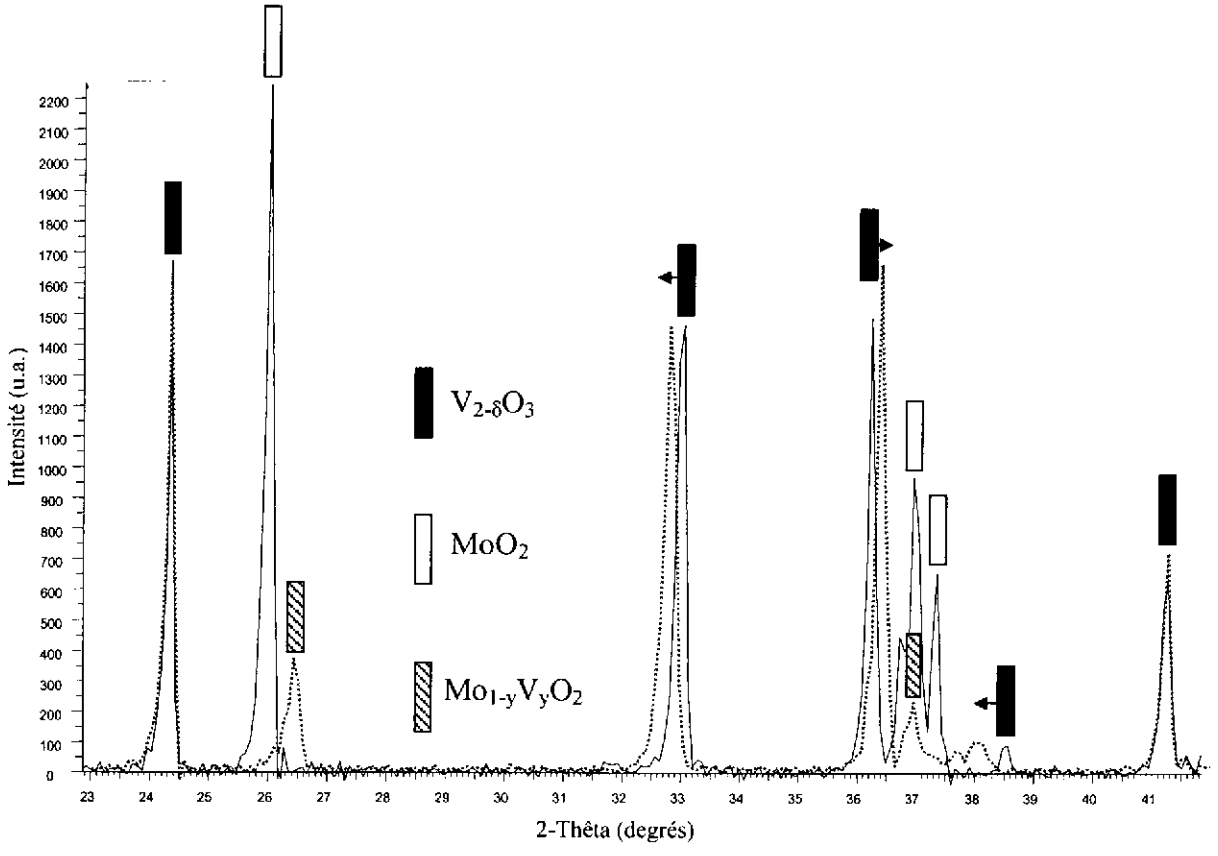


Figure III.3 : *Diagrammes de diffraction des rayons X d'un mélange de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2 avant chauffage (trait plein) et après un premier recuit (pointillés). Les déplacements des réflexions en 2θ dus au dopage sont matérialisés par les flèches.*

Nous nous sommes servis de cette constatation pour tester une autre méthode de synthèse à partir d'un mélange de $V_{2-\delta}O_3$ et de $Mo_{1-x}V_xO_2$. Cette dernière famille, déjà connue dans le domaine $0 \leq x \leq 0.55$, peut-être obtenue en chauffant à 640°C pendant 24 heures, puis à 1000°C pendant 72 heures, un mélange, dans les proportions appropriées, de poudres de MoO_3, V_2O_5 et Mo introduit dans un tube de silice scellé sous vide [88]. Après les divers recuits nécessaires, nous avons effectivement pu obtenir $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour $0 < x \leq 0.20$. Cette méthode de préparation permet de diminuer les temps de synthèse de manière significative, notamment pour les dopages importants. Par exemple, pour x = 20%, le temps de recuits est écourté de 40 heures. Mais les problèmes rencontrés au cours du précédent mode de préparation sont encore présents.

Outre le fait que les temps de synthèse de nos échantillons soient ici diminués, cette méthode nous a permis de vérifier les transformations qui s'opèrent lors de la synthèse de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Ces transformations peuvent être décrites par les évolutions des compositions des poudres élémentaires du mélange (figure III.4), chaque grain d'oxyde élémentaire s'enrichissant progressivement en l'autre élément.

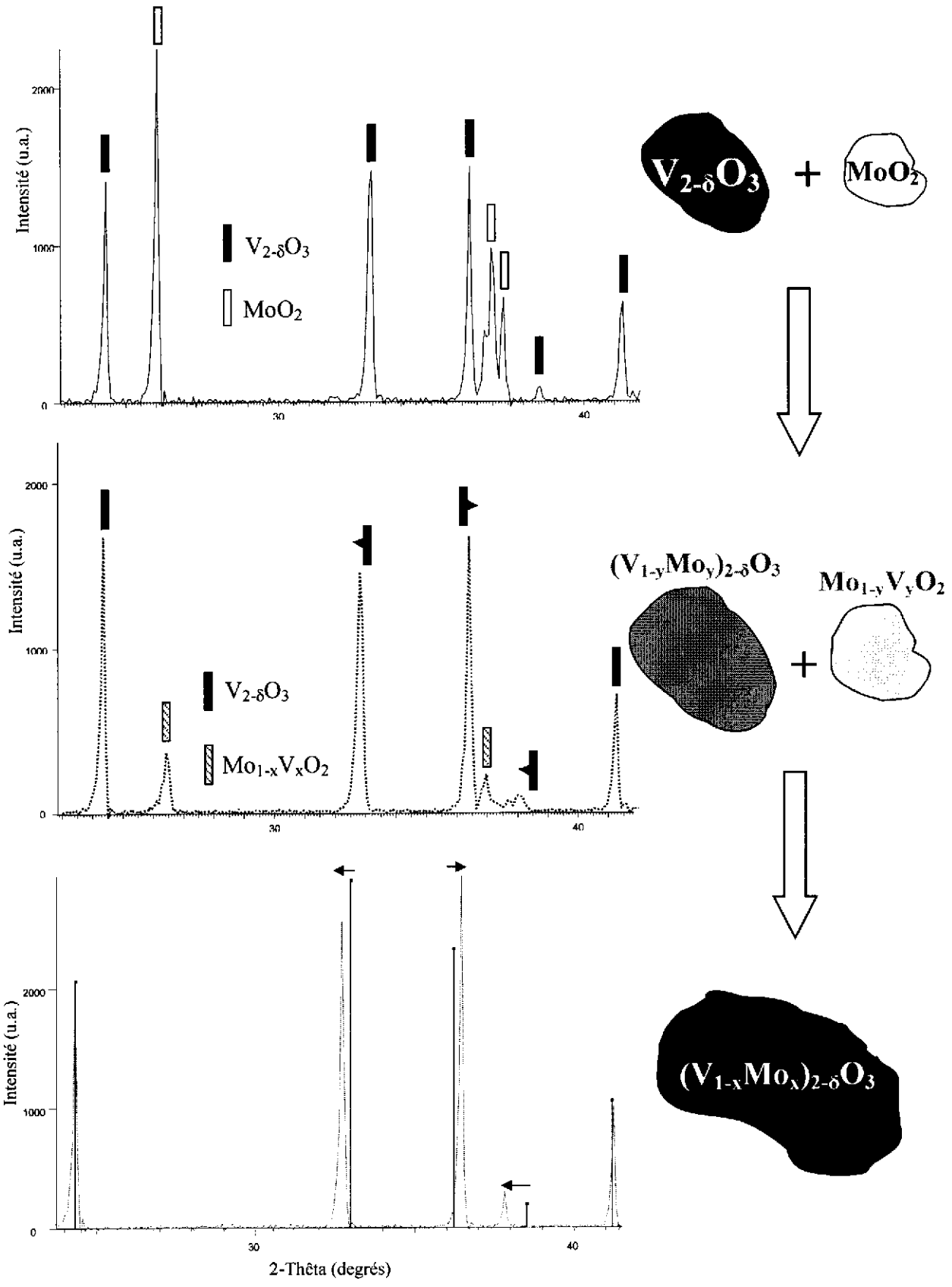


Figure III.4 : *Les diffractogrammes de référence (haut), intermédiaire (centre) et du composé non dopé (bas) sont associés aux transformations des grains élémentaires de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2 au cours de la synthèse de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Les flèches indiquent les déplacements en 2θ des réflexions de $V_{2-\delta}O_3$ dopé par rapport à $V_{2-\delta}O_3$.*

Au contact d'un grain de $V_{2-\delta}O_3$, le molybdène contenu dans MoO_2 se substitue au vanadium pour former $(V_{1-y}Mo_y)_{2-\delta}O_3$ tandis que du vanadium entre dans MoO_2 pour donner $Mo_{1-y}V_yO_2$. Ainsi, MoO_2 disparaît très rapidement du mélange en laissant place à $Mo_{1-y}V_yO_2$ et en moyenne, tous les grains de $V_{2-\delta}O_3$ ont alors incorporé du molybdène. Ensuite, les recuits successifs permettent la substitution du molybdène de $Mo_{1-y}V_yO_2$, dont les réflexions disparaissent progressivement, dans $(V_{1-y}Mo_y)_{2-\delta}O_3$, et le vanadium réintègre peu à peu $(V_{1-y}Mo_y)_{2-\delta}O_3$. Au cours des différents recuits, il est généralement nécessaire d'abaisser très légèrement la température du four car plus le dopage de $V_{2-\delta}O_3$ est important et plus le molybdène contenu dans $Mo_{1-y}V_yO_2$ paraît être sensible à la réduction sous forme de molybdène métallique. Finalement, quand toutes les conditions de synthèse sont réunies, $Mo_{1-y}V_yO_2$ disparaît totalement du mélange et seul le composé $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pur est présent dans le creuset.

I.3. Préparation par réduction de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ sous hydrogène

Une autre voie de synthèse de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ a été expérimentée à partir de composés $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$, $0 \leq x \leq 0.30$, composés déjà répertoriés dans la littérature [89, 90].

Des monocristaux de $(V_{0.70}Mo_{0.30})_2O_5$ peuvent être isolés dans un mélange résultant de la réaction de MoO_3, V_2O_5 et V_2O_3 chauffé en tube scellé à 650°C pendant 2 jours [89]. La symétrie de V_2O_5 varie lors de la substitution par le molybdène (orthorhombique vers monoclinique à partir de $x = 0.20$).

De la même manière, le mélange de V_2O_5 et MoO_3 en proportions stœchiométriques, chauffé en tube de silice scellé ou à l'air dans un creuset d'alumine, entre 600 et 700°C pendant 24 heures, conduit à la formation de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ [90]. Mais il est très difficile d'obtenir ce dernier composé seul. En effet, la présence de V_2O_5 et MoO_3 n'ayant pas réagi est souvent détectée.

Toutefois, le produit de la réaction de V_2O_5 et MoO_3 commerciaux, formé après 2 jours à 650°C en tube de silice scellé sous vide et réduit sous hydrogène dilué, fait apparaître V_2O_3 dopé au molybdène.

Le vanadium au degré d'oxydation +5 passe par différents états d'oxydation intermédiaires lors de sa réduction sous hydrogène. De plus, par réduction de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$, il n'est pas rare de voir apparaître du molybdène métallique dans le mélange avant d'obtenir V_2O_3 dopé au molybdène pur.

Les premières synthèses de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à partir de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ ont été réalisées dans l'enceinte d'un appareil d'analyse thermogravimétrique sur de petites quantités de produit. Par exemple, un échantillon de 40 mg de $(V_{0.98}Mo_{0.02})_2O_{5+z}$ chauffé à 500°C sous hydrogène dilué pendant 50 heures mène à $(V_{0.98}Mo_{0.02})_{2-\delta}O_3$ pur.

Il est également possible de réduire 100 mg environ de $(V_{0.95}Mo_{0.05})_2O_{5+z}$ sous hydrogène dilué en chauffant le composé, déposé dans une nacelle en platine en four tubulaire à 500°C pendant 3 jours, puis à 850°C pendant une semaine, pour donner $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$

pur. Un chauffage à une température supérieure à 500°C les premiers jours entraîne systématique la réduction sous forme de molybdène métallique du molybdène contenu dans l'échantillon initial.

L'oxydation à l'air de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 660°C, entraîne la formation de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ en quelques heures.

Ainsi, la réaction de réduction de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ en $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ est réversible :

$$(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z} \underset{\text{Air, 660°C}}{\overset{\text{H}_2\text{ dilué, 500°C puis 850°C}}{\rightleftharpoons}} (V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3 + \overrightarrow{O_2}$$

Tous les essais de dopage de V_2O_3 supérieur à 5% en molybdène par cette méthode ont échoué. Seuls des échantillons de masse inférieure à 100 mg ont pu être préparées dans ces conditions avec succès.

I.4. Tentatives infructueuses

I.4.a. En tube scellé

D'autres voies de synthèse de composés pulvérulents ou de monocristaux de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ ont été explorés.

Le mélange de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2, dans les proportions stœchiométriques, chauffé jusqu'à 900°C en tube de platine scellé, ne conduit pas au dopage de $V_{2-\delta}O_3$, y compris après 2 mois de recuits successifs. Pourtant, la phase intermédiaire $Mo_{1-y}V_yO_2$ apparaît, mais les recuits ne permettent apparemment pas dans ce cas la substitution du molybdène au vanadium de $V_{2-\delta}O_3$. Le chauffage de ces préparations à des températures plus élevées ($900 < T < 1200$°C) entraîne l'oxydation d'une partie de $V_{2-\delta}O_3$ en V_3O_5. A noter, qu'à ces températures, des cristaux sous forme d'aiguilles de molybdène métallique apparaissent. D'autres échantillons inhomogènes et mal cristallisés, qui contiennent du vanadium, du molybdène et de l'oxygène en proportions variables, ont été obtenus parmi la poudre ($V_{2-\delta}O_3$ non oxydé n'étant pas dopé, et une autre partie du mélange contient la phase intermédiaire $Mo_{1-y}V_yO_2$).

Contrairement aux essais réalisés en four haute fréquence sous vide secondaire, le chauffage, aux alentours de 900 °C, d'un tube de platine scellé contenant un mélange de $V_{2-\delta}O_3$, MoO_2 et Mo fait disparaître le molybdène métallique. La phase intermédiaire $Mo_{1-y}V_yO_2$ est bien présente, mais les divers recuits à des températures différentes n'ont pas laissé apparaître de dopage de $V_{2-\delta}O_3$. Ceci peut être une indication qu'une réduction de MoO_2 est nécessaire.

Les mêmes préparations placées dans un tube de platine non fermé introduit dans un tube de silice scellé sous vide donnent des résultats identiques aux précédents (le tube de platine protège le mélange de toute réaction avec la silice).

L'utilisation de 2 à 50 mg de $TeCl_4$ comme agent chimique de transport [91, 92] situé à l'intérieur d'un tube de silice scellé sous vide contenant un tube de platine dans lequel est placé le mélange, chauffé entre 700°C et 1100°C, n'a pas permis d'obtenir des cristaux de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Les produits de synthèse sont à nouveau $Mo_{1-y}V_yO_2$, V_3O_5 en cristaux le plus souvent maclés, et/ou les réactifs de départ qui n'ont pas réagi. Les résultats sont similaires lorsque l'iode est utilisé comme agent de transport.

I.4.b. Sous atmosphère contrôlée

Le chauffage à 950°C environ d'un mélange de $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2, placé dans une nacelle en platine, sous hydrogène dilué, conduit au dopage de $V_{2-\delta}O_3$ mais le composé pur n'a jamais pu être obtenu dans ces conditions. En effet, au cours des différents recuits, soit la phase intermédiaire $Mo_{1-y}V_yO_2$ ne disparaît pas, soit le molybdène métallique apparaît en dépit d'un ajustement précis de la température. Il est possible que la quantité d'hydrogène (environ 6%) contenu dans la bouteille d'hydrogène dilué utilisée pour les manipulations ou le débit du gaz soient des paramètres importants dans la préparation des composés purs.

Un mélange de V_2O_5 et MoO_2 disposé dans une nacelle en platine et chauffé jusqu'à 900°C sous hydrogène dilué mène au produit contenant $V_{2-\delta}O_3$ et MoO_2. Au-delà de cette température et jusqu'à 1200°C, ce type de mélange conduit à $V_{2-\delta}O_3$, Mo (en grosse quantité) ainsi que des cristaux de $V_xMo_yO_z$ en forme d'aiguilles. Malheureusement, tous les cristaux étudiés se sont révélés être maclés. Une analyse qualitative au microscope électronique à balayage montre que certains d'entre eux ne sont pas très homogènes. Une analyse quantitative de ces cristaux suggère des compositions du type $VMoO_3$, MoV_2O_6 ou encore MoV_4O_5 et V_2MoO_4...

Alors qu'un mélange de V_2O_5 et MoO_3 chauffé autour de 700°C dans un tube de platine scellé ou à l'air donne naissance au composé de formulation MoV_2O_8 [93], sous hydrogène dilué se forme un produit qui contient $V_{2-\delta}O_3$, MoO_2 et Mo. A des températures supérieures à 900°C, ce mélange mène à $V_{2-\delta}O_3$ et Mo.

Enfin, des essais de réduction de $V_{1-x}Mo_xO_2$ [94] sous hydrogène dilué n'ont pas permis d'obtenir d'échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

II. Effet de l'oxydation sur $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ mesuré par R.P.E.

Nous savons que l'oxydation de V_2O_3 modifie ses propriétés structurales et physiques (voir chapitre 1), allant même jusqu'à supprimer la TMI ($y \geq 0.02$ dans $V_{2-y}O_3$). Nous avons donc cherché à mesurer les écarts à la stœchiométrie dans nos composés. Les tentatives de quantification de ces écarts par analyse thermogravimétrique (A.T.G. : voir chapitre 2), après chauffage(s) à 1000°C sous hydrogène dilué, ont donné des résultats aberrants, avec des pertes de masse suggérant une oxydation telle que toute TMI aurait dû être

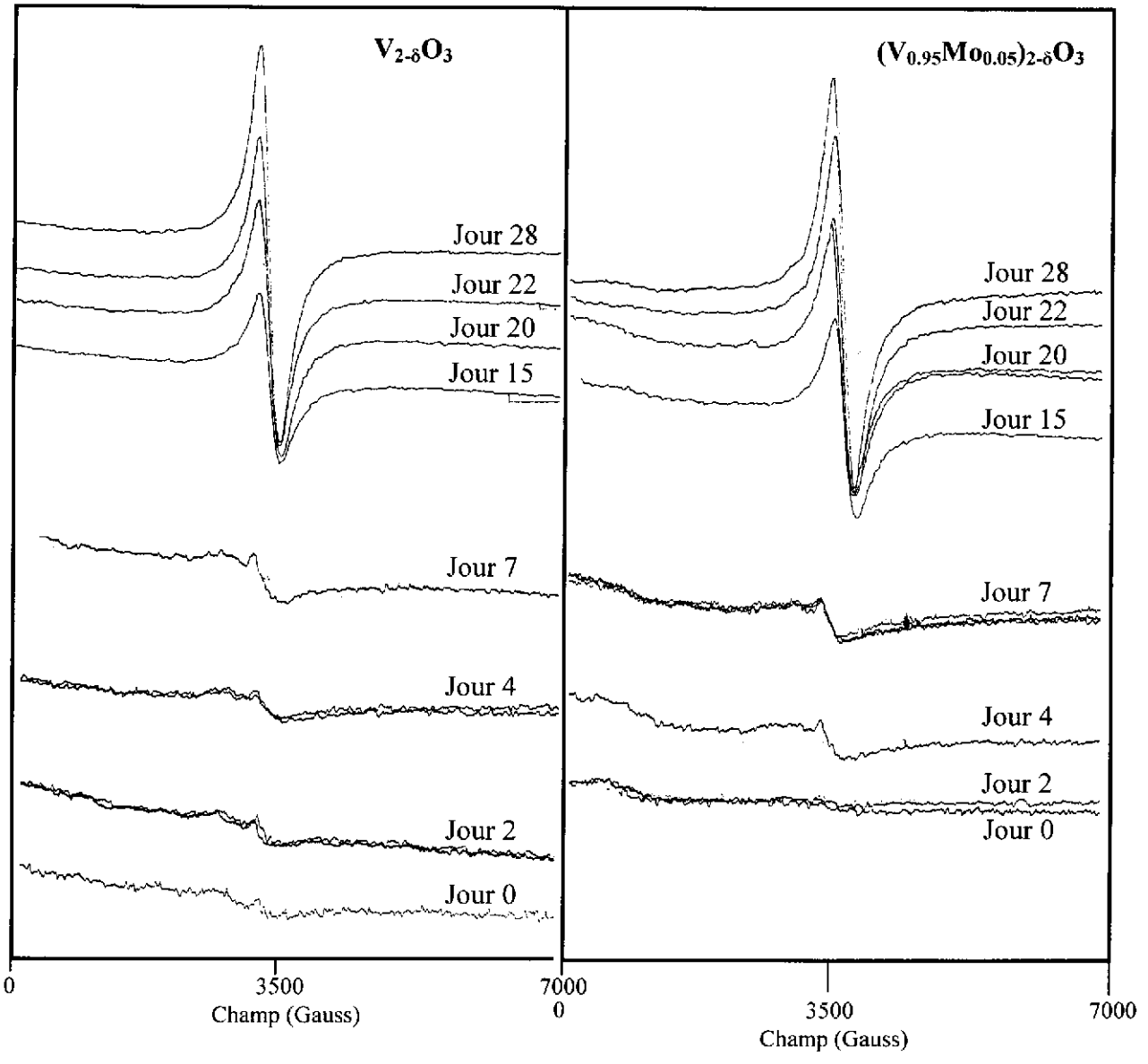
supprimée dans le composé non dopé. Ce n'était à l'évidence pas le cas, puisque la TMI mesurée dans cet échantillon est identique à celle observée dans V_2O_3 stœchiométrique (voir paragraphe suivant). Les pertes de masse observées en enceinte A.T.G. restent donc inexpliquées. Elles pourraient provenir d'une propension de ces échantillons à adsorber de l'eau ou du CO_2.

Par contre, la technique de spectroscopie R.P.E. s'est avérée très utile pour quantifier l'oxydation, ou au moins une partie de cette oxydation. En effet les spectres R.P.E. montrent, pour la plupart de nos échantillons, la présence d'une raie simple caractéristique de centres paramagnétiques à spin S = 1/2. La position du centre de la raie correspond à une valeur moyenne du tenseur magnétique de $\langle g \rangle \approx 1.95$ proche de la valeur $(2g_{\perp} + g_{//})/3 = 1.96$ trouvée pour des ions V^{4+} en coordinence octaédrique dans des verres oxygénés [95, 96]. Ceci prouve la présence de vanadium tétravalent dans nos composés, d'autant plus que les détails qui apparaissent sur le spectre R.P.E. à 6 K correspondent à une structure hyperfine d'ions V^{4+}.

Les échantillons provenant directement d'un traitement à 1000°C sous hydrogène dilué en enceinte A.T.G. (sans modification structurale apparente par diffraction des rayons X) ne montrent pratiquement pas la présence d'ions V^{4+}, ou uniquement à l'état de traces. Lorsque ces échantillons restent exposés à l'air plus de quelques jours, le signal R.P.E. caractéristique de V^{4+} apparaît et son intensité croît avec le temps. La figure III.5 montre l'évolution des spectres R.P.E., à la température ambiante, de matériaux non dopé et dopé à 5% en molybdène, entre le moment où ils sortent d'une réduction à 1000°C sous hydrogène dilué et après exposition à l'air à température ambiante dans le mois qui suit. L'émergence des centres paramagnétiques croît graduellement avec le temps d'exposition à l'air et l'effet de l'oxydation est similaire dans les deux composés, même si le matériau dopé s'oxyde de façon plus importante que V_2O_3 (voir ci-dessous).

Les évolutions de l'intensité intégrée et de la largeur de raie du signal R.P.E. en fonction du temps d'exposition à l'air sont reportées sur la figure III.6. L'évolution des largeurs de raies s'explique par la manifestation d'interactions d'échange entre les moments magnétiques crées par oxydation. Cette interaction contribue au « rétrécissement par échange » dû aux fluctuations des champs magnétiques locaux autour des centres paramagnétiques.

L'intensité du signal R.P.E. permet de quantifier la teneur en V^{4+}, par comparaison avec un échantillon de référence (SiC2121200). Après 1 mois, cette densité est de l'ordre de 2.1×10^{18} V^{4+}/g dans $V_{2-\delta}O_3$ non dopé, et de 2.8×10^{18} V^{4+}/g dans le composé dopé à 5%. Si l'on se ramène à un pourcentage d'ions V^{4+}/C (où C représente l'ensemble des cations) ce rapport est égal à 0.028% dans $V_{2-\delta}O_3$, et 0.035% dans le composé dopé à 5% (voir figure III.7), c'est-à-dire bien inférieur au taux de dopage. On peut donc considérer que l'exposition à l'air n'est pas trop dramatique vis-à-vis de l'oxydation du vanadium si celle-ci ne dépasse pas quelques semaines.



Puissance micro-ondes : 200mW
Gain : 1.25×10^5
Champ de modulation : 10 Gauss

Figure III.5 : *Evolutions dans le temps des spectres R.P.E. de $V_{2-\delta}O_3$ (à gauche) et $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$ (à droite), selon le temps d'exposition à l'air après réduction sous hydrogène dilué à 1000°C.*

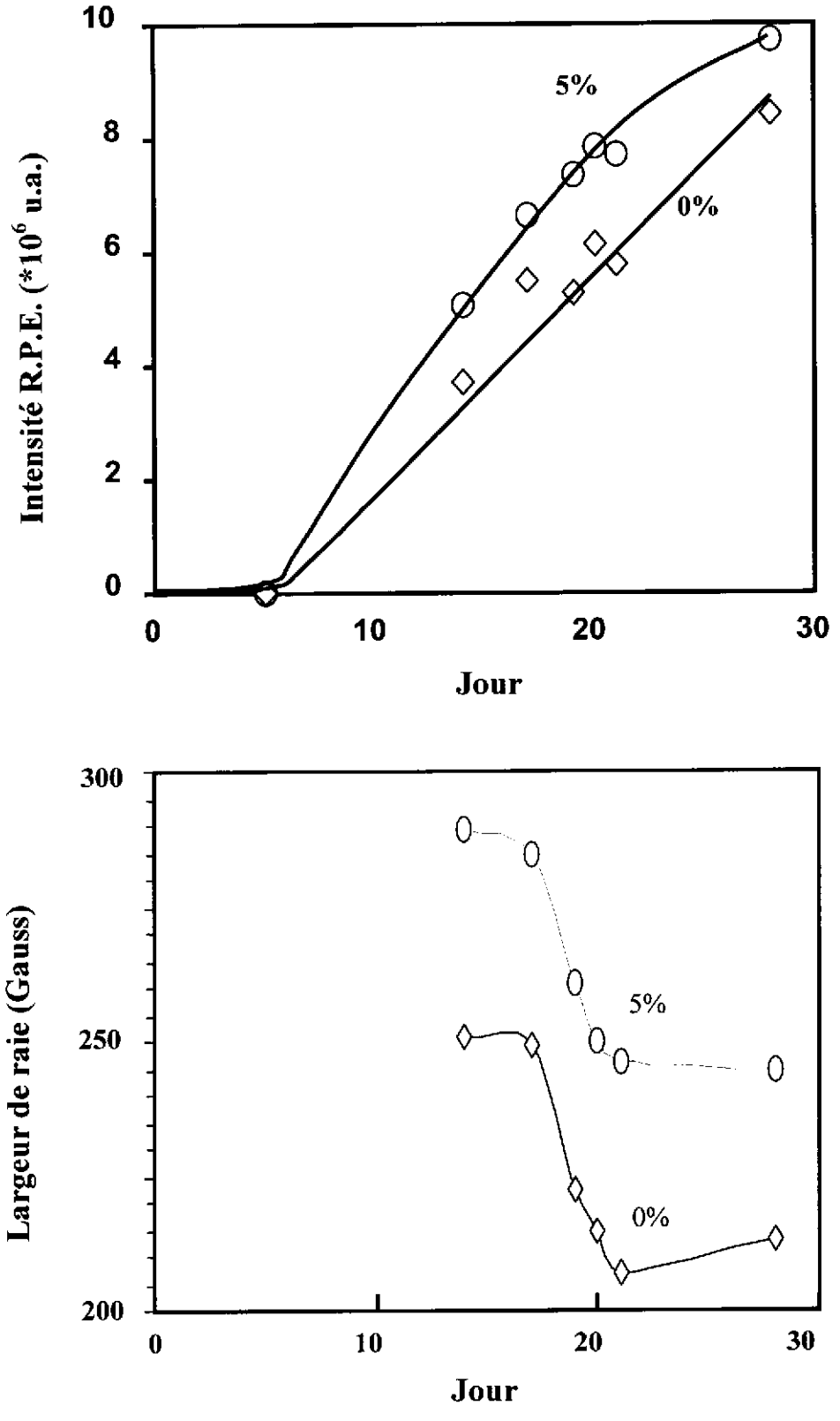


Figure III.6 : *Evolutions en temps des intensités intégrées (en haut) et des largeurs de raie (en bas) R.P.E. de* $V_{2-\delta}O_3$ *(losanges) et* $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$ *(cercles).*

L'oxydation se poursuit avec le temps d'exposition à l'air, et semble-t-il de manière exponentielle (voir figure III.7). Dans les matériaux dopés, elle atteint un pourcent au bout d'environ 6 mois, et quelques pourcents (c'est à dire de l'ordre du taux de dopage en molybdène) au bout de 10 mois. Après 14 mois d'oxydation à l'air, tous les échantillons se sont transformés et hydratés. Les produits résultants, verdâtres, sont très mal cristallisés mais ont néanmoins pu être identifiés par diffraction des rayons X comme étant du type V_3O_7, H_2O [97]. Aucune trace de molybdène métallique ni de phases connues au molybdène n'étant repérable dans les échantillons les plus dopés, il se pourrait que le molybdène soit toujours substitué au vanadium dans ces composés hydratés.

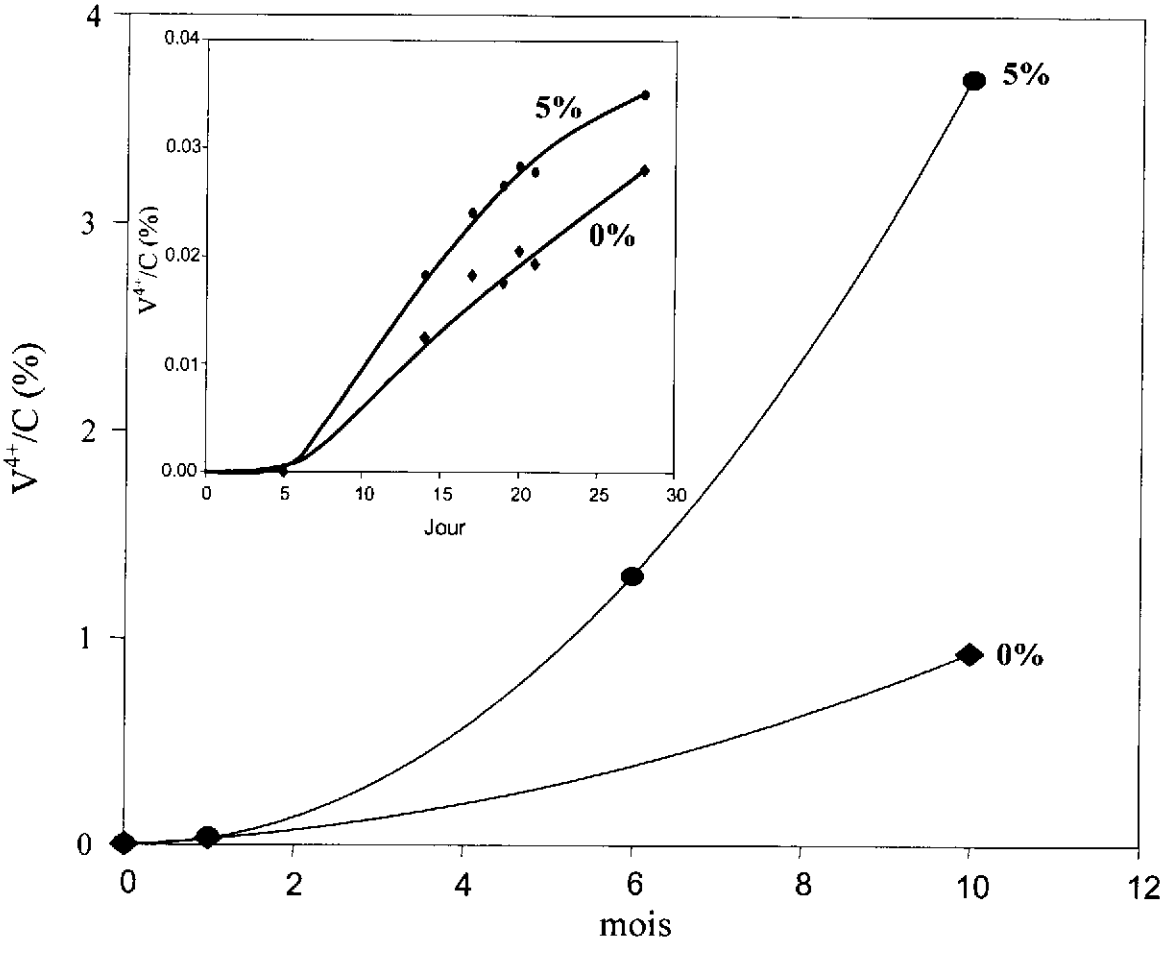


***Figure III.7** : Evolutions en temps de la quantité d'ions V^{4+}/C (%) dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 300 K pour x= 0 (losanges) et x = 0.05 (cercles). C englobe tous les types de cations présents*

D'une manière générale, il est indéniable que ces matériaux pulvérulents s'oxydent à l'air, et de manière plus importante lorsqu'ils sont dopés au molybdène. Tous les échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ utilisés dans les études qui suivent ont été, sauf explicitement mentionné dans le texte, conservés en boîte à gants à l'abri de l'air (teneur en O_2 inférieure à 10 ppm). Le taux de V^{4+} mesuré dans ces échantillons à l'issue de ce travail de thèse ne dépassait pas 0.03% V^{4+}/C (valeur maximale de 0.029% V^{4+}/C pour x = 0.20).

III. Analyse thermique quantitative des phases

La figure III.8 montre l'évolution thermique des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés sur le diffractomètre Philips PW (voir chapitre 2), de la température ambiante à 10 K, pour x = 0.03. Lors du refroidissement, certaines réflexions de la forme rhomboédrique, caractéristique de la phase M, se déplacent en 2θ. En introduisant les contributions des deux formes dans les fichiers traités par le programme FULLPROF lors des affinements structuraux à partir des enregistrements aux rayons X, nous avons pu déterminer le pourcentage d'une forme par rapport à l'autre en fonction de la température.

Ce type d'étude systématique en température, à la descente mais également à la montée, a été réalisée sur les échantillons pour lesquels x = 0, 0.02, 0.03, 0.05, 0.10 et 0.20.

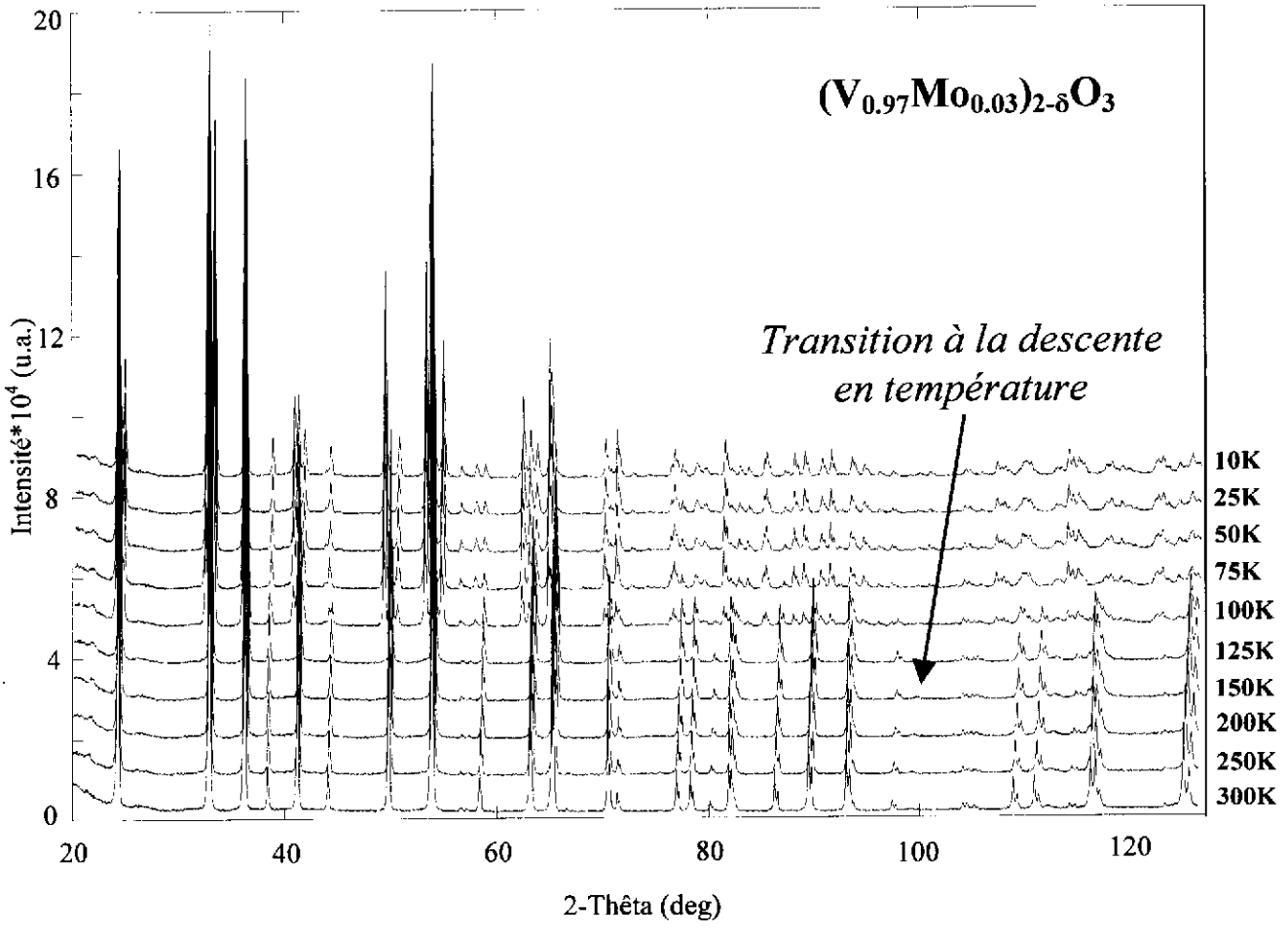


Figure III.8 : *Diagrammes de diffraction des rayons X, enregistrés sur l'appareil Philips PW, à la descente en température pour x = 0.03 dans* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

La figure III.9, qui représente le pourcentage de la forme rhomboédrique en fonction de la température pour plusieurs taux de dopage, montre que $T_{M/I}$ diminue lorsque x croit. A la TMI, il y a coexistence des formes rhomboédrique et monoclinique sur une large gamme de température. La diminution de $T_{M/I}$ est comparable à celle observée dans V_2O_3 dopé au titane.

Dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, $T_{M/I}$ vaut 145 K pour x = 0, 120 K pour x = 0.02, 110 K pour x = 0.03 et 50 K pour x = 0.05 au centre du cycle d'hystérésis. Pour ce dernier, la transition n'est pas complète, puisqu'il reste environ 20% de la forme rhomboédrique à 10 K. Par contre, les échantillons dopés pour lesquels x vaut 0.10 et 0.20 en molybdène ne transitent jamais vers la forme basse température.

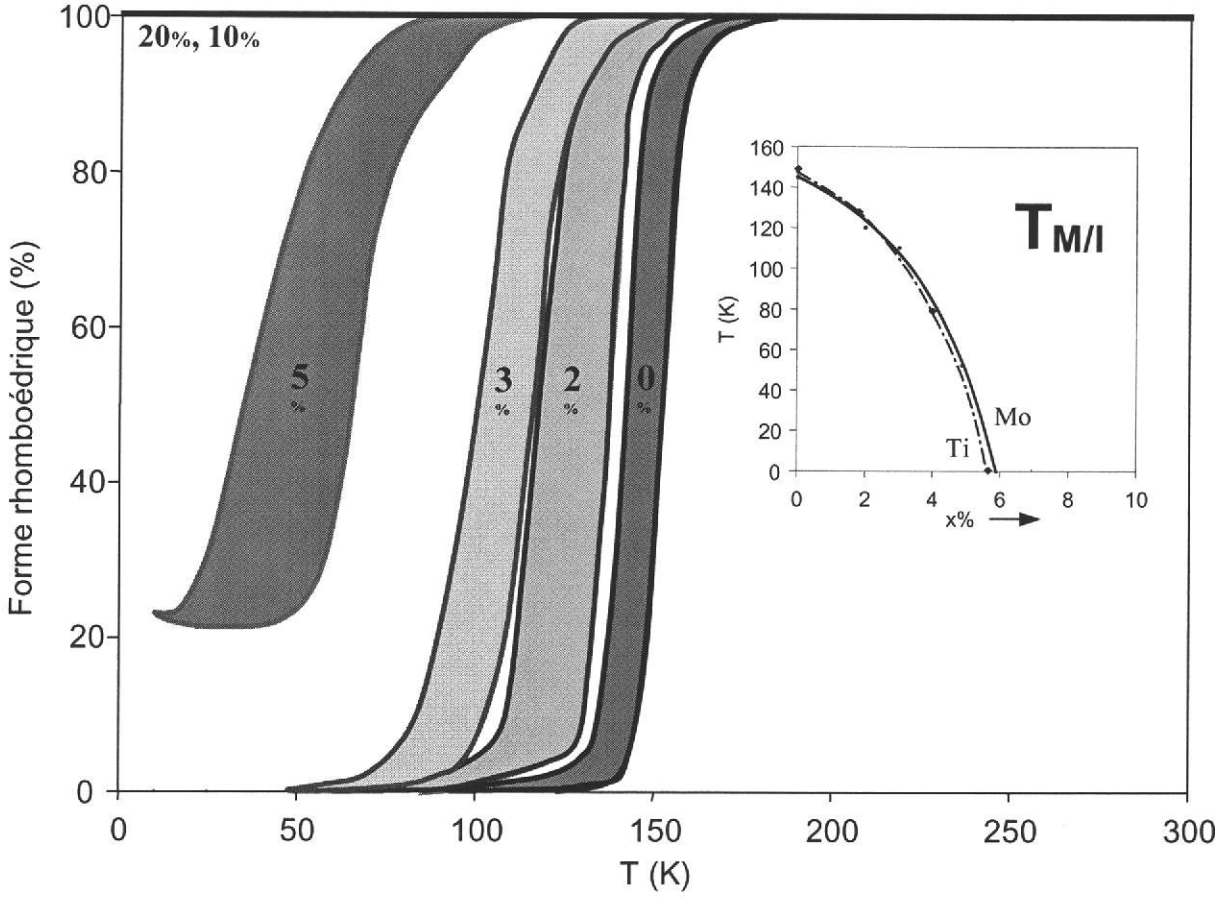


Figure III.9 : *Pourcentage de la phase M en fonction de la température et du taux de dopage au molybdène dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ (d'après les affinements de Rietveld des enregistrements aux rayons X sur l'instrument Philips PW). En insert, est reportée l'évolution de la température de transition en fonction du taux de dopage (et comparaison avec le dopage au titane [51]).*

Pour les composés qui exhibent une TMI, le cycle d'hystérésis semble s'élargir avec l'addition de molybdène dans les composés. Cette observation sera confortée par la suite, lors des études portant sur le comportement de la susceptibilité magnétique de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x et de la température (voir chapitre 7). Du fait de la diminution de $T_{M/I}$ avec l'augmentation du taux de dopage, la nucléation des domaines liés à la forme minoritaire est plus lente lorsque la température est plus faible et la transition du premier ordre montre alors un hystérésis de plus en plus large.

Partie B

Synthèse et caractérisation structurale

Chapitre 4

Etude cristallographique en fonction du taux de dopage

Les déterminations structurales des phases ont été menées à partir des diffractogrammes de poudre des échantillons obtenus dans les conditions de synthèse précisées auparavant.

$(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ est isotype de V_2O_3. Les résultats cristallographiques qui seront détaillés dans cette partie sont tous issus des affinements par la méthode de Rietveld réalisés à l'aide du programme FULLPROF. Les caractéristiques techniques des différents diffractomètres cités ici sont décrites dans le chapitre 2.

I. La phase M à température ambiante

I.1. Variations de maille

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille issus des affinements des diagrammes calculés à partir de ceux enregistrés sur les diffractomètres de rayons X (D8 et Philips PW) et de neutrons (D2B) pour $V_{2-\delta}O_3$ à l'ambiante sont rassemblés dans le tableau IV.1. Les valeurs obtenues pour les paramètres de maille sont très proches de celles mentionnées dans la littérature pour un monocristal de V_2O_3 (a = 4.9492(2) et c = 13.9980(9) Å (voir chapitre 1)) ou d'une poudre de même composition (a = 4.951(1) et c = 13.997(1) Å [22]).

***Tableau IV.1** : Conditions d'enregistrement et paramètres de maille de $V_{2-\delta}O_3$ à l'ambiante.*

		$V_{2-\delta}O_3$		
Diffractomètre		Brücker D8	*Philips PW*	*D2B*
Radiation, Monochromateur		Cu K_α, graphite	Cu K_α, graphite	1.5941 Å, Ge(335)
Domaine angulaire 2θ (°)		20 - 140	20 - 126.2	10 - 158
Pas de comptage		0.02°	0.03°	0.05°
Temps d'acquisition / pas		15 s	15 s	85000cps/scan (5 scans)
Fente d'analyse		0.2 mm	0.2 mm	---
Système cristallin			Hexagonal	
Groupe Spatial			R-3c (n°167)	
Z			6	
Paramètres de maille	a (Å)	4.95254(4)	4.95515(6)	4.95035(3)
	c (Å)	14.0038(1)	14.0135(2)	13.9992(1)
Volume ($Å^3$)		297.463(4)	297.983(7)	297.102(4)
c/a		2.8276(2)	2.8281(3)	2.8279(2)

Les valeurs des paramètres caractéristiques de la maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à température ambiante en fonction de x sont mentionnées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : *Variations des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage à la température ambiante (à partir des enregistrements aux rayons X sur l'instrument D8).*

x% Mo	c (Å)	a (Å)	c/a	V (Å^3)
0	14.0038(2)	4.9525(4)	2.8276(2)	297.463(5)
1	14.0144(2)	4.9521(4)	2.8300(2)	297.632(5)
2	14.0316(2)	4.9508(4)	2.8342(2)	297.840(5)
3	14.0431(2)	4.9499(4)	2.8370(2)	297.984(5)
4	14.0697(2)	4.9478(5)	2.8436(2)	298.295(6)
5	14.0864(2)	4.9463(4)	2.8479(2)	298.469(5)
7	14.1144(2)	4.9448(5)	2.8544(2)	298.873(6)
10	14.1631(2)	4.9405(5)	2.8667(3)	299.386(6)
20	14.2819(2)	4.9309(4)	2.8964(2)	300.722(5)

Les variations des paramètres de maille de la phase M en fonction du taux de molybdène substitué sont représentées sur la figure IV.1 (droite). Il est à noter une augmentation monotone du rapport *c/a* et du volume de maille avec la quantité de molybdène introduit. Un tel effet est inédit parmi tous les dopants connus de V_2O_3 (voir figure IV.1 gauche). Seule l'application d'une pression permettait jusqu'ici d'accroître le rapport *c/a* des paramètres de maille hexagonaux de la phase M de V_2O_3 mais avec une diminution du volume.

Outre le fait que ces nouveaux composés dopés au molybdène possèdent les plus hauts rapports *c/a* de tous les sesquioxydes connus, on constate que l'axe hexagonal *c* dépasse déjà largement à l'ambiante, la longueur dite « critique » de 14.01 Å et au-delà de laquelle les matériaux sont sensés devenir isolants (voir chapitre 1). Dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, tous les composés sont de symétrie rhomboédrique à la température ambiante, quelque soit $0 \leq x \leq 0.20$, donc *a priori* métalliques

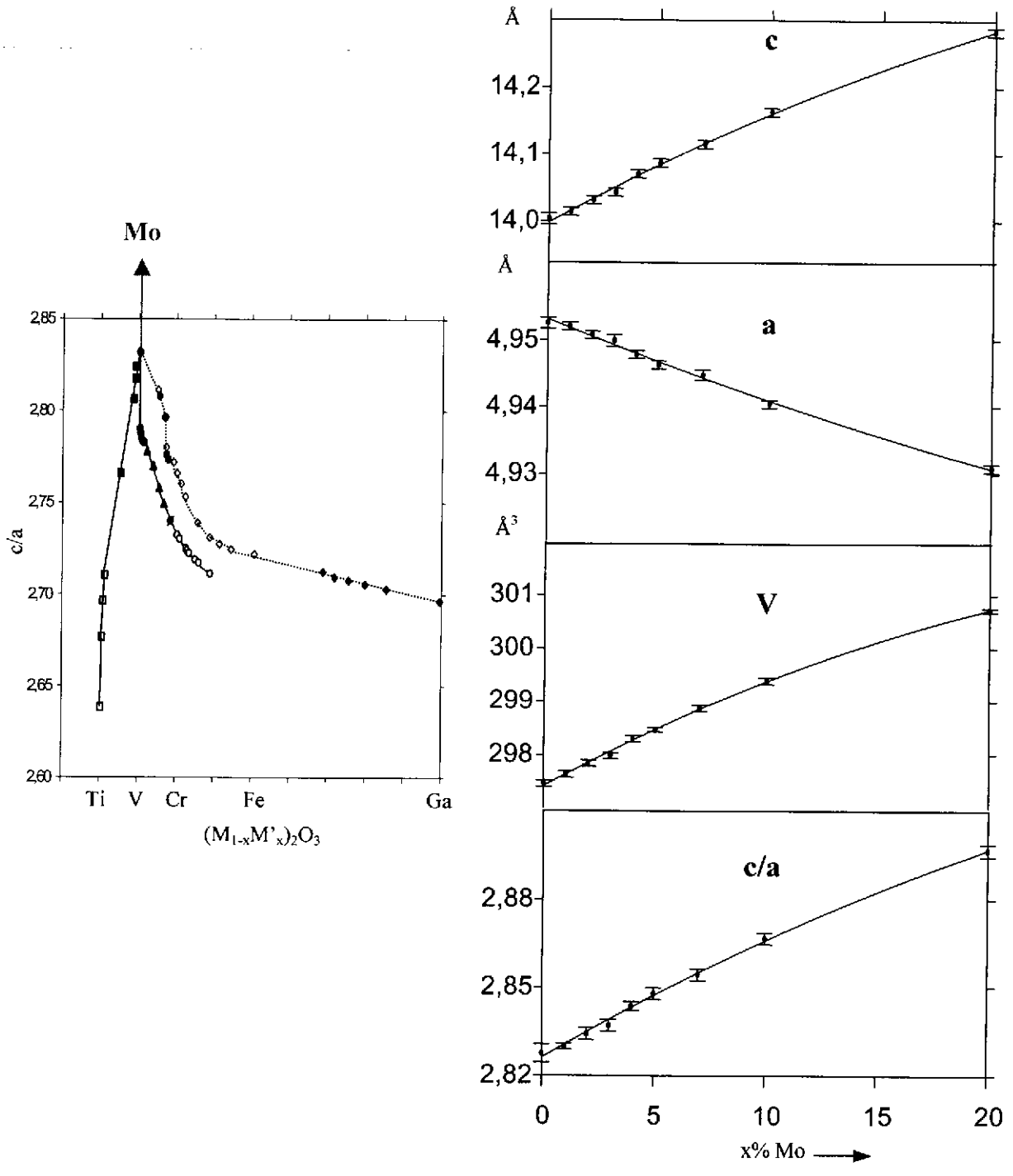


Figure IV.1 : *Rapport c/a de sesquioxydes $(M_{1-x}M'_x)_2O_3$ purs et mixtes (à gauche) [16] et évolution des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à température ambiante (à partir des enregistrements aux rayons X sur l'instrument D8) (à droite).*

La figure IV.2 compare les effets du dopage au molybdène à ceux d'autres dopants (ou de la pression) sur les paramètres de maille de V_2O_3 à température ambiante.

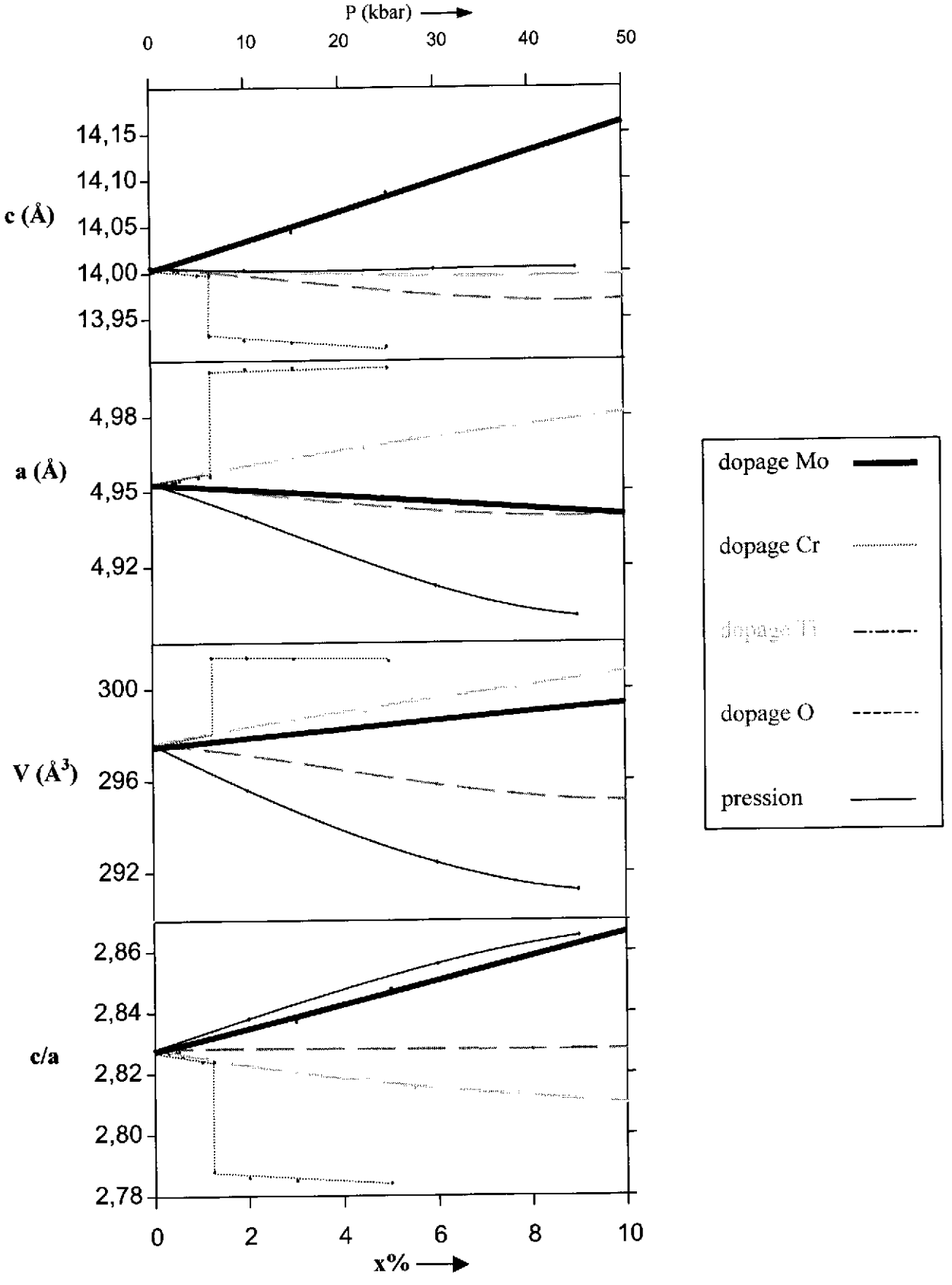


Figure IV.2 : *Variations des paramètres de maille de V_2O_3 en fonction du dopage, de l'oxydation et de la pression à température ambiante.*

I.2. Variations structurales

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement isotrope dans $V_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante, obtenus à partir de nos enregistrements, sont mentionnés dans le tableau IV.3. Les valeurs résultantes de nos affinements sont à nouveau en très bon accord avec les valeurs publiées (voir chapitre 1).

***Tableau IV.3** : Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope dans $V_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante. Pour comparaison, les valeurs mentionnées dans la littérature sont rappelées en italique [12].*

	Atome	Site	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
D8	V	12c	0	0	0.3461(1)	0.12(2)
	O	18e	0.3086(6)	0	1/4	0.13(6)
Philips PW	V	12c	0	0	0.3466(1)	0.31(3)
	O	18e	0.3085(8)	0	1/4	0.17(7)
D2B	V	12c	0	0	0.3466 fixé	0.31 fixé
	O	18e	0.3116(1)	0	1/4	0.39(1)
[12]	*V*	*12c*	*0*	*0*	*0.34634(4)*	*0.12(2)*
	O	*18e*	*0.3122(5)*	*0*	*1/4*	*0.13(6)*

Comme pour les évolutions des paramètres de maille en fonction du taux de dopage, les courbes de variation des différents angles et distances inter-atomiques dans la phase M de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x, déduites des enregistrements aux rayons X seuls (D8 ou Philips PW) ou des enregistrements couplés ((D8 et D2B/3T2) ou (Philips PW et D2B/3T2)), sont presque superposables. Mentionnons ici que la longueur de diffusion cohérente du vanadium est pratiquement nulle (b_c = -0.0382(1) fm), et qu'il est donc indétectable par les neutrons seuls.

Pour quelques compositions sélectionnées (x = 0, 0.03 ou 0.10), les facteurs de reliabilité R_{Bragg} issus des affinements structuraux des diffractogrammes des rayons X et des neutrons couplés (programme FULLPROF) varient différemment selon la contribution des neutrons par rapport à celle des rayons X (figure IV.3 gauche). Cependant, la courbe de la somme des facteurs R_{Bragg} moyen (moyenne des facteurs R_{Bragg} obtenus aux rayons X et aux neutrons pour chacune des trois compositions étudiées) pour les trois types de dopage, passe par un minimum qui correspond à 50%-50% (figure IV.3 droite). L'affinement structural à partir des données brutes obtenues aux rayons X (D8 ou Philips PW) et aux neutrons (D2B/3T2) a donc été réalisé par couplage 50%-50% de ces deux méthodes complémentaires pour chaque taux de dopage.

La meilleure précision sur toutes les valeurs calculées résulte des affinements structuraux couplés à partir des enregistrements aux rayons X sur l'instrument D8 et aux neutrons sur D2B ou 3T2. Ceci est en bon accord avec la sensibilité sélective des rayons X et des neutrons aux différents atomes présents dans le matériau (voir chapitre 2). En première approximation, les atomes de vanadium et de molybdène ont été positionnés sur le même site.

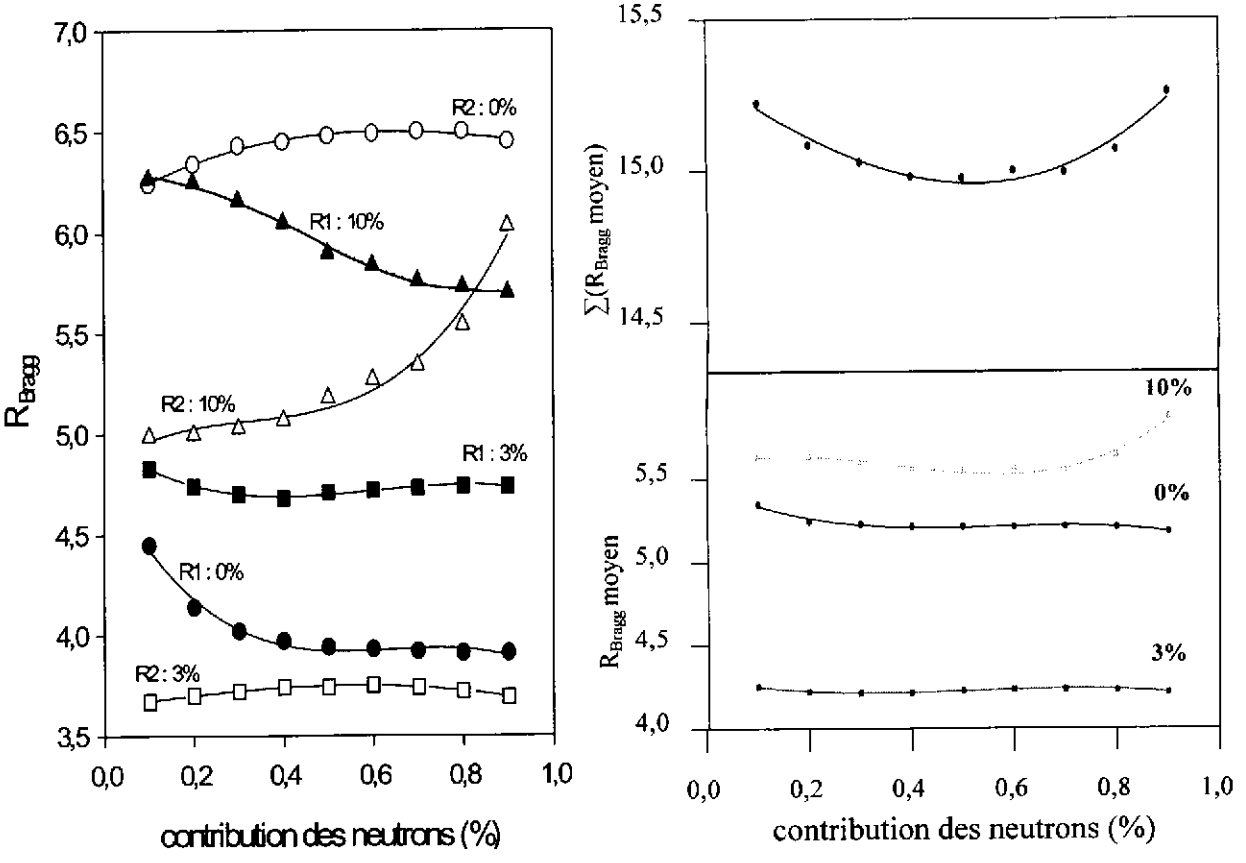


Figure IV.3 : *Facteurs de reliabilité R_{Bragg} obtenus après affinements structuraux aux neutrons (R1, symbole plein) et aux rayons X (R2, symbole vide) couplés (à gauche). Les cercles correspondent ici au composé non dopé, les carrés à x = 0.03 et les triangles à x = 0.10. A droite, figurent les facteurs R_{Bragg} moyens et $\sum(R_{Bragg}$ moyen) calculés pour différentes contributions des neutrons par rapport à celles des rayons X et pour les trois types de composition en molybdène (x = 0, 0.03 et 0.10) à la température ambiante.*

Les diffractogrammes observés et calculés de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante, issus des techniques de diffraction aux rayons X (D8) et aux neutrons (D2B) couplés, sont présentés sur les figures IV.4 et IV.5 respectivement.

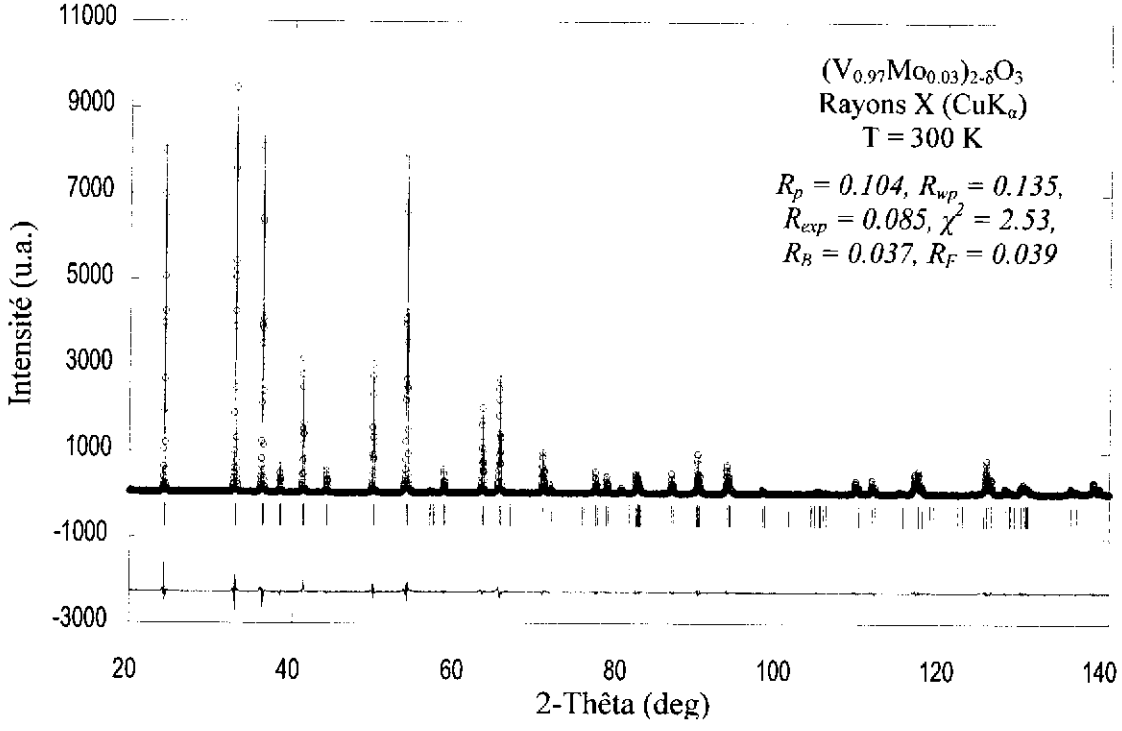


Figure IV.4 : *Diagrammes de diffraction des rayons X observé (points), calculé (ligne) et différence (observé – calculé) de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante, à partir des enregistrements aux rayons X (D8) et neutrons (D2B) couplés.*

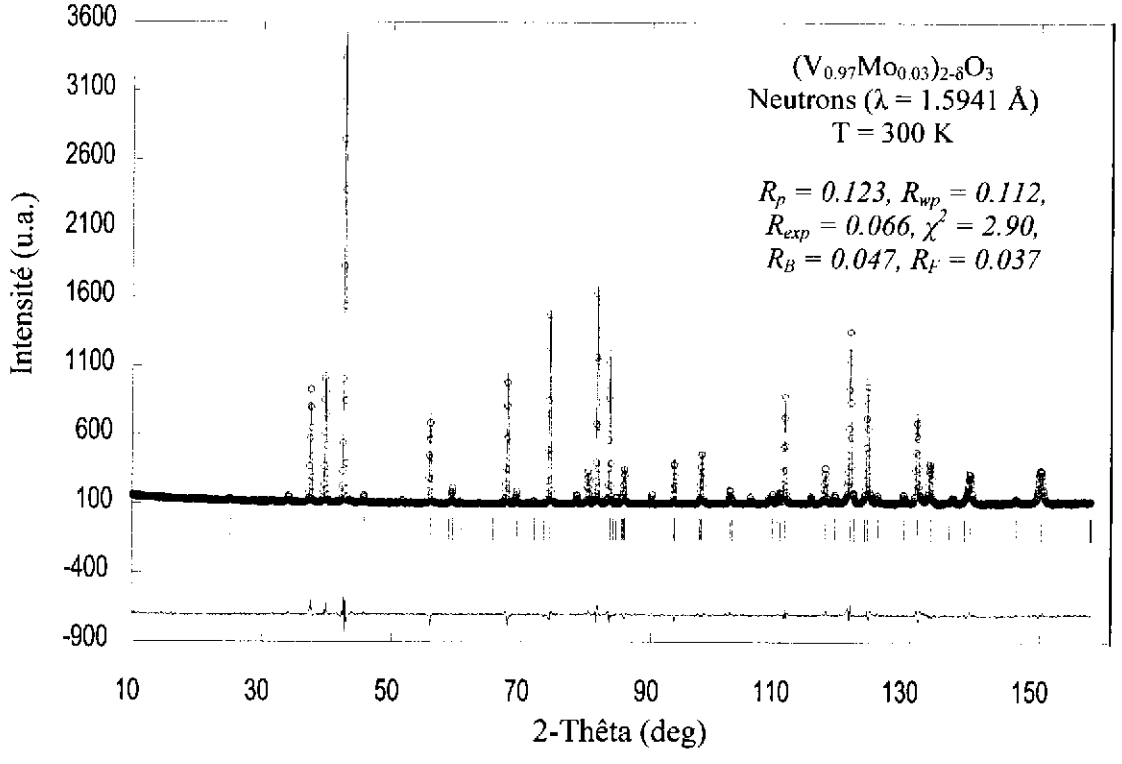


Figure IV.5 : *Diagrammes de diffraction neutronique observé (points), calculé (ligne) et différence (observé – calculé) de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante, à partir des enregistrements aux rayons X (D8) et neutrons (D2B) couplés.*

Dans le tableau IV.4, sont rassemblées les données cristallographiques résultant des affinements couplés des diffractogrammes calculés à partir des données obtenues par diffraction des rayons X et des neutrons pour diverses valeurs de x.

Dans tout ce qui suit, le cation (l'atome de vanadium comme le dopant) sera de nouveau assimilé à la lettre « C » lorsque cela sera nécessaire.

Tableau IV.4 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à la température ambiante (à partir des enregistrements couplés de D8 et de D2B/3T2). (C = Cation)*

x% Mo	z(C)	$B_{éq.}$(C) en Å^2	x(O)	$B_{éq.}$(O) en Å^2
0	0.3460(1)	0.18(3)	0.3119(2)	0.43(2)
2	0.3460(1)	0.69(2)	0.3124(2)	0.35(2)
3	0.3458(1)	0.66(3)	0.3126(2)	0.55(2)
4	0.3457(1)	0.68(3)	0.3129(2)	0.40(2)
5	0.3454(1)	0.90(3)	0.3130(2)	0.54(2)
10	0.3448(1)	0.65(3)	0.3148(3)	0.62(2)
20	0.3437(2)	0.67(5)	0.3180(6)	0.52(4)

Lorsqu'on s'attache plus précisément aux données du tableau IV.4, on remarque que le paramètre d'agitation thermique isotrope du cation augmente brusquement avec l'apport de molybdène (l'augmentation est moins nette pour l'anion). Mais la quantité de molybdène ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur le comportement de ces paramètres.

Afin de montrer un éventuel déplacement de l'atome de molybdène par rapport à l'atome de vanadium, une étude de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, pour $0 \leq x \leq 0.20$, a également été réalisée en utilisant les paramètres d'agitation thermique anisotrope β_{ij} $(1 \leq i,j \leq 3)$ à l'ambiante.

Pour conduire à une fonction de densité de probabilité Gaussienne (définie comme la probabilité de trouver un atome dans un élément de volume d^3u en un point défini par le vecteur u par rapport à la position d'équilibre de l'atome), la matrice β qui contient tous les β_{ij} $(1 \leq i,j \leq 3)$ doit répondre à certains critères. Elle doit être réelle, symétrique et définie positive. Rappelons qu'une matrice est dite définie positive si et seulement si toutes ses valeurs propres sont positives. Une condition nécessaire et suffisante est de pouvoir vérifier en même temps ces 3 inégalités :

$$\det \beta > 0,\ \beta_{ii} > 0 \text{ et } (\beta_{ii}\beta_{jj} - \beta_{ij}\beta_{ji}) > 0 \quad i \neq j$$

Les restrictions portant sur les β_{ij} des atomes de la structure de V_2O_3 avec le groupe d'espace n° 167 (R-3c) sont représentées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : *Restrictions sur les β_{ij} des atomes de la structure de V_2O_3 avec le groupe d'espace n° 167 (R-3c) dans les systèmes rhomboédrique et hexagonal.*

Système cristallin	**Atome**	**site**	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
	C	**12c**	A	A	A	B	B	B
Rhomboédrique	**O**	**18e**	A	A	\	\	B	B
	C	**12c**	A	A	\	A	0	0
Hexagonal	**O**	**18e**	\	A	\	A	B	2B

Comme le montre la figure IV.6, tous les paramètres d'agitation thermique anisotrope β_{ij} ($1 \leq i, j \leq 3$), résultants des affinements structuraux couplés des diffractogrammes aux rayons X et aux neutrons dans le système hexagonal, sont positifs ou nuls.

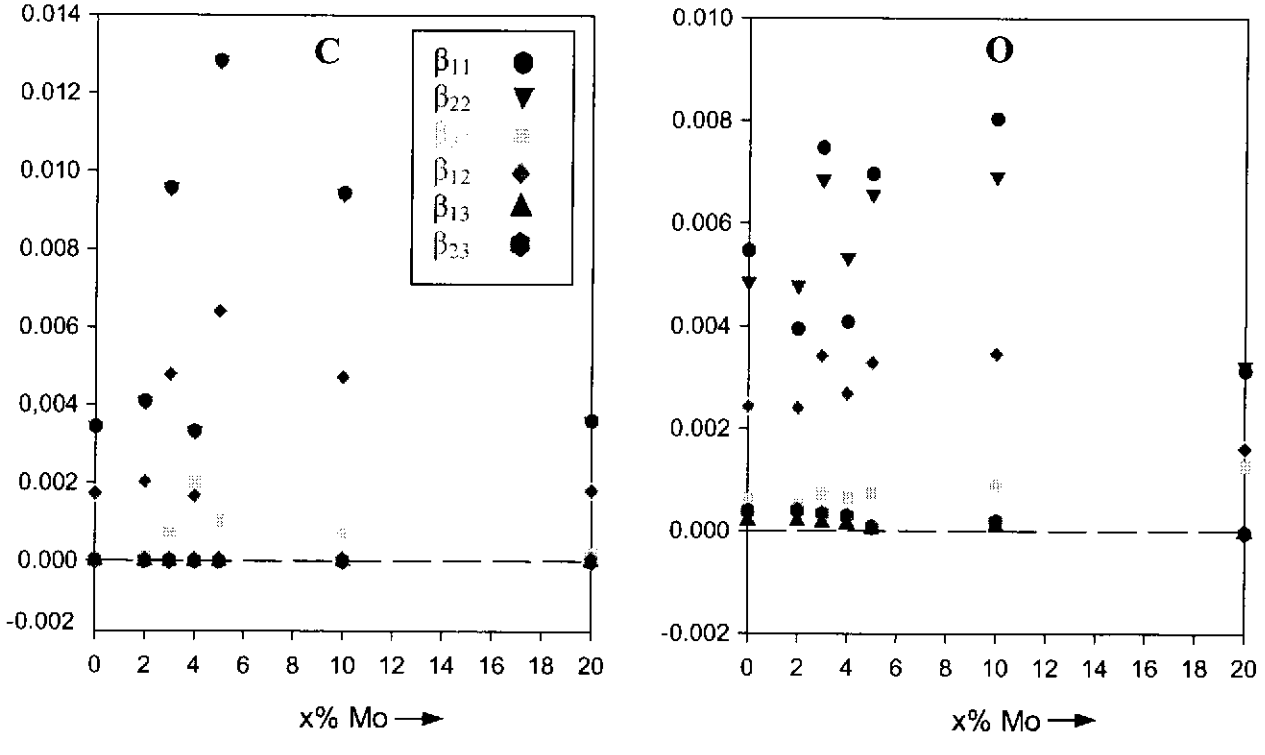


Figure IV.6 : *Paramètres d'agitation thermique anisotrope β_{ij} ($1 \leq i, j \leq 3$) du vanadium (à gauche) et de l'oxygène (à droite) dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x, issus d'affinements structuraux couplés (D8 et D2B/3T2) à la température ambiante (C = Cation).*

Les ellipsoïdes des atomes de métal C et d'oxygène, déduits de ces affinements, sont représentés pour différents taux de dopage à température ambiante sur les figures IV.7 et IV.8 selon l'empilement hexagonal pseudo-compact d'oxygènes de type ABAB (plan Π décrit au chapitre 1) et dans le plan Π_h respectivement.

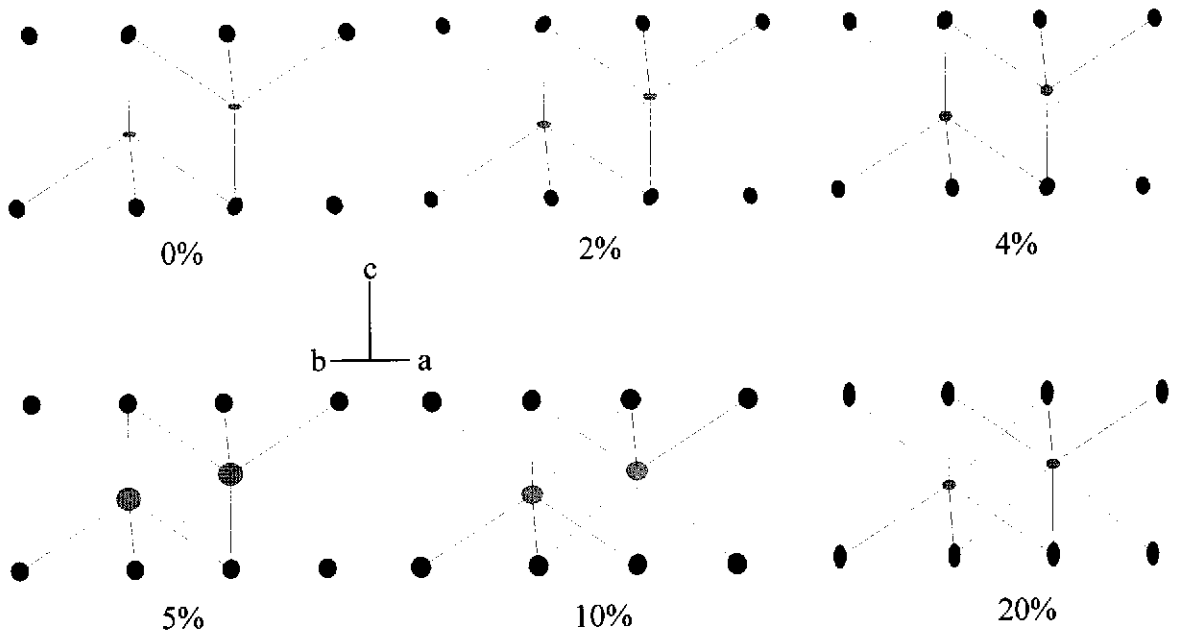


Figure IV.7 : *Vue des ellipsoïdes des atomes de métal et d'oxygène de deux octaèdres de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ contenus dans le plan* Π *en fonction de x à température ambiante (C en clair, O en foncé).*

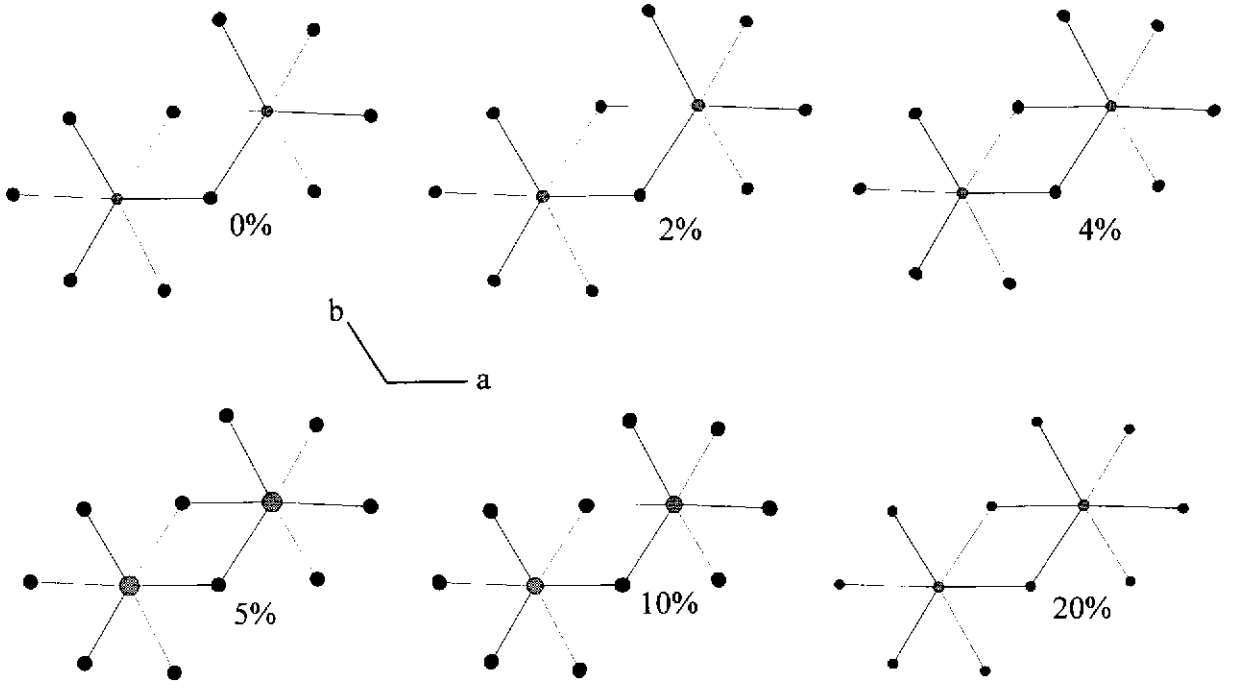


Figure IV.8 : *Ellipsoïdes des atomes de métal et d'oxygène de deux octaèdres de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ contenus dans le plan Π_h en fonction de x à température ambiante (C en clair, O en foncé).*

Les surfaces de probabilité de présence des atomes dans le plan Π_h sont toutes quasi-circulaires (figure IV.8), alors que l'ellipsoïde du site métallique semble subir une compression le long de l'axe *c* (figure IV.7). La substitution du molybdène dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ tend à établir une certaine isotropie des paramètres d'agitation thermique des cations et l'on constate que dans le cas où x = 0.20, le mouvement de l'atome d'oxygène autour de sa position d'équilibre s'accentue dans la direction de l'axe c.

L'utilisation des paramètres d'agitation thermique anisotropes permet en moyenne d'abaisser très légèrement les facteurs de mérite issus des affinements considérés (figure IV.9). Mais les courbes d'évolutions des paramètres de maille et des positions atomiques (donc des distances et des angles inter-atomiques), en fonction du taux de dopage en molybdène, se superposent.

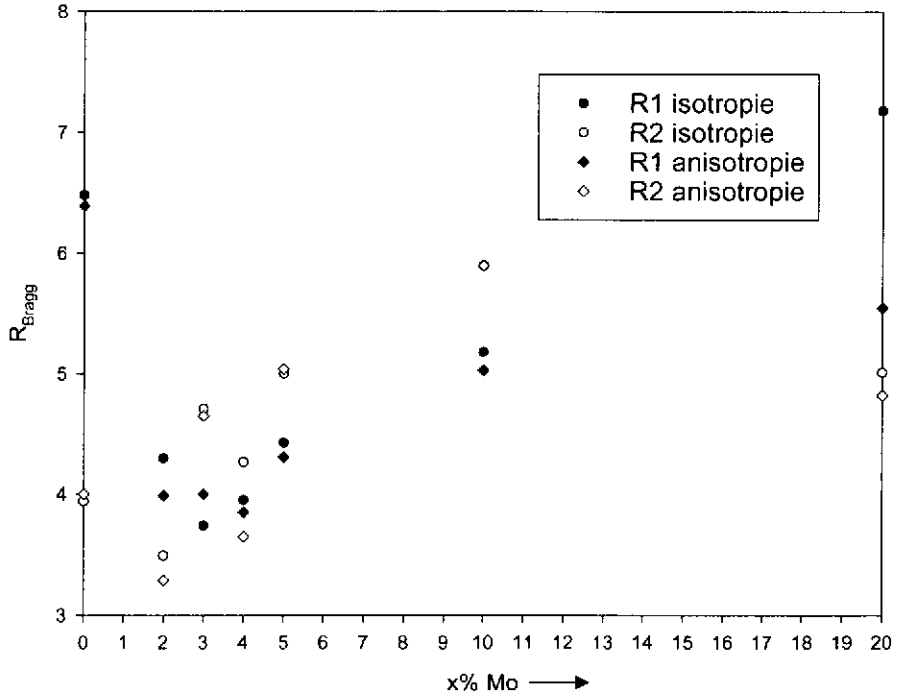


Figure IV.9 : *R_{Bragg} obtenus à l'issus d'affinements structuraux aux neutrons (R1, symbole plein) et aux rayons X (R2, symbole vide) couplés en utilisant les paramètres d'agitation thermique isotrope (cercles) ou anisotrope (losanges).*

La figure IV.10 montre une diminution de la cote du métal et une augmentation de l'abscisse de l'oxygène en fonction de x, de telle manière qu'ils tendent tous deux vers 1/3. Ces évolutions sont opposées à celles observées pour des dopages au titane et au chrome [43].

Les conséquences du dopage de $V_{2-\delta}O_3$ par le molybdène sur les distances et les angles inter-atomiques sont décrites sur les figures IV.11 et IV.12, ainsi que dans le tableau IV.6. Sur ces figures, il est important de noter que les valeurs des distances et des angles pour le composé non substitué issues de nos mesures sont pratiquement toutes identiques à celles répertoriées dans la littérature.

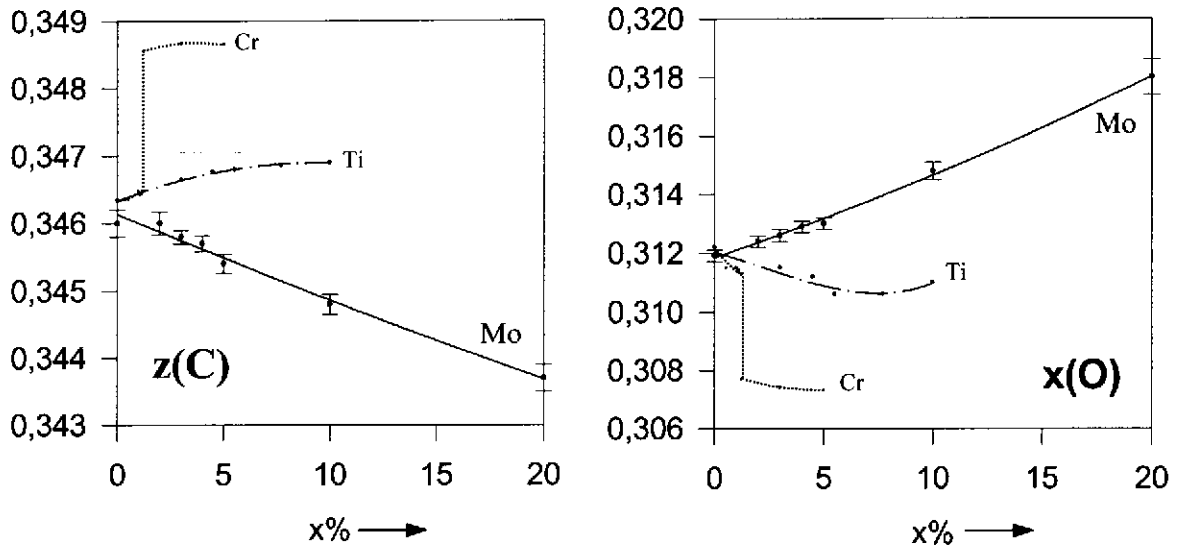


Figure IV.10 : *Variations des coordonnées atomiques dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage à la température ambiante (à partir des enregistrements couplés du D8 et de D2B/3T2). Pour comparaison, les paramètres équivalents mesurés pour des dopages au titane et au chrome sont reportés [43].*

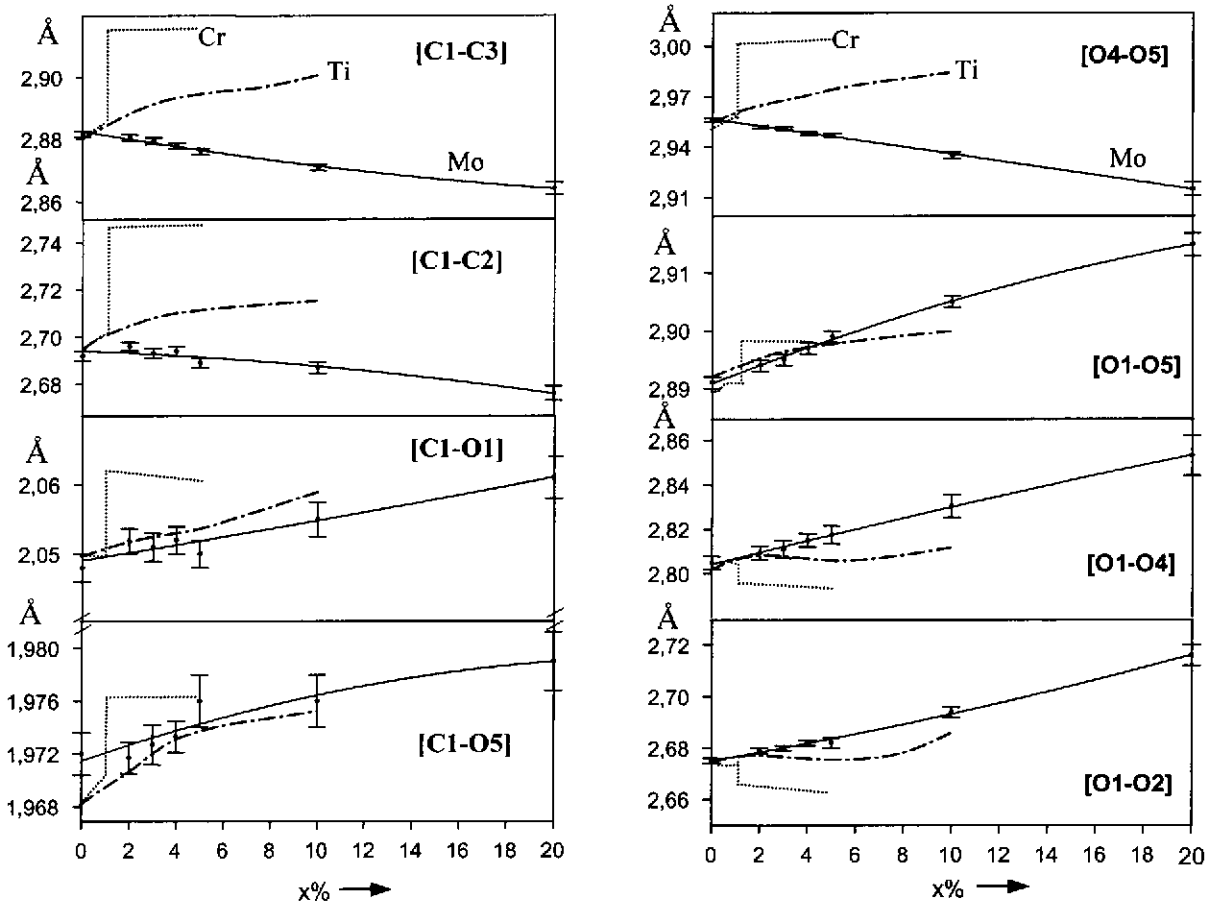


Figure IV.11 : *Evolutions des distances inter-atomiques dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage au molybdène dans la phase M à température ambiante (à partir des enregistrements couplés du D8 et de D2B/3T2). Pour comparaison les paramètres équivalents mesurés pour des dopages au titane et au chrome sont reportés [43].*

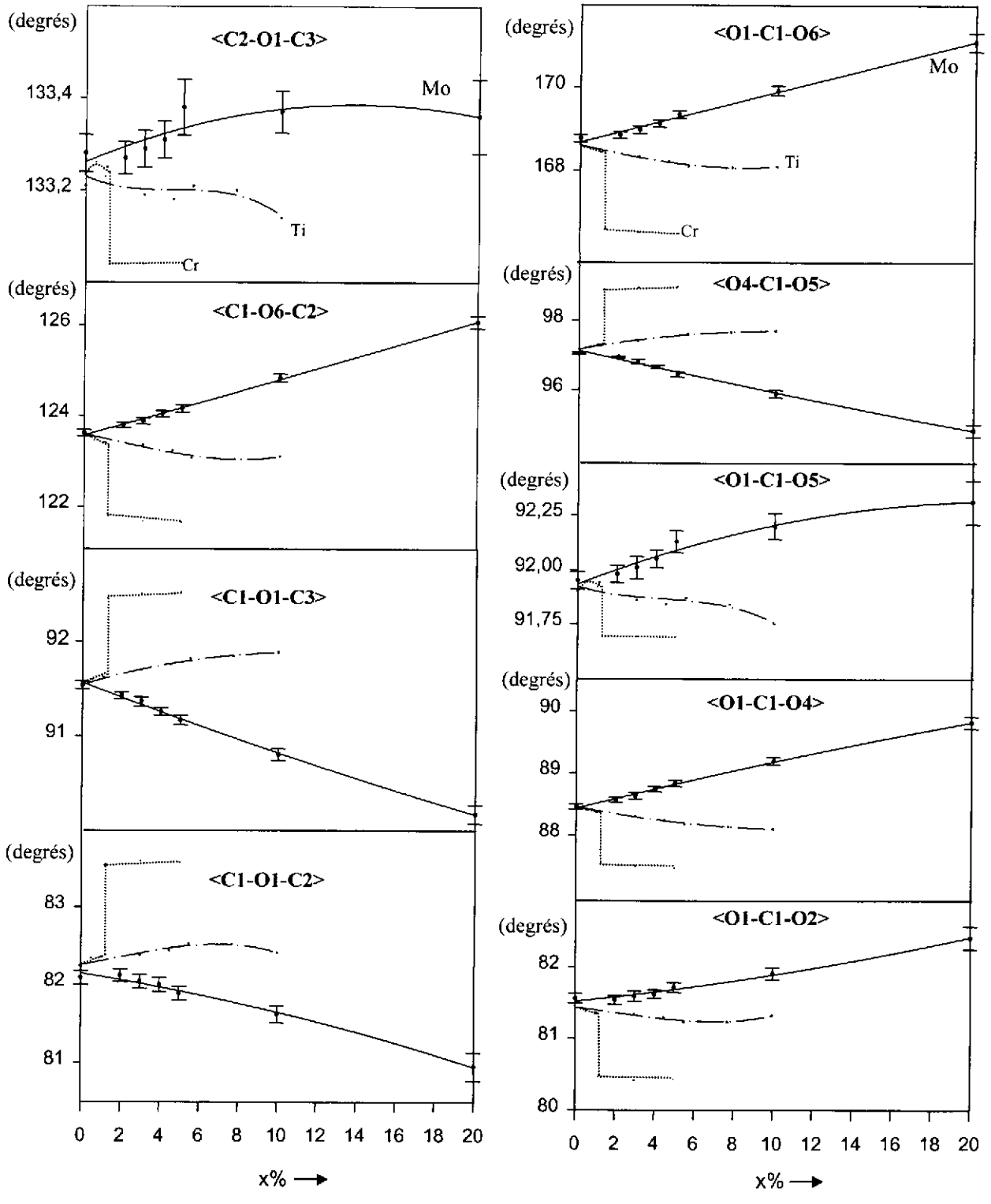


Figure IV.12 : *Evolutions des angles inter-atomiques dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage au molybdène dans la phase M à la température ambiante (à partir des enregistrements couplés du D8 et de D2B/3T2). Pour comparaison les paramètres équivalents mesurés pour des dopages au titane et au chrome sont reportés [43].*

Tableau IV.6 : *Distances et angles inter-atomiques dans une poudre de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ selon x à température ambiante, après affinements couplés.*

Distances (Å) et angles (°)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	4% Mo	5% Mo	10% Mo	20% Mo
[C1-C2]	2.692(2)	2.696(1)	2.693(1)	2.694(1)	2.689(2)	2.687(2)	2.676(4)
[C1-C3]	2.8817(2)	2.8806(2)	2.8795(2)	2.8779(2)	2.8761(2)	2.8710(2)	2.8624(2)
[C1-O1]	2.048(1)	2.052(1)	2.051(1)	2.052(1)	2.050(1)	2.055(2)	2.061(3)
[C1-O5]	1.972(1)	1.972(1)	1.973(1)	1.973(1)	1.976(1)	1.976(1)	1.979(2)
[O1-O2]	2.675(1)	2.679(1)	2.680(1)	2.682(1)	2.682(1)	2.694(2)	2.716(4)
[O1-O4]	2.8049(3)	2.8095(3)	2.8110(4)	2.8151(3)	2.8176(4)	2.8308(5)	2.8531(9)
[O1-O5]	2.891(1)	2.894(1)	2.895(1)	2.897(1)	2.899(1)	2.905(1)	2.915(2)
[O4-O5]	2.956(1)	2.952(1)	2.951(1)	2.948(1)	2.947(1)	2.935(2)	2.914(4)
<O1-C1-O2>	81.56(7)	81.54(6)	81.59(7)	81.62(6)	81.71(7)	81.91(9)	82.41(16)
<O1-C1-O4>	88.46(4)	88.57(4)	88.63(5)	88.74(4)	88.83(5)	89.19(6)	89.81(10)
<O1-C1-O5>	91.95(4)	91.98(4)	92.01(5)	92.05(4)	92.13(5)	92.20(6)	92.13(10)
<O1-C1-O6>	168.77(9)	168.85(8)	168.98(9)	169.13(8)	169.35(9)	169.93(12)	171.10(22)
<O4-C1-O5>	97.05(3)	96.94(3)	96.82(7)	96.66(6)	96.45(7)	95.90(10)	94.84(18)
<C1-O1-C2>	82.09(9)	82.12(8)	82.04(9)	82.00(9)	81.89(9)	81.62(11)	80.95(18)
<C1-O1-C3>	91.54(4)	91.43(4)	91.37(5)	91.26(4)	91.17(5)	90.81(6)	90.18(10)
<C1-O6-C2>	123.62(7)	123.80(6)	123.89(7)	124.05(7)	124.17(8)	124.84(9)	126.07(14)
<C2-O1-C3>	133.28(8)	133.27(7)	133.29(8)	133.31(8)	133.38(9)	133.37(9)	133.36(16)

A l'opposé des dopages au titane et au chrome, les distances entre cations plus proches voisins diminuent à la fois le long de l'axe *c* et dans le plan de base Π_h lorsque la quantité de molybdène augmente. Etonnamment, ce rapprochement cationique se produit alors que les distances cations-anions, elles, augmentent, comme dans le cas des autres dopages (du moins dans la phase M car lorsque la phase I' apparaît pour le dopage au chrome, ces types de distances ont plutôt tendance à diminuer avec x). Cette diminution des distances [C-C] avec le dopage peut être provoquée par la propension du molybdène réduit à former des clusters. La substitution du molybdène dans $V_{2-\delta}O_3$ entraîne le mouvement du cation vers le barycentre de l'octaèdre (voir figure IV.13).

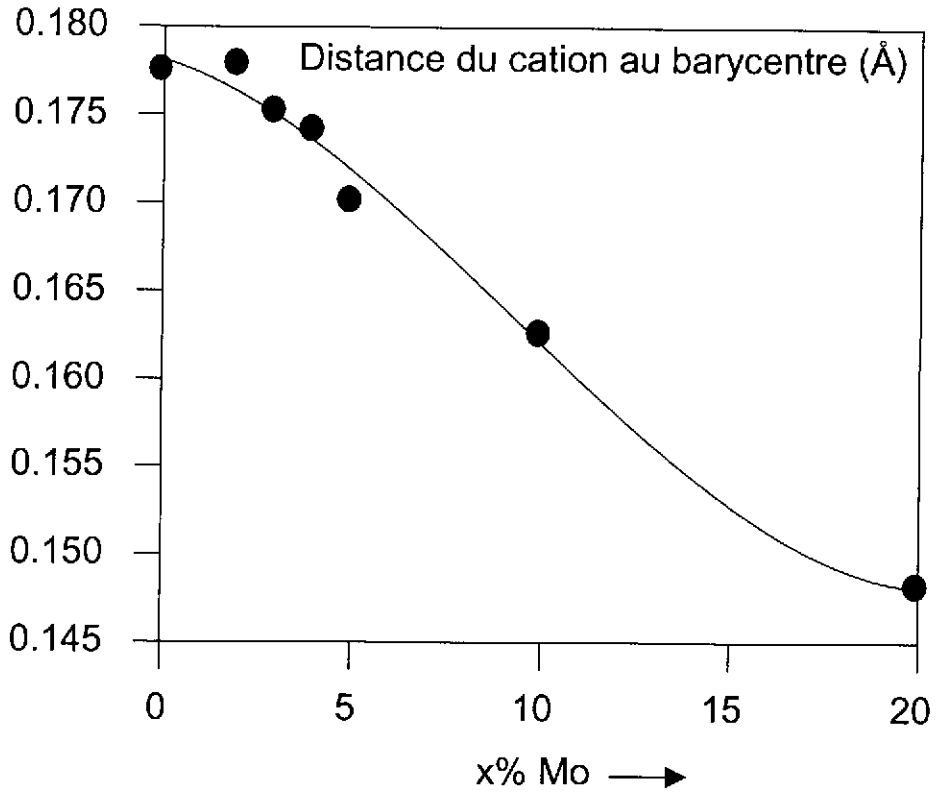


Figure IV.13 : *Evolution de la distance entre le cation et le barycentre de l'octaèdre dans la phase M de* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *en fonction du taux de dopage à la température ambiante.*

Le mouvement des atomes d'oxygène dans la maille est tel que les faces communes des octaèdres s'élargissent alors que les faces opposées se resserrent. Les deux faces de l'octaèdre, perpendiculaires à l'axe *c* hexagonal, s'écartent l'une de l'autre et les deux types de distances entre les oxygènes contenus dans ces deux faces convergent. Ainsi le dopage au molybdène augmente la taille de l'octaèdre plein, diminue celle du site octaédrique vide et contribue à atténuer la distorsion de chaque octaèdre en se rapprochant de l'octaèdre régulier (voir figure IV.14).

La figure IV.15 montre les déplacements atomiques et la légère compression d'une cage octaédrique lacunaire dans le plan Π_h.

La figure IV.16 illustre l'effet du dopage au molybdène sur l'octaèdre, qui est opposé aux effets des autres types de dopages connus (l'effet du dopage de $V_{2-\delta}O_3$ par 20% de molybdène est volontairement amplifié sur cette figure pour permettre une meilleure visualisation des variations, mais les distances indiquées sont celles réellement mesurées).

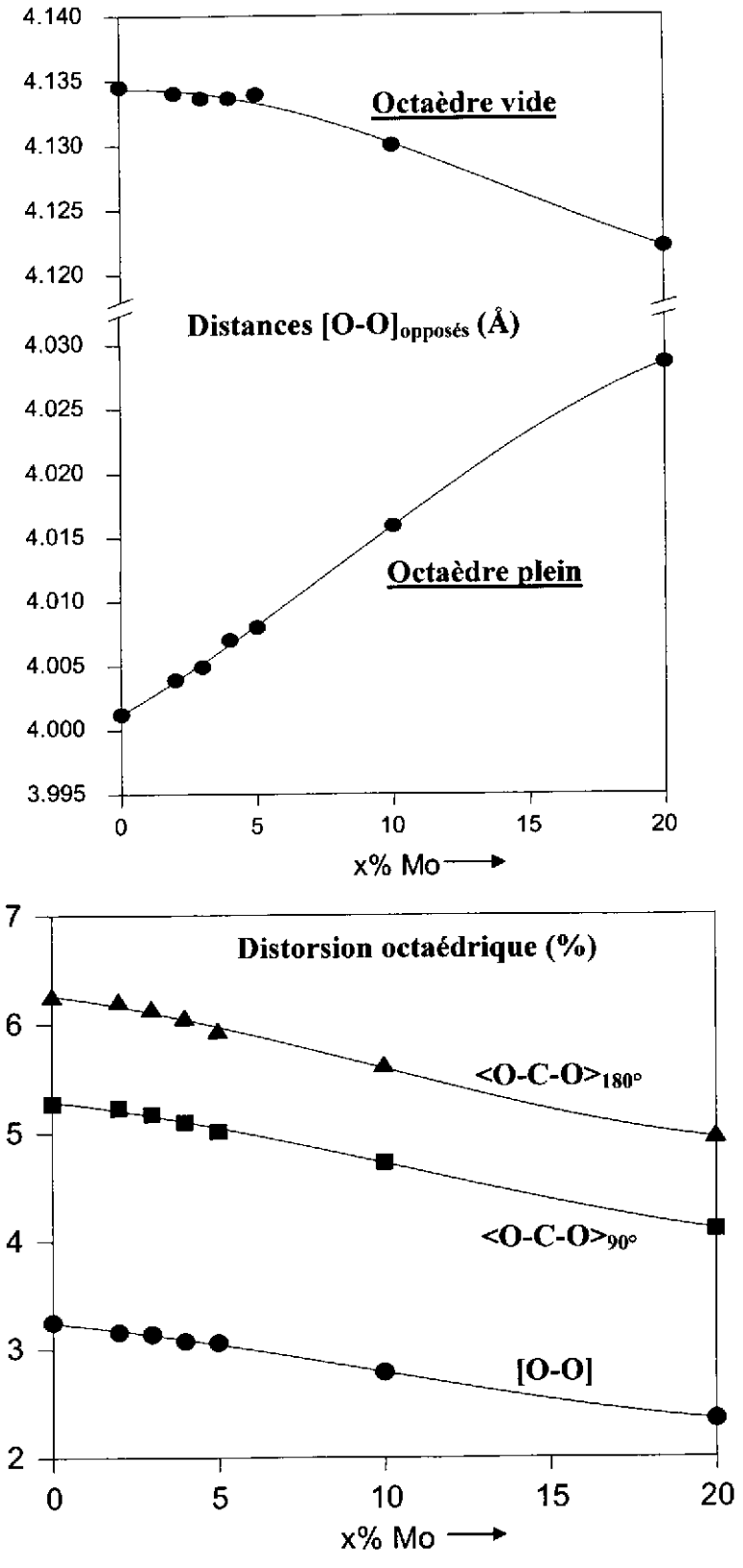


Figure IV.14 : *Variations avec le taux de dopage de la taille des octaèdres vide et plein (haut) et des distorsions de l'octaèdre plein (bas) à température ambiante. Les distorsions octaédriques sont évaluées à partir de la formule* $(\Sigma|d-d_0|)/\Sigma d_0$, *où d représente une distance entre proches voisins oxygène [O-O] ou un angle <O-C-O>, et* d_0 *la valeur moyenne des distances ou, pour les angles, 90° et 180°.*

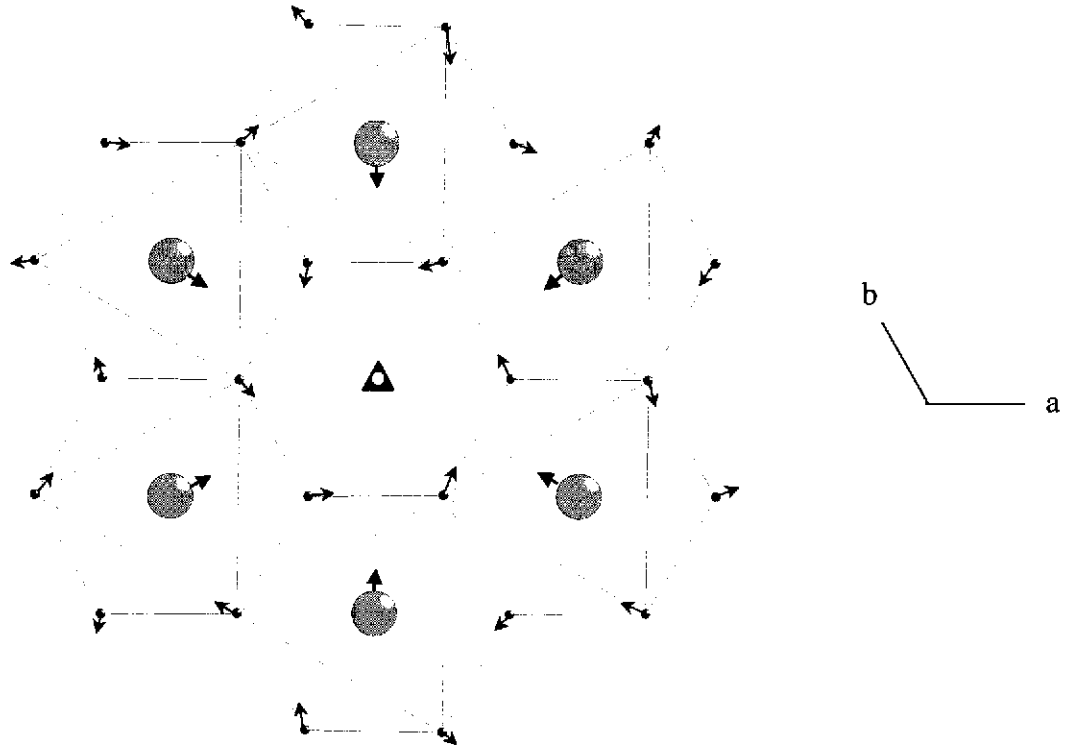


Figure IV.15 : *Compression d'une cage octaédrique dans le plan hexagonal Π_h de la phase M de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ sous l'effet du dopage au molybdène.*

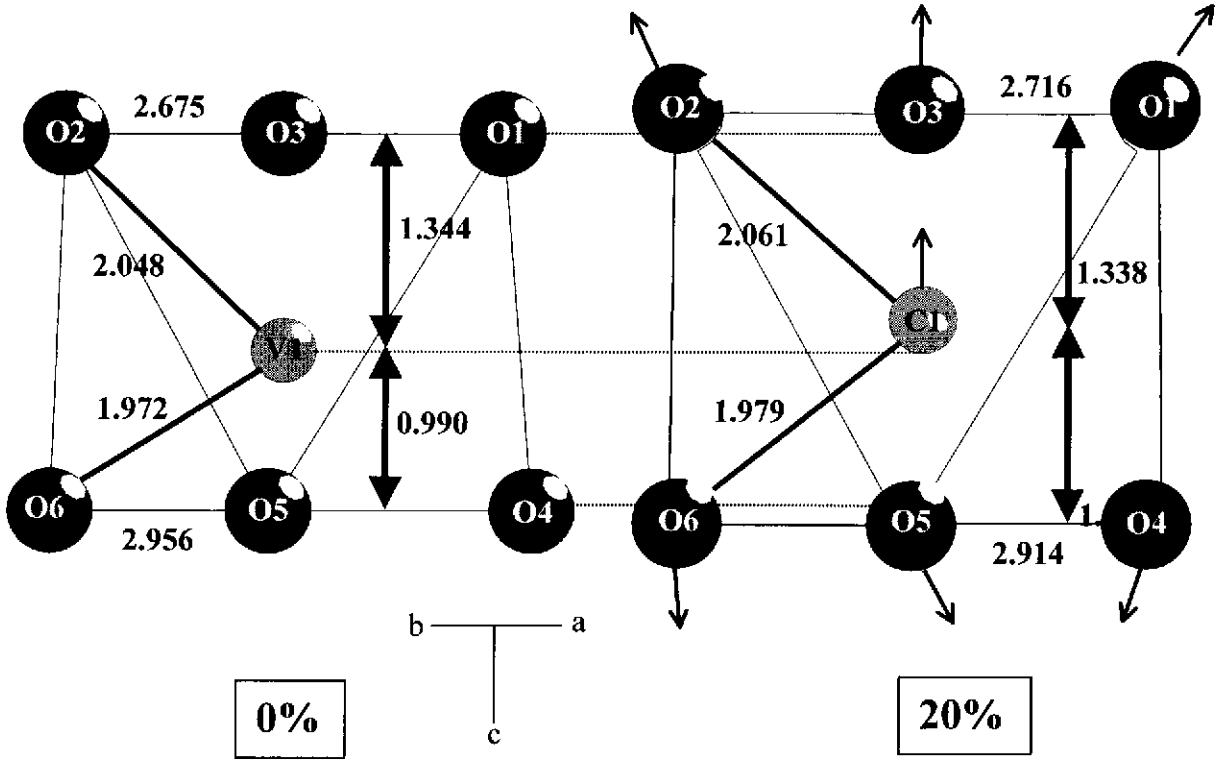


Figure IV.16 : *Evolution d'un octaèdre $[CO_6]$ dans le plan Π de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ lorsque x varie de 0 à 20% (les effets du dopage sont légèrement amplifiés sur l'octaèdre de droite).*

La figure IV.17 montre les variations combinées des coordonnées atomiques réduites (à gauche, sans considérer les variations des paramètres de maille) et les déplacements atomiques effectivement observés lors du dopage de $V_{2-\delta}O_3$ par le molybdène (à droite) dans le plan Π. Ces déplacements sont strictement opposés à ceux obtenus lors des dopages au titane et au chrome [43].

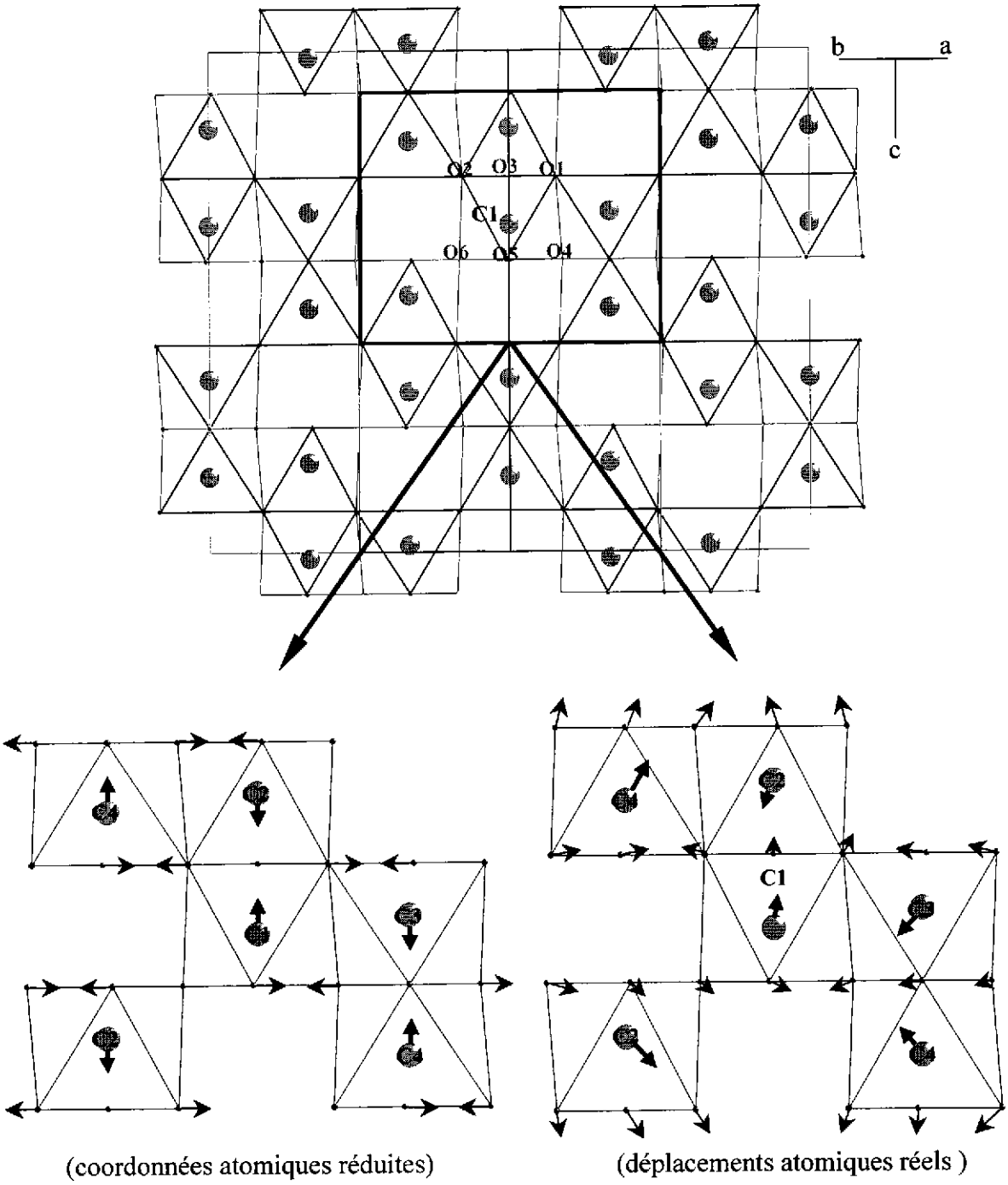


Figure IV.17 : *Déplacements des atomes dans la structure de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ (indépendamment des variations des paramètres de maille, à gauche) en fonction de x dans le plan Π à 300 K.*

Avant notre découverte de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, seule la pression, qui abaisse également la température de transition, permettait jusqu'alors d'augmenter le rapport c/a dans V_2O_3 (voir chapitre 1). Le comportement des coordonnées du cation et de l'oxygène avec le dopage au molybdène est très proche de celui observé sous pression, c'est à dire que la cote du cation et l'abscisse de l'anion convergent vers 1/3, valeur idéale dans un empilement compact d'octaèdres réguliers (voir figure IV.18). De la même manière, les distances [C-C] diminuent avec le taux de dopage comme avec la pression, au moins jusqu'à la pression dite « critique » de 26 kbars environ (voir figure IV.19, à gauche). Par contre, les distances [C-O] augmentent avec le taux de substitution au molybdène, alors qu'elles diminuent (comme le volume) sous l'effet d'une pression, même si, bizarrement, les distances de type [C1-O1] augmentent au-delà de cette pression « critique » (voir figure IV.19, à droite).

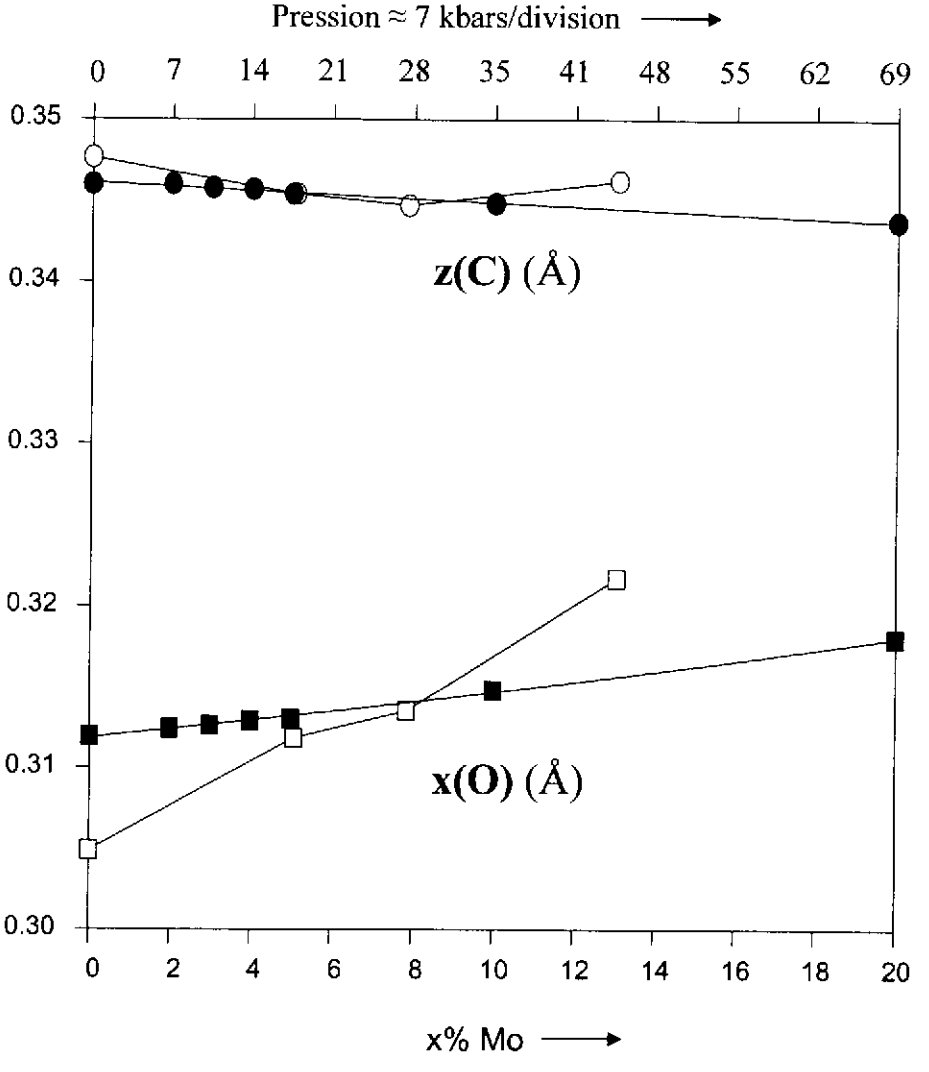


Figure IV.18 : *Evolutions de la cote du cation et de l'abscisse de l'anion dans $V_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de molybdène (symbole plein) et de la pression [14] (symbole vide) à température ambiante.*

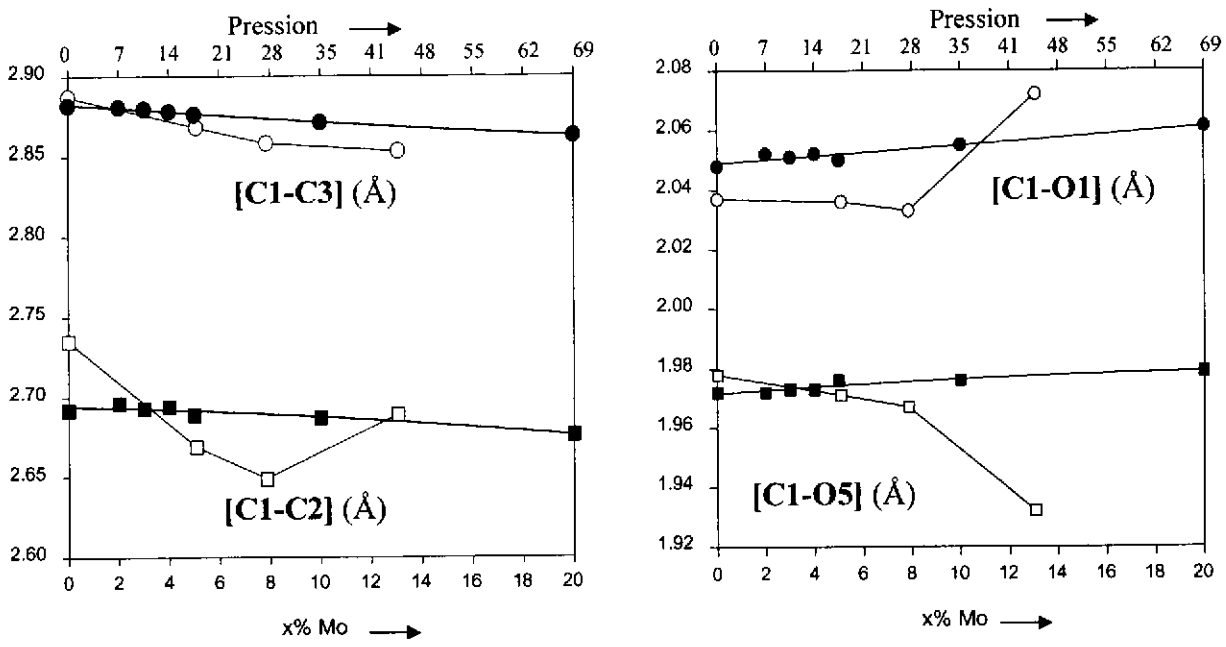


Figure IV.19 : *Evolutions des distances [C-C] (à gauche) et [C-O] (à droite) dans $V_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de molybdène (symbole plein) et de la pression [14] (symbole vide) à température ambiante.*

Ainsi, le dopage au molybdène s'apparente à celui du titane et de la pression dans le sens où il diminue la température de transition et stabilise la phase métallique, et son effet sur la structure de $V_{2-\delta}O_3$ est proche de celui engendré par l'application d'une pression à l'exception du fait qu'il augmente les distances [C-O] et le volume de la maille.

I.3. Degrés d'oxydation

Le tableau IV.7 donne les rayons ioniques R du vanadium et du molybdène dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour les degrés d'oxydation 2, 3 et 4.

Tableau IV.7 : *Rayons ioniques du vanadium et du molybdène aux degrés d'oxydation +2, +3 et +4 [98].*

	Rayons ioniques (Å)	
Degré d'oxydation	**V**	**Mo**
+2	0.79	?
+3	0.64	0.69
+4	0.58	0.65

La figure IV.20 montre l'évolution des distances moyennes $[C\text{-}O]_{moy}$ en fonction du taux de dopage à la température ambiante. On constate que cette évolution est parfaitement linéaire, à une précision bien supérieure à ce que laissent supposer les écarts types des résultats d'affinement.

Dans nos composés, nous avons : $[C\text{-}O]_{moy} = (1\text{-}x).[V\text{-}O]_{moy} + x.[Mo\text{-}O]_{moy}$.

Ce qui conduit à : $[C\text{-}O]_{moy} = [V\text{-}O]_{moy} + x.\{R(Mo) - R(V)\}$.

La régression linéaire donne : $[C\text{-}O]_{moy} = 2.01056 + 0.04789x$ Å (reliabilité : $r^2 = 0.991$)

Donc : $R(Mo) = R(V) + 0.04789$ Å

Les mesures par R.P.E. ont montré que $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pouvait contenir des ions V^{4+}, mais en quantité négligeable par rapport à V^{3+} et à la teneur en molybdène, puisqu'elle est inférieure à 0,03% du nombre des cations (voir chapitre 3). Le vanadium peut donc être considéré au degré d'oxydation +3 dans l'ensemble de nos composés ($R(V^{3+}) = 0.64$ Å). Le rayon ionique du molybdène dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ doit donc être égal à $0.64 + 0.048 \approx 0.69$ Å, ce qui correspond exactement au rayon du Mo^{3+}.

Pourtant, la signature de Mo^{3+} (S = 3/2) n'a jamais été détectée par R.P.E. dans tous les échantillons quel qu'ils soient. Ceci peut paraître normal dans le cas de forts dopages où la quantité de molybdène peut être tellement importante que son signal se retrouve étalé sur toute la largeur du spectre. Mais, aucune trace d'ions autre que celle de V^{4+} n'est apparue dans tous nos échantillons, y compris jusqu'à 6 K. En fait, il est possible qu'il existe une dégénérescence d'orbitale dans Mo^{3+} qui fasse qu'il ne donne pas de signal R.P.E.

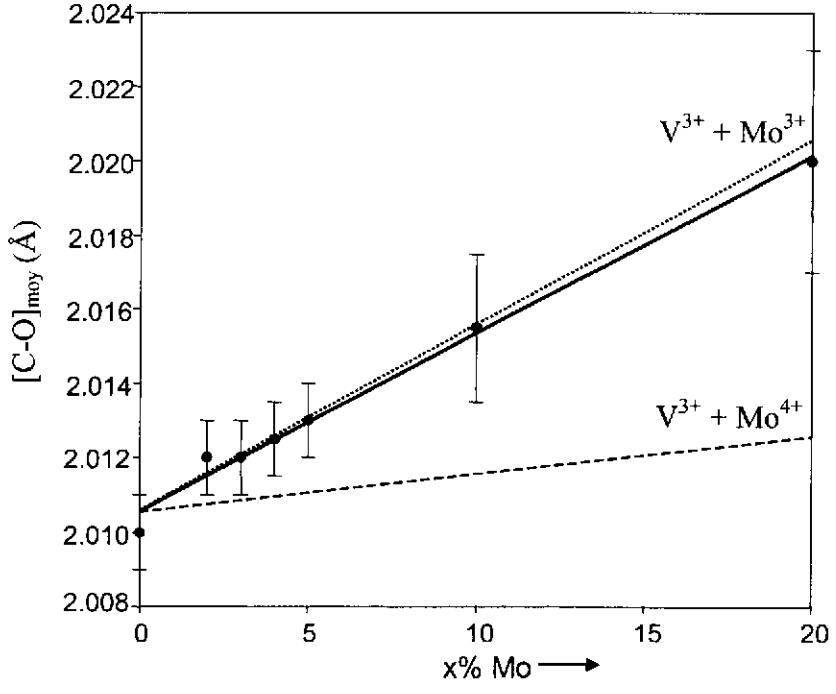


Figure IV.20 : *Variation en fonction du taux de dopage des distances moyennes [C-O] déduites des résultats d'affinement structural de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à température ambiante (points et ligne continue) et comparaison avec les variations théoriques de $[C\text{-}O]_{moy}$ dans l'hypothèse de molybdène trivalent (pointillés) ou tétravalent (tirets).*

Donc, les résultats cristallographiques semblent à eux seuls montrer clairement que les cations contenus dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ doivent être très majoritairement au degré d'oxydation +3 à la température ambiante. La seule alternative serait la présence, assez improbable, de métal divalent dans ces phases. Le vanadium divalent est très gros ($R(V^{2+})$ = 0.79 Å), et *a fortiori* le molybdène divalent (dont il n'existe pas à notre connaissance dans la littérature d'oxydes isolés). A notre connaissance, aucune mention d'une forme réduite de V_2O_3 n'a été signalée à ce jour, et il est peu probable que la structure du sesquioxyde de vanadium puisse s'accommoder de cations aussi volumineux. De plus, il serait difficile d'expliquer le cas échéant la présence simultanée de V^{2+} et V^{4+} ou de Mo^{2+} et Mo^{4+} lors de la synthèse, notamment à l'apparition de la phase intermédiaire $Mo_{1-y}V_yO_2$.

Ainsi, $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ contiendrait essentiellement des ions V^{3+} et Mo^{3+} et la valeur de δ serait infiniment faible (valeur maximale δ = 0.0002 déterminée dans l'échantillon tel que x = 0.20). Ce qui permet d'expliciter le processus de synthèse en proposant un schéma en deux grandes étapes comportant chacune deux sous-étapes (voir figure IV.21) :

1) étape rapide d'oxydo-réduction : une partie de MoO_2 au contact de V_2O_3 l'oxyde en VO_2 en se réduisant en Mo^{3+}. VO_2 réagit alors avec la partie restante de MoO_2 pour former $Mo_{1-y}V_yO_2$, tandis que le molybdène réduit à l'état trivalent se substitue partiellement au vanadium dans V_2O_3 restant.

2) étape lente de réduction de $(Mo_{1-y}V_y)O_2$ avec incorporation progressive dans le sesquioxyde dopé déjà formé à l'étape précédente (aucun déplacement en 2θ des réflexions de $(Mo_{1-y}V_y)O_2$ n'ayant été détecté au cours des recuits successifs).

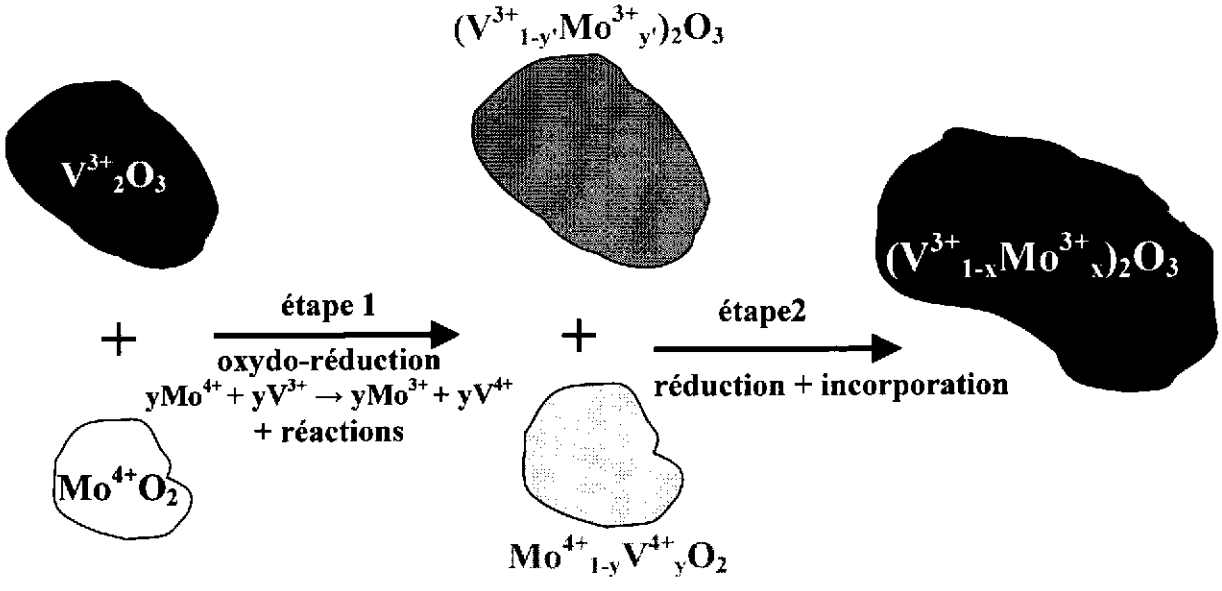


Figure IV.21 : *Transformations des grains élémentaires de V_2O_3 et MoO_2 au cours de la synthèse de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_3$ et degrés d'oxydation des différents composés.*

La complexité de ce processus explique la difficulté et la lenteur de la synthèse, avec nécessité de nombreux broyages et recuits intermédiaires. D'autre part l'étape d'oxydo-réduction montre que dans ces phases, le vanadium trivalent a tendance à s'oxyder en réduisant le molybdène tétravalent, ce qui suggère que dans le sesquioxyde dopé, le vanadium aura tendance à s'oxyder plus facilement que le molybdène et à déterminer la non-stoichiométrie. Le molybdène toutefois semble favoriser l'oxydation du vanadium dans ces phases, comme l'a montré l'étude R.P.E.

II. La phase I à 10 Kelvins

Pour $0 \leq x \leq 0.05$, $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ montre une TMI dont la température décroît lorsqu'on augmente la quantité de dopant. Malgré nos multiples recherches dans la littérature, aucune description détaillée de l'évolution des paramètres de maille et de la structure de la phase I, bien en dessous de $T_{M/I}$, ne semble avoir été faite sur V_2O_3 dopé ou non. Dans le cadre de notre étude sur les nouveaux matériaux de formulation générale $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, nous avons pu déterminer avec précision la maille et la structure de cette phase I en fonction du taux de dopage à la température de 10 Kelvins (limite basse en température de l'appareil de diffraction des rayons X Philips PW).

II.1. Variations de maille

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille issus des affinements structuraux des diagrammes enregistrés sur les diffractomètres de rayons X (Philips PW) et de neutrons (D2B) pour $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K sont rassemblés dans le tableau IV.8.

Les valeurs des paramètres de maille de la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 10 K en fonction du taux de dopage en molybdène sont précisées dans le tableau IV.9 et leurs évolutions sont représentées sur la figure IV.22 (affinements structuraux couplés rayons X/neutrons). Le volume de maille de la phase I augmente avec la quantité de dopant.

Tableau IV.8 : *Conditions d'enregistrement et paramètres de maille de $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K.*

		$V_{2-\delta}O_3$		
Diffractomètre(s)		*Philips PW*	*D2B*	*Philips PW et D2B couplés*
Radiation, Monochromateur		Cu K_α, graphite	1.5941 Å, Ge(335)	Cu K_α, graphite et 1.5941 Å, Ge(335)
Domaine angulaire 2θ (°)		20 - 126.2	10 - 158	20 - 126.2 et 10 - 158
Pas de comptage		0.03°	0.05°	0.03° et 0.05°
Temps d'acquisition / pas		15 s	85000cps/scan (5 scans)	15 s et 85000cps/scan (5 scans)
Fente d'analyse		0.2 mm	---	0.2 mm et ---
Système cristallin			Monoclinique	
Groupe Spatial			I2/a (n°15)	
Z			4	
Paramètres de maille	a (Å)	7.2737(2)	7.2686(1)	7.2741(1)
	b (Å)	5.0051(1)	5.0012(1)	5.0053(1)
	c (Å)	5.5520(1)	5.5460(1)	5.5514(1)
	β (Å)	96.779(1)	96.782(1)	96.779(1)
Volume ($Å^3$)		200.711(7)	200.197(3)	200.708(8)

Tableau IV.9 : *Variations des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage à 10 K (à partir des enregistrements sur Philips PW et D2B/3T2, affinés couplés).*

x% Mo	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**β (°)**	**V ($Å^3$)**
0	7.2741(2)	5.0053(1)	5.5514(2)	96.779(1)	200.708(8)
2	7.2855(3)	5.0012(2)	5.5592(2)	96.886(2)	201.097(15)
3	7.2868(3)	4.9974(2)	5.5590(2)	96.926(1)	200.956(13)
5	7.3039(2)	4.9875(1)	5.5646(2)	97.141(1)	201.137(9)

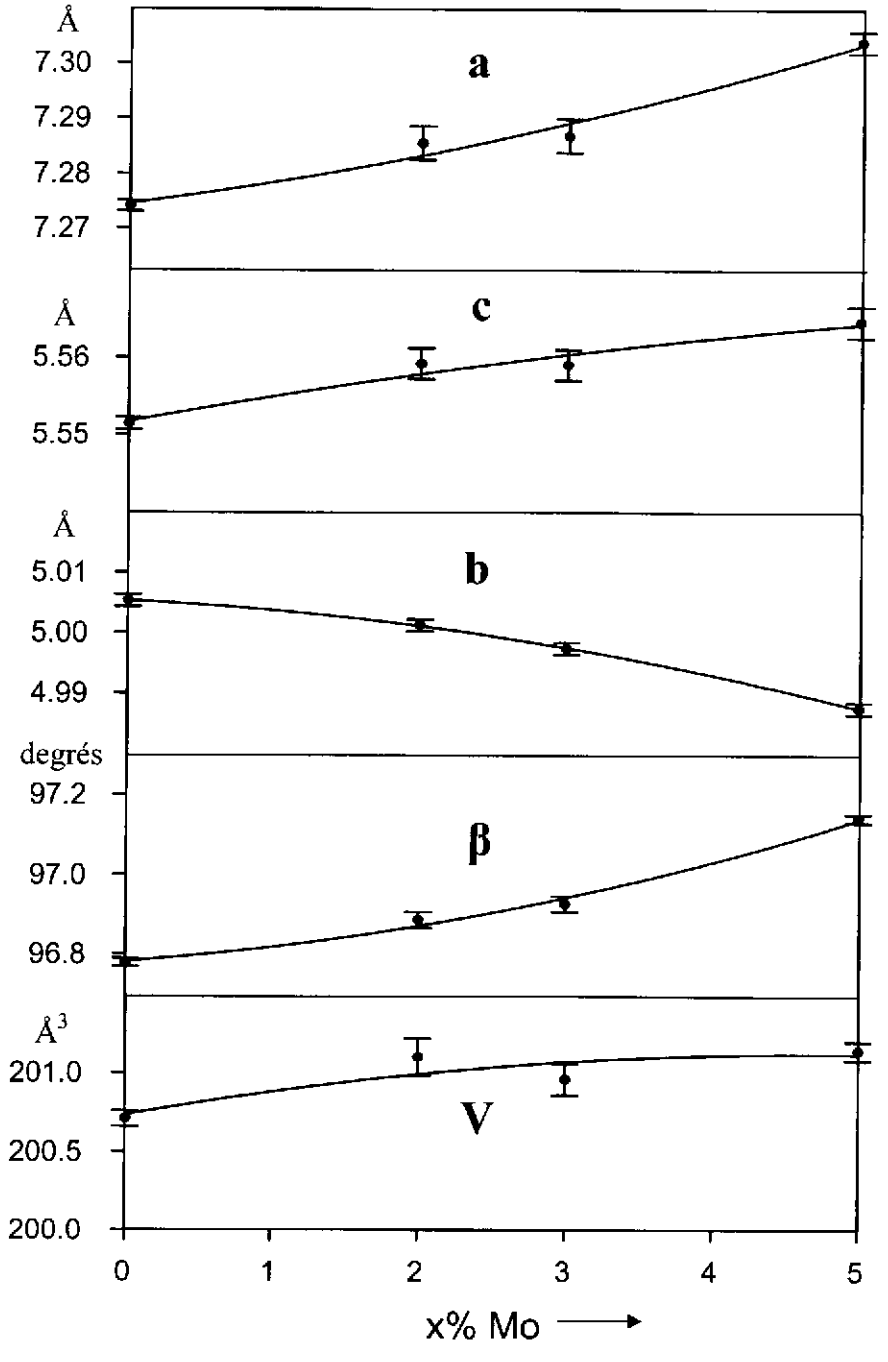


Figure IV.22 : *Variations des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 10 K à partir des diffractogrammes des rayons X et des neutrons couplés.*

A titre de comparaison, les évolutions des volumes d'un motif de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ par maille dans les phases M (à la température ambiante et à 150 K) et I (à 10 K) sont montrées sur la figure IV.23 en fonction de x. Ces variations sont du même type dans les deux phases. A la TMI, le volume de la phase I est environ 2% plus grand que celui de la phase M.

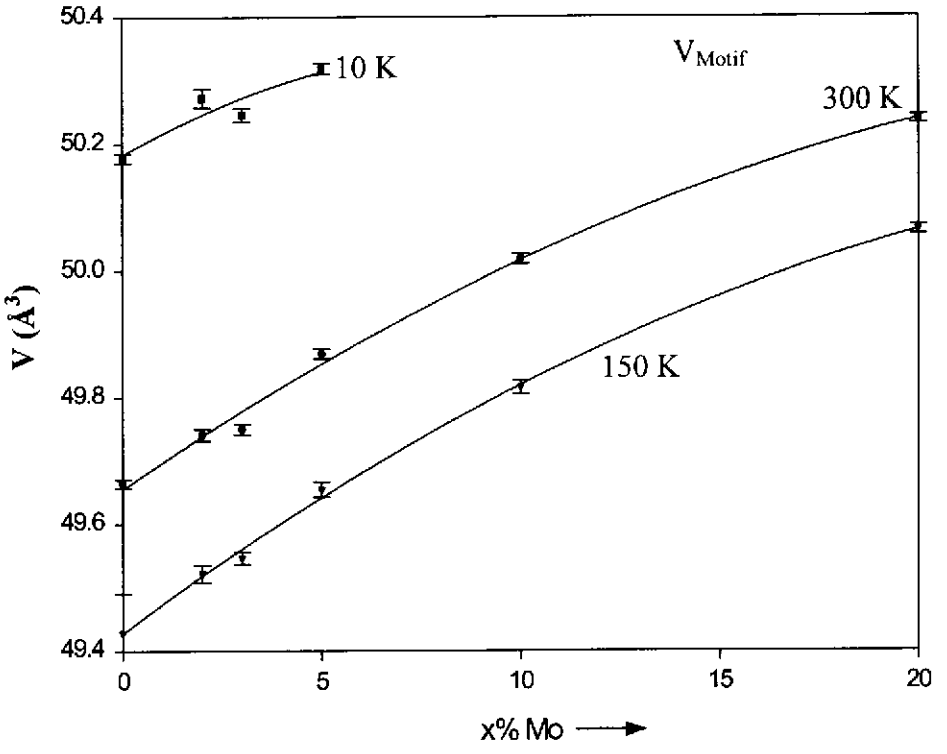


Figure IV.23 : *Evolution des volumes d'un motif de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ dans la phase M à 300 et 150 K et dans la phase I à 10 K en fonction de la quantité de molybdène substitué (à partir des enregistrements aux rayons X seuls (Philips PW)).*

II.2. Variations structurales

Les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotrope de $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K, obtenus par affinement à partir des enregistrements aux rayons X (Philips PW) et aux neutrons (D2B) seuls ou couplés, sont donnés dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope dans $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K.*

$V_{2-\delta}O_3$ à 10 K	Atome	Site	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å²)
	V	8f	0.3445(2)	0.0023(6)	0.2999(2)	0.40(3)
Philips PW	Of	8f	0.4055(6)	0.8537(9)	0.6483(8)	0.22(10)
	Oe	4e	1/4	0.3120(13)	1/2	0.62(16)
	V	8f	0.3445 fixé	0.0023 fixé	0.2999 fixé	0.40 fixé
D2B	Of	8f	0.4042(1)	0.8488(2)	0.6451(2)	0.29(2)
	Oe	4e	1/4	0.3181(3)	1/2	0.36(2)
	V	8f	0.3445(2)	0.0025(8)	0.3001(2)	0.41(3)
Philips PW +D2B	Of	8f	0.4043(3)	0.8493(4)	0.6459(4)	0.31(4)
	Oe	4e	1/4	0.3166(6)	1/2	0.35(6)

De la même manière qu'au cours de l'étude de la phase M à température ambiante, le traitement des données cristallographiques, issues des affinements structuraux couplés des diffractogrammes des rayons X et des neutrons, nous a permis de déduire les évolutions structurales des composés de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x ($0 \leq x \leq 0.05$) dans la phase I à 10 K. Les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique isotrope des échantillons étudiés à cette température sont données dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : *Positions atomiques et paramètres de déplacement isotrope à 10 K dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ selon x, à partir des enregistrements sur Philips PW et D2B/3T2, affinés couplés.*

x% Mo	Atome	Site	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
	V	8f	0.3445(2)	0.0025(8)	0.3001(2)	0.41(3)
0	Of	8f	0.4043(3)	0.8493(4)	0.6459(4)	0.31(4)
	Oe	4e	0.25	0.3166(6)	0.50	0.35(6)
	V ou Mo	8f	0.3445(2)	0.0031(10)	0.3001(2)	0.56(4)
2	Of	8f	0.4042(3)	0.8481(4)	0.6459(4)	0.24(4)
	Oe	4e	0.25	0.3177(6)	0.50	0.36(6)
	V ou Mo	8f	0.3442(2)	0.0044(8)	0.3014(2)	0.42(3)
3	Of	8f	0.4044(3)	0.8495(4)	0.6469(4)	0.31(4)
	Oe	4e	0.25	0.3163(6)	0.50	0.27(6)
	V ou Mo	8f	0.3439(2)	0.0063(7)	0.3026(2)	0.46(4)
5	Of	8f	0.4050(3)	0.8477(4)	0.6474(4)	0.43(3)
	Oe	4e	0.25	0.3180(5)	0.50	0.41(5)

Les diffractogrammes de rayons X (Philips PW) et de neutrons (D2B) observés pour $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ à 10 K, et calculés par affinement couplé, sont présentés sur les figures IV.24 et IV.25 respectivement. Sur le diagramme de diffraction neutronique, il faut remarquer la présence d'une seconde série de pics de Bragg correspondant à la contribution magnétique de la phase I (voir chapitre 7).

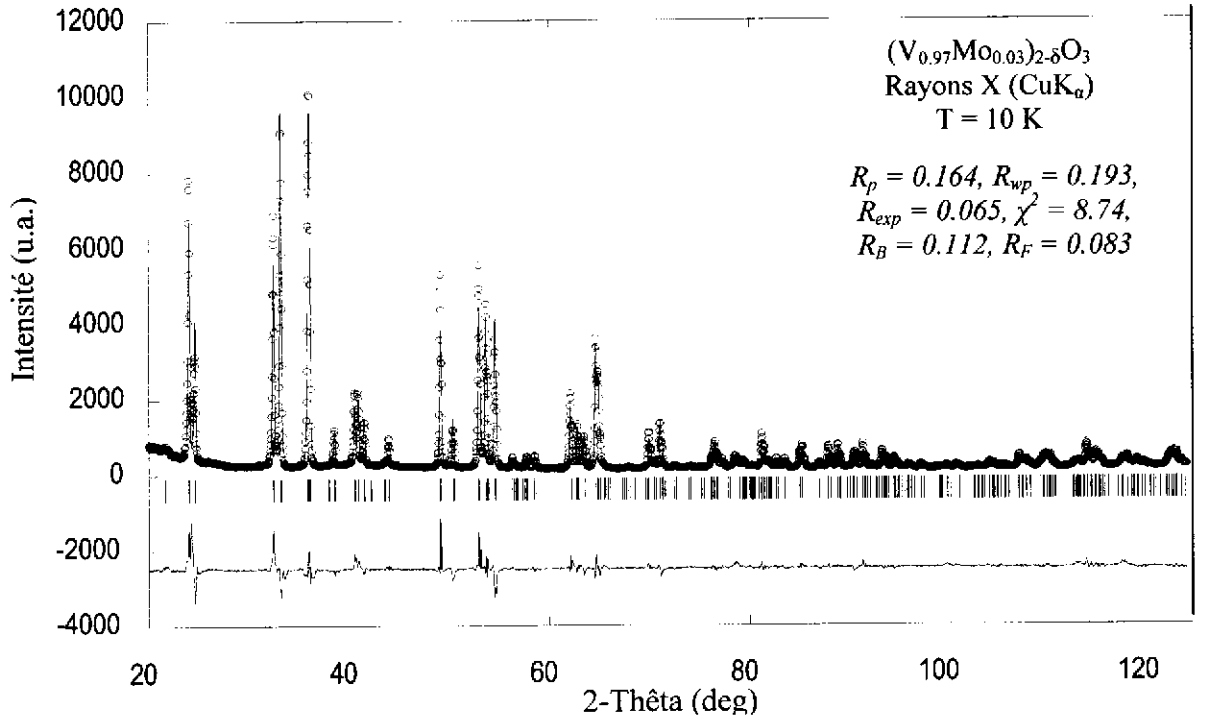


Figure IV.24 : *Diagrammes de diffraction des rayons X observé (points), calculé (ligne) et différence (observé – calculé) de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ à 10 K, à partir des enregistrements des rayons X (Philips PW) et des neutrons (D2B), affinés couplés.*

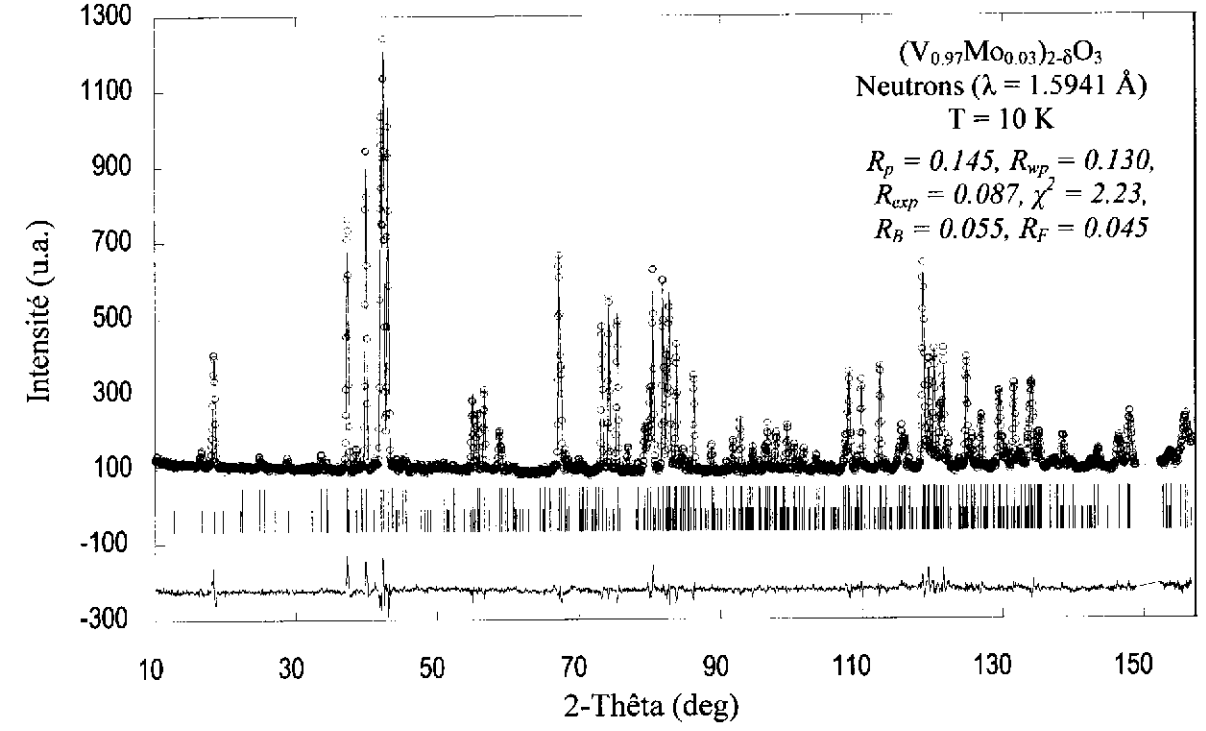


Figure IV.25 : *Diagrammes de diffraction neutronique observé (points), calculé (ligne) et différence (observé – calculé) de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ à 10 K, à partir des enregistrements des rayons X (Philips PW) et des neutrons (D2B), affinés couplés.*

Les paramètres d'agitation thermique anisotrope ont à nouveau été introduits dans les fichiers traités par le programme FULLPROF pour les quatre compositions (x= 0, 2, 3 et 5%) étudiées à la fois par diffraction des rayons X et des neutrons.

Les restrictions portant sur les β_{ij} ($1 \leq i,j \leq 3$) des positions atomiques dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ sont indiquées dans le tableau IV.12 pour le groupe d'espace n° 15 (I2/a).

Tableau IV.12 : *Restrictions sur les β_{ij} des atomes de la structure du système $V_{2-\delta}O_3$ avec le groupe d'espace n° 15 (I2/a) dans le système monoclinique.*

Système cristallin	**Atome**	**site**	β_{11}	β_{22}	β_{33}	$2\beta_{12}$	$2\beta_{13}$	$2\beta_{23}$
	V	**8f**	\	\	\	\	\	\
	Of	**8f**	\	\	\	\	\	\
Monoclinique	**Oe**	**4e**	\	\	\	0	\	0

Dans les cas considérés ici, et compte tenu des incertitudes sur les différentes valeurs des β_{ij}, il s'avère que les conditions de densité de probabilité positives ne sont pas toutes vérifiées car, entre autres, la plupart des β_{22} sont négatifs. Ceci n'est physiquement pas acceptable et c'est pourquoi tous les résultats présentés sont issus des affinements réalisés en prenant en compte uniquement les paramètres d'agitation thermique isotrope. De plus, l'introduction des paramètres d'agitation thermique anisotrope ne modifie en rien les allures des courbes d'évolution des paramètres de maille et des paramètres structuraux, ni leurs valeurs, même si comme pour la phase M, elle abaisse légèrement les facteurs de reliabilité (voir figure IV.26).

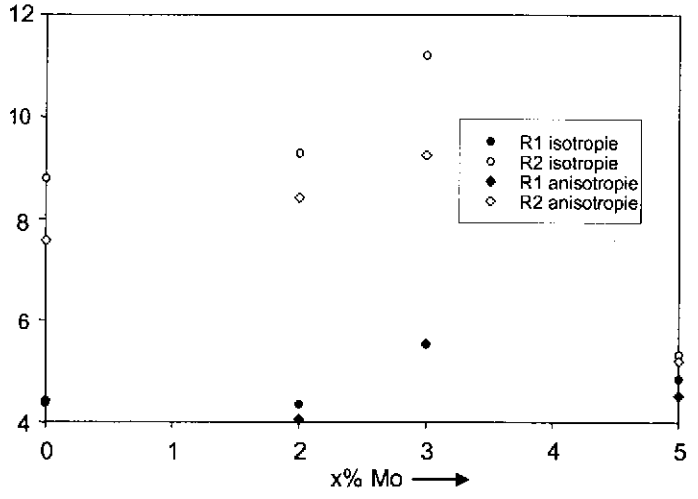


Figure IV.26 : *Facteurs de mérite R_{Bragg} obtenus à l'issue d'affinements structuraux aux neutrons (R1, symbole plein) et aux rayons X (R2, symbole vide) couplés en utilisant les paramètres d'agitation thermique isotrope (cercles) ou anisotrope (losanges).*

Le tableau IV.13 montre toutes les distances et angles inter-atomiques observables dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 10 K pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05 (on rappelle que Oe ≡ O1 et O4, alors que Of ≡ O2, O3, O5 et O6).

Tableau IV.13 : *Distances et angles inter-atomiques dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour $x = 0, 0.02, 0.03$ et 0.05 à 10 K, après affinements couplés.*

Distances (Å) et angles (°)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	5% Mo
[C1-C2]	2.745(2)	2.752(2)	2.737(2)	2.730(2)
$[C1-C3]_2$	2.976(2)	2.977(2)	2.970(2)	2.964(2)
$[C1-C3]_1$	2.856(5)	2.850(6)	2.837(5)	2.816(5)
$[C1-C3]_3$	2.900(5)	2.904(6)	2.914(5)	2.916(5)
[C1-O3]	2.020(3)	2.026(3)	2.023(3)	2.033(3)
[C1-O1]	2.087(4)	2.088(4)	2.074(4)	2.069(3)
[C1-O2]	2.065(3)	2.067(3)	2.068(3)	2.072(3)
[C1-O4]	1.949(2)	1.945(3)	1.951(3)	1.946(2)
[C1-O5]	1.962(3)	1.966(3)	1.960(3)	1.961(3)
[C1-O6]	2.027(4)	2.026(3)	2.037(4)	2.040(4)
[O2-O3]	2.608(3)	2.609(3)	2.617(3)	2.625(3)
[O1-O4]	2.855(2)	2.861(1)	2.857(2)	2.864(1)
[O1-O3]	2.678(3)	2.680(2)	2.674(3)	2.688(3)
[O3-O6]	2.824(3)	2.823(3)	2.827(3)	2.832(3)
[O3-O4]	2.905(3)	2.908(3)	2.902(3)	2.909(2)
[O4-O6]	2.968(3)	2.966(4)	2.969(3)	2.948(2)
[O5-O6]	3.026(3)	3.026(3)	3.018(3)	3.009(2)
[O4-O5]	3.008(2)	3.009(2)	3.005(2)	2.999(2)
<O2-C1-O3>	79.34(16)	79.40(17)	79.53(17)	79.52(14)
<O1-C1-O3>	81.38(18)	81.47(20)	81.50(19)	81.89(16)
<O3-C1-O6>	88.47(19)	88.39(21)	88.27(19)	88.13(17)
<O3-C1-O4>	94.09(16)	94.14(17)	93.96(17)	93.94(14)
<O3-C1-O5>	162.81(21)	162.82(23)	163.53(23)	164.08(19)
<O1-C1-O2>	80.33(17)	80.44(20)	80.44(18)	80.95(16)
<O2-C1-O6>	92.16(18)	92.09(20)	91.97(19)	91.62(16)
<O2-C1-O4>	168.96(17)	169.15(19)	169.42(19)	170.21(16)
<O2-C1-O5>	84.75(16)	84.96(17)	85.05(17)	85.43(14)
<O1-C1-O6>	168.31(23)	168.36(26)	168.19(24)	168.47(21)
<O1-C1-O4>	89.97(13)	90.22(16)	90.32(17)	90.68(15)
<O1-C1-O5>	89.62(16)	89.66(18)	90.40(14)	90.96(13)
<O4-C1-O6>	96.55(20)	96.23(22)	96.20(20)	95.48(18)
<O5-C1-O6>	98.66(19)	98.62(21)	98.07(20)	97.54(17)
<O4-C1-O5>	100.56(15)	100.61(16)	100.40(16)	100.27(14)
<C1-O2-C2>	84.42(13)	84.40(15)	83.98(14)	83.38(13)
<C1-O2-C3>	95.25(14)	95.04(15)	94.95(15)	94.56(14)
<C1-O4-C2>	124.65(14)	125.25(16)	125.29(15)	126.49(14)
<C2-O2-C3>	131.93(15)	131.73(18)	132.36(16)	132.29(16)
<C1-O1-C2>	82.25(16)	82.33(19)	82.57(14)	82.58(16)
<C1-O1-C3>	90.03(24)	89.78(28)	89.60(24)	89.03(22)
<C1-O3-C3>	91.53(24)	91.61(29)	91.73(25)	91.87(23)
<C1-O6-C2>	120.41(25)	120.47(31)	120.44(26)	120.76(24)
<C1-O2-C4>	133.08(25)	133.34(29)	133.18(25)	133.58(23)
<C2-O1-C3>	134.37(24)	134.21(29)	134.23(25)	133.90(23)

Les évolutions des distances [C-C] et [C-O] en fonction de x sont représentées sur la figure IV.27 et celles des distances inter-anioniques à l'intérieur d'un octaèdre sur la figure IV.28 (haut).

Les angles <C-O-C> liants les cations proches voisins dans la phase I à cette température sont notés sur la figure IV.28 (bas) et les variations des angles <O-C-O> en fonction de la quantité de dopant sont représentées sur la figure IV.29.

Alors que les distances [C1-C2], $[C1\text{-}C3]_1$ et $[C1\text{-}C3]_2$ diminuent lorsque x croît, les distances $[C1\text{-}C3]_3$ augmentent dans la phase I. En moyenne, les distances [CO] restent pratiquement constantes.

Comme dans la phase M, la substitution du molybdène dans $V_{2-\delta}O_3$ entraîne une dilatation des faces communes entre octaèdres et une compression des faces opposées, faisant ainsi tendre chaque octaèdre vers un octaèdre régulier. L'empilement monoclinique vu dans les plans Π_1 ou Π_2 se rapproche de l'empilement compact idéal. Le volume des cages octaédriques ne varie pratiquement pas avec x.

Les déplacements atomiques liés au dopage de $V_{2-\delta}O_3$ par le molybdène sont schématisés sur les figures IV.30 (dans le plan Π_h), IV.31 (dans le plan Π_1) et IV.32 (dans le plan Π_2).

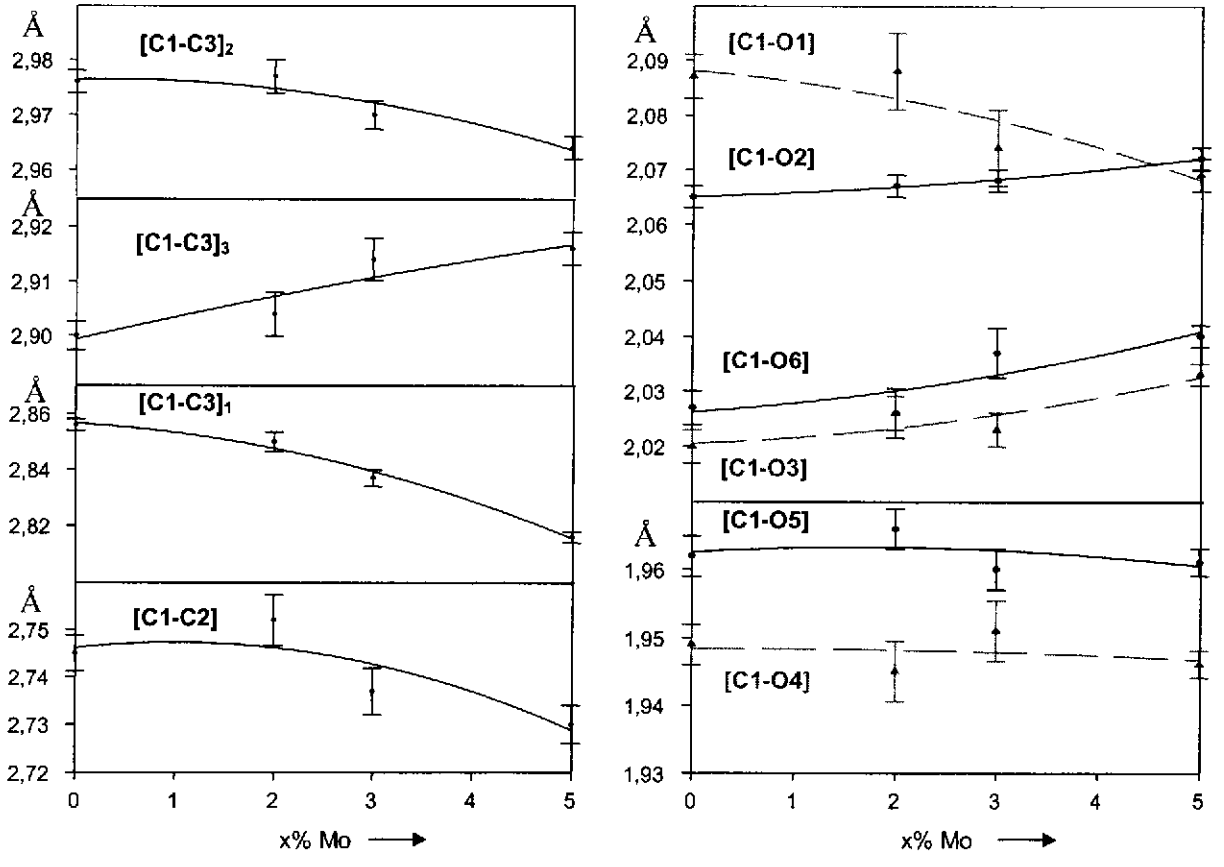


Figure IV.27 : *Distances [C-C] et [C-O] dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 10 K pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05 , après affinements couplés.*

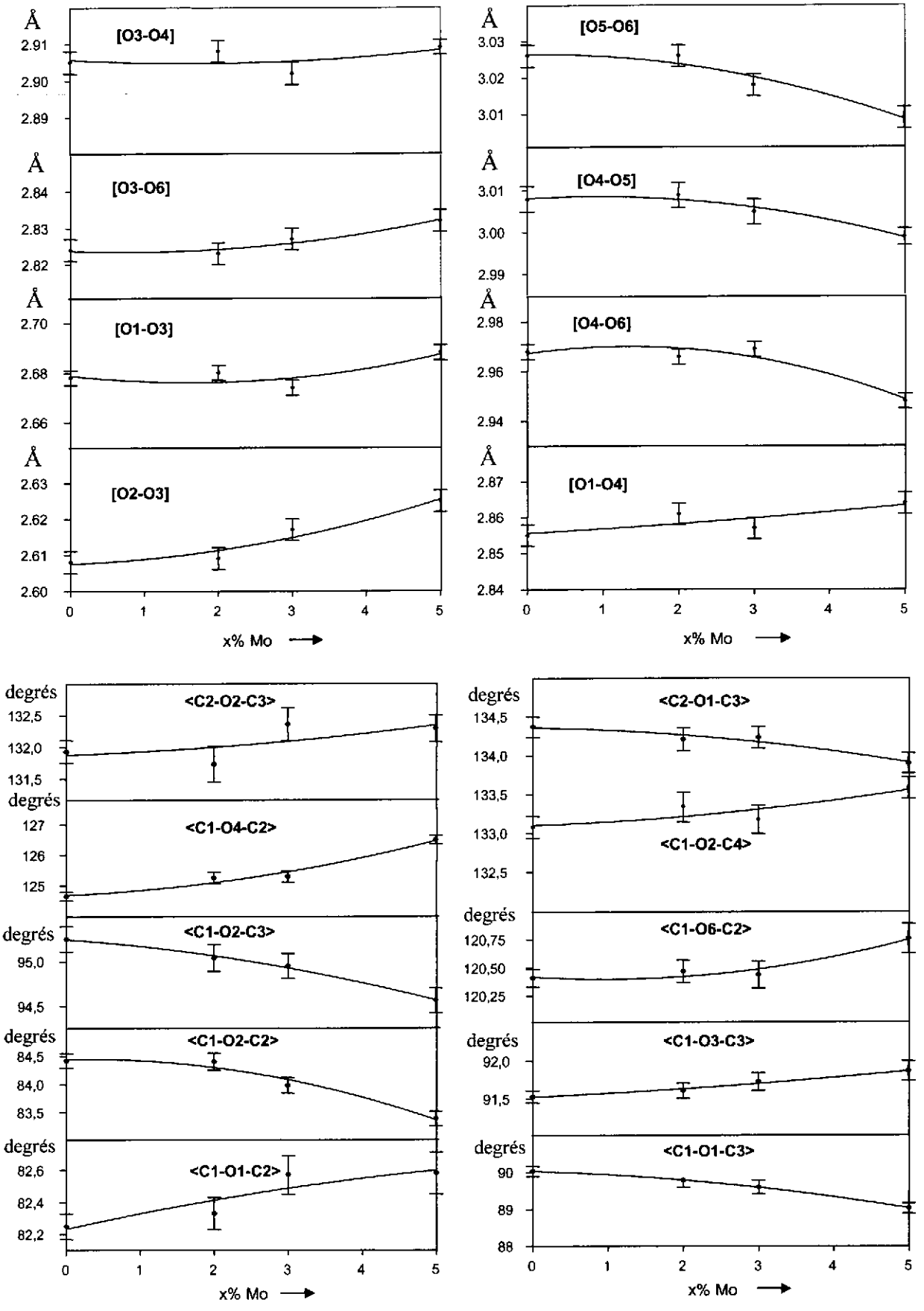
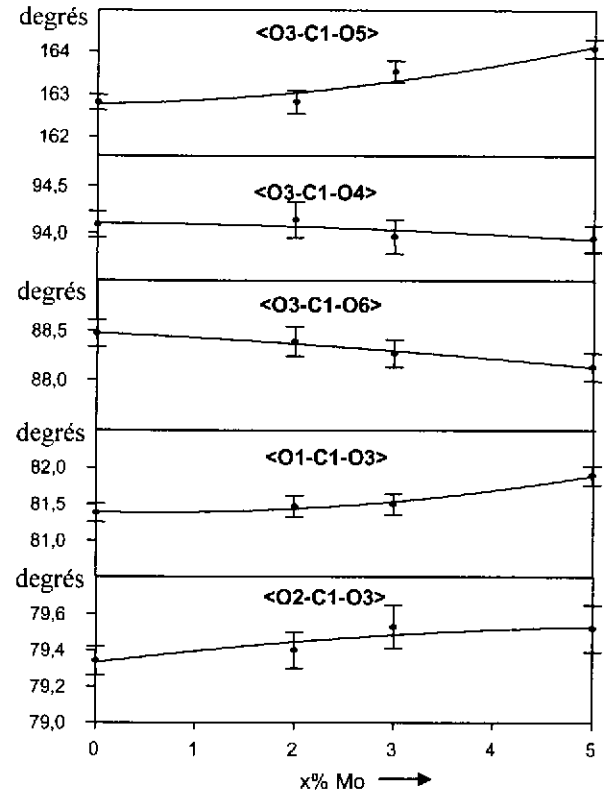
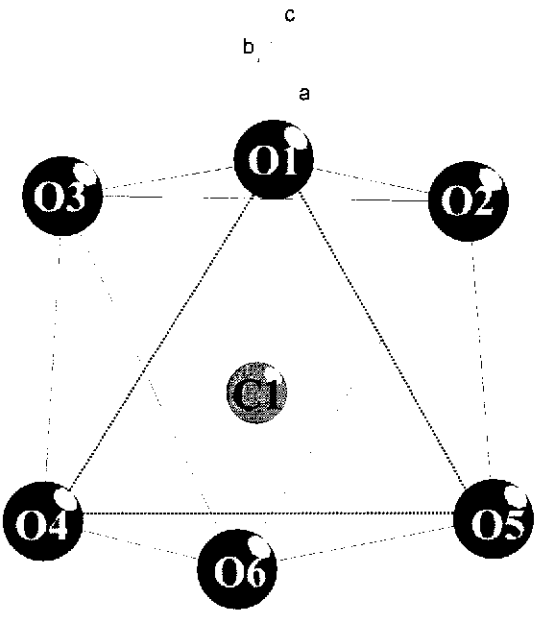
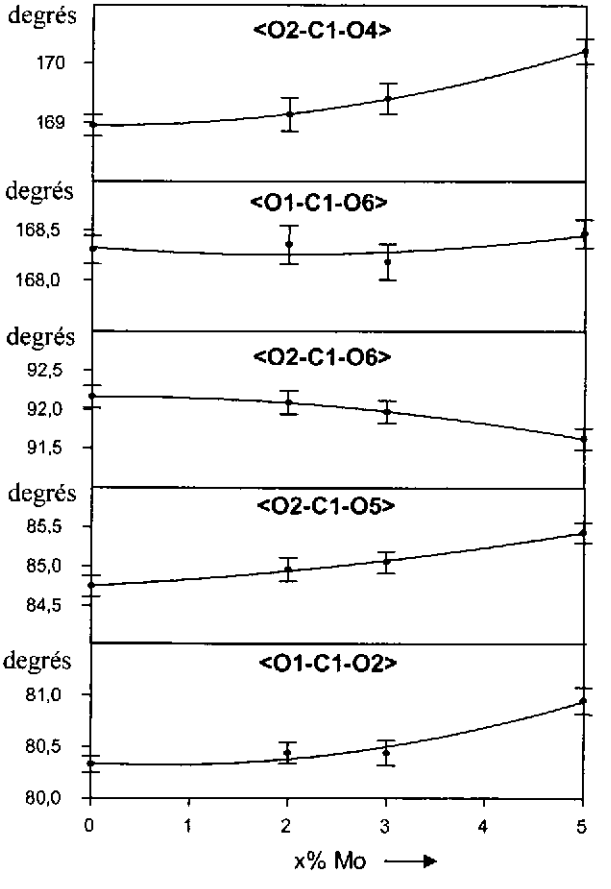


Figure IV.28 : *Distances entre anions d'un octaèdre $[CO_6]$ (haut) et angles <C-O-C> (bas) pour la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 10 K, après affinements couplés.*







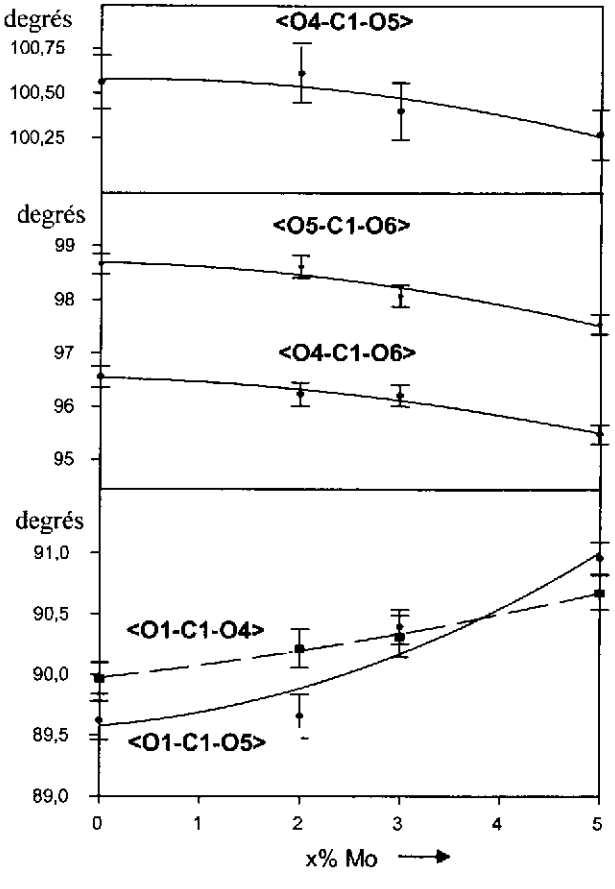


Figure IV.29 : *Angles <O-C-O> présents dans un octaèdre $[CO_6]$ dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 10 K, après affinements couplés. La figure en haut à droite permet de visualiser les angles et les distances (par exemple, dans le plan Π_1).*

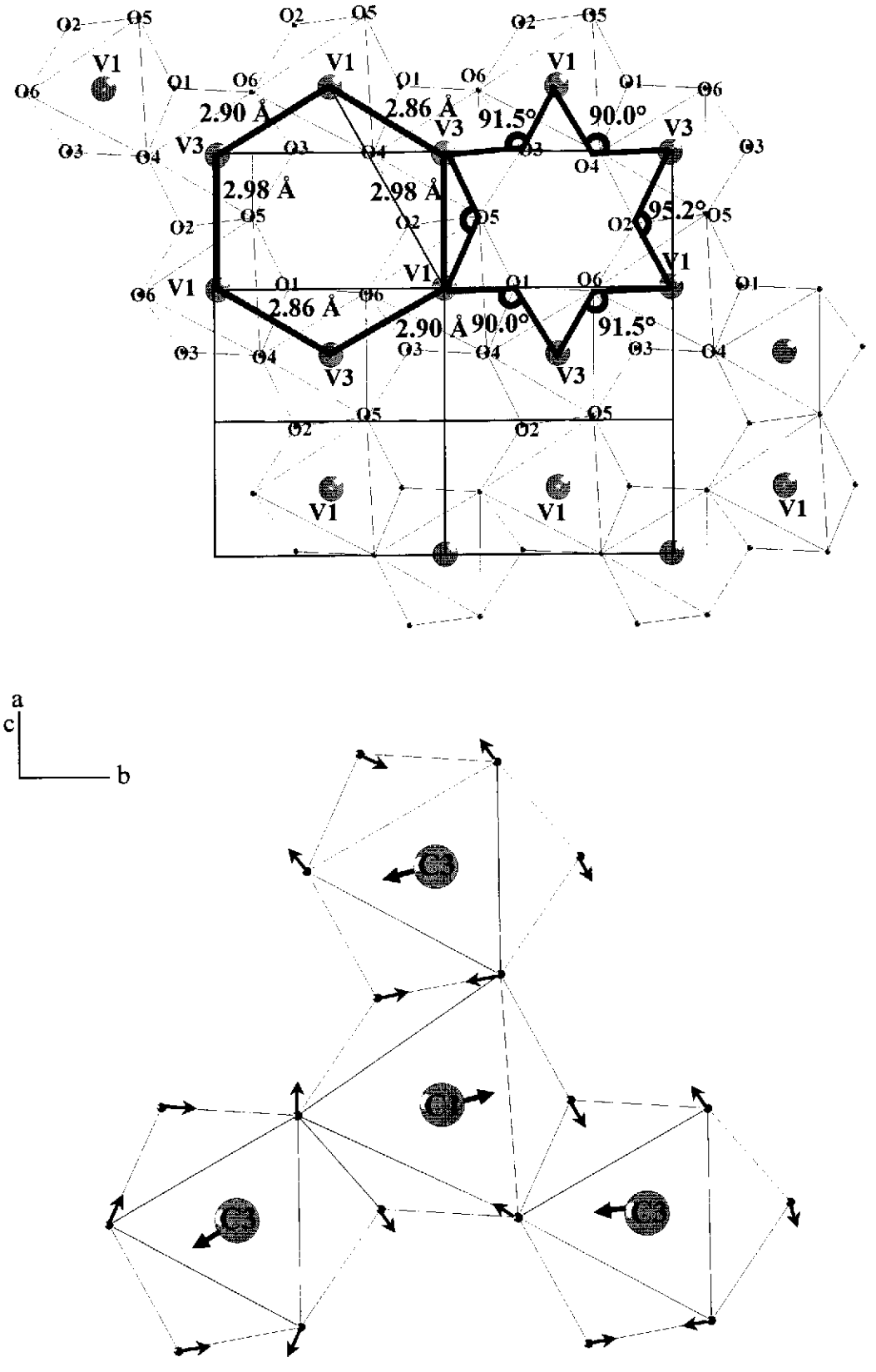


Figure IV.30 : *Distances et angles inter-atomiques dans $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K et déplacements des atomes dans la structure de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x dans le plan Π_h.*

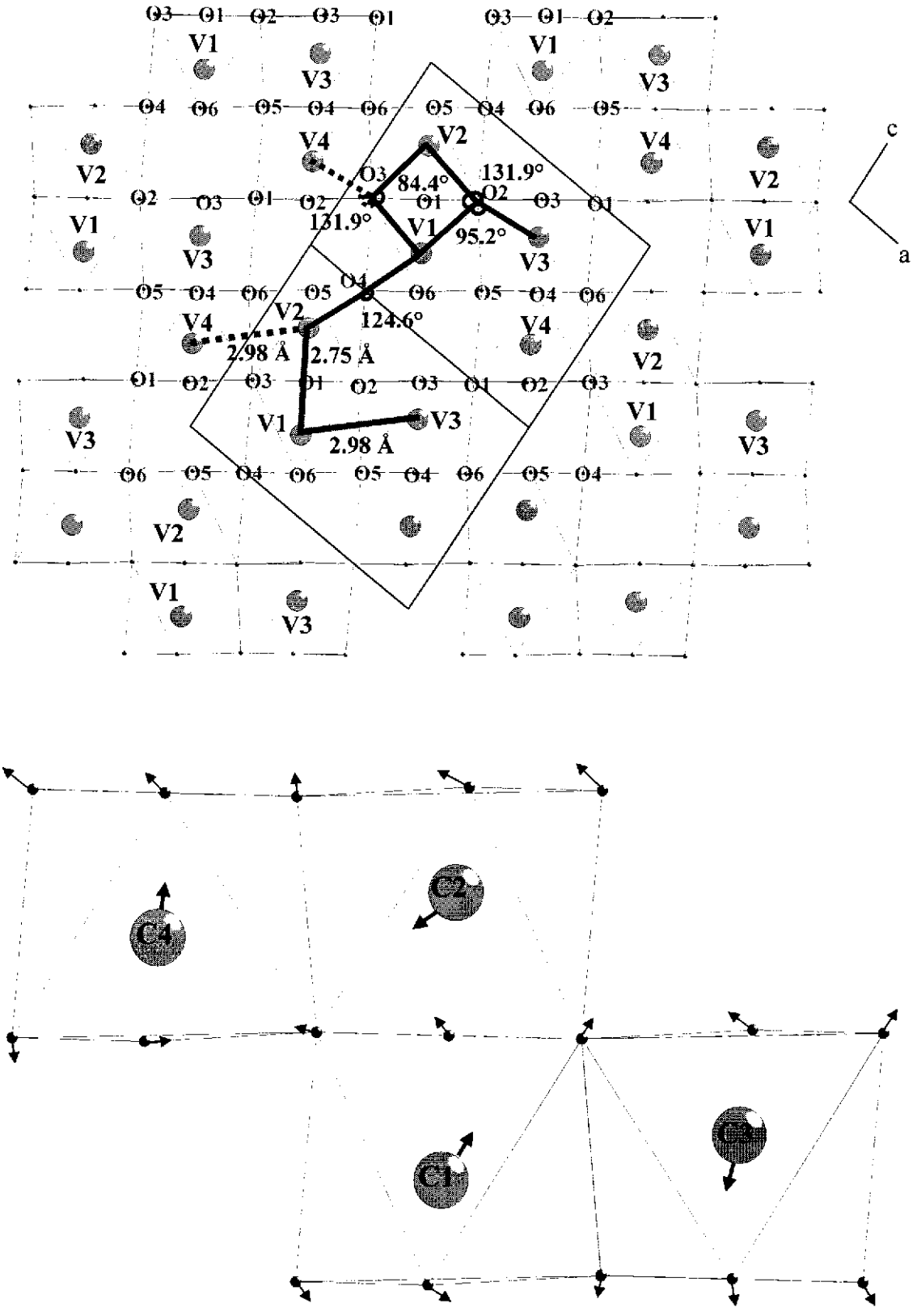


Figure IV.31 : *Distances et angles inter-atomiques dans $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K et déplacements des atomes dans la structure de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x dans le plan Π_1 à cette température.*

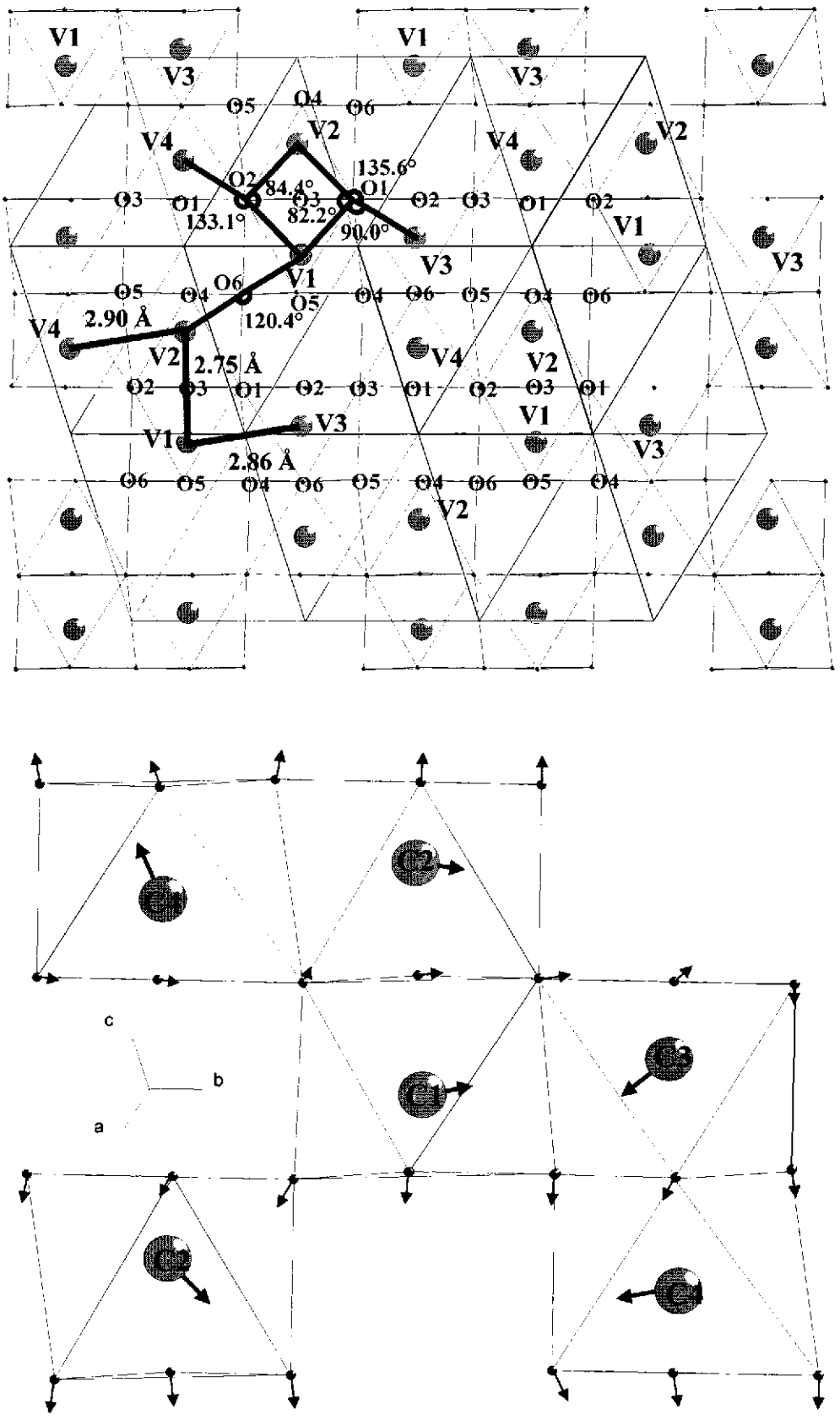


Figure IV.32 : *Distances et angles inter-atomiques dans $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K et déplacements des atomes dans la structure de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x dans le plan Π_2.*

Partie B

Synthèse et caractérisation structurale

Chapitre 5

Variations cristallographiques en fonction de la température

L'étude systématique par diffraction X sur poudre et neutronique de la température ambiante à très basse température a été effectuée afin de suivre précisément l'évolution structurale des phases M et I pour chaque taux de dopage au molybdène. Cette étude, peu fréquemment réalisée sur V_2O_3 dopé ou non, particulièrement dans la phase I, est délicate compte tenu des conditions d'expérimentation requises (enregistrements « longue durée » sur un diffractomètre de résolution suffisante à très basse température...).

Dans ce chapitre, les résultats cristallographiques, qui découlent des affinements structuraux opérés à partir des données des rayons X seuls (Philips PW), sont présentés en fonction de la température pour différents taux de molybdène. Les thermodiffractogrammes neutroniques ont été enregistrés sur des instruments à haut flux (D1B et G4.1) à de grandes longueurs d'onde, dans le but notamment de suivre l'évolution magnétiques des phases. Le volume de maille de la structure corindon étant faible, le nombre de réflexions structurales observées est restreint et insuffisant pour mener une étude structurale fiable (voir figure V.1). C'est la raison pour laquelle nous n'avons utilisé que les enregistrements de diffraction X à basse température pour cette étude thermique.

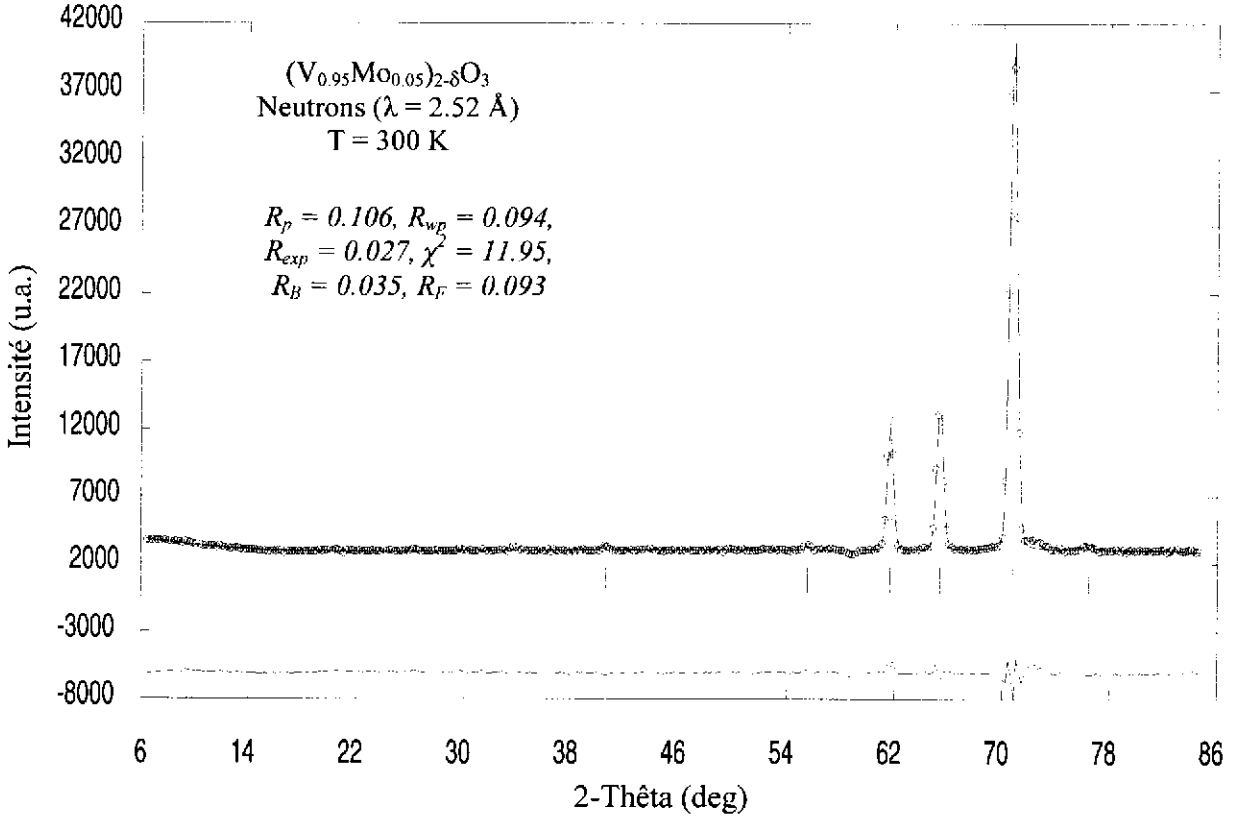


Figure V.1 : *Diagrammes de diffraction neutronique de $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante enregistré (points) sur D1B, calculé (ligne) et différence (observé – calculé).*

Au début de chaque étude en température, dans la phase M et dans la phase I, les résultats cristallographiques obtenus à partir des diagrammes de diffraction enregistrés sur le diffractomètre de rayons X basse température Philips PW sont présentés pour $V_{2-\delta}O_3$ à 300 K (phase M) et à 10 K (phase I). Cela permet ainsi une comparaison directe de ces résultats avec ceux présentés dans le chapitre précédent obtenus sur les diffractomètres aux rayons X haute résolution D8 et aux neutrons D2B seuls ou couplés et de vérifier leur validité.

I. La phase M

I.1. Variations de maille

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille issus des affinements structuraux des diagrammes de diffraction enregistrés sur les diffractomètres de rayons X Philips PW, pour $V_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante, sont mentionnés dans le tableau V.1 en comparaison aux valeurs obtenues à partir des enregistrements sur l'appareil D8 seul ou couplé avec l'instrument D2B. Les paramètres de maille sont très similaires d'un instrument à l'autre pour le composé non dopé.

Tableau V.1 : *Conditions d'enregistrement et paramètres de maille de $V_{2-\delta}O_3$ à 300 K. Pour comparaison, les valeurs obtenus sur les appareils D8 et D2B sont rappelées.*

		$V_{2-\delta}O_3$	
Diffractomètre(s)	*Philips PW*	*Brücker D8*	*D8 et D2B couplés*
Radiation, Monochromateur	Cu K_α, graphite	*Cu K_α, graphite*	*Cu K_α, graphite et 1.5941 Å, Ge(335)*
Domaine angulaire 2θ (°)	20 - 126.2	*20 - 140*	*20 – 140 et 10 - 158*
Pas de comptage	0.03°	*0.02°*	*0.02° et 0.05°*
Temps d'acquisition / pas	15 s	*15 s*	*15 s et 85000cps/scan (5 scans)*
Fente d'analyse	0.2 mm	*0.2 mm*	*0.2 mm et ---*
Système cristallin		Hexagonal	
Groupe Spatial		R-3c (n°167)	
Z		6	
Paramètres de maille a (Å)	4.95515(6)	*4.95254(4)*	*4.95247(5)*
c (Å)	14.0135(2)	*14.0038(1)*	*14.0044(2)*
Volume (Å^3)	297.983(7)	*297.463(4)*	*297.467(5)*
c/a	2.8281(3)	*2.8276(2)*	*2.8278(3)*

Les valeurs des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 300 K, déduites des diffractogrammes aux rayons X enregistrés sur l'appareil Philips PW, sont indiquées dans le tableau V.2. Elles sont à nouveau très proches de celles obtenues sur l'instrument D8.

Les variations des paramètres de maille de la forme rhomboédrique associée à la phase M en fonction de la température et pour différents taux de dopage au molybdène sont représentées sur la figure V.2, tant que la proportion de cette forme, par rapport à la forme monoclinique, est supérieur à 20%.

Les variations thermiques que l'on observe à partir des enregistrements neutroniques seuls ou couplés aux enregistrements aux rayons X sont du même type que ceux décrits sur la figure I.1 même si, comme nous l'avions noté précédemment dans le cas de $V_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante, les paramètres de maille sont légèrement différents. Malgré tout, les rapports *c/a* obtenus dans les trois cas sont identiques.

Tableau V.2 : *Variations des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage à la température ambiante (à partir des enregistrements sur Philips PW). Pour comparaison, les valeurs obtenus sur l' appareil D8 sont rappelées en italique.*

x% Mo	c (Å)	a (Å)	c/a	V (Å^3)
0	**14.0135(2)**	**4.9551(1)**	**2.8281(3)**	**297.983(7)**
0	*14.0038(2)*	*4.9525(4)*	*2.8276(2)*	*297.463(5)*
2	**14.0407(3)**	**4.9542(1)**	**2.8341(4)**	**298.441(9)**
2	*14.0316(2)*	*4.9508(4)*	*2.8342(2)*	*297.840(5)*
3	**14.0507(3)**	**4.9528(1)**	**2.8369(4)**	**298.495(8)**
3	*14.0431(2)*	*4.9499(4)*	*2.8370(2)*	*297.984(5)*
5	**14.0972(3)**	**4.9506(1)**	**2.8475(4)**	**299.214(8)**
5	*14.0864(2)*	*4.9463(4)*	*2.8479(2)*	*298.469(5)*
10	**14.1741(3)**	**4.9445(1)**	**2.8666(4)**	**300.108(8)**
10	*14.1631(2)*	*4.9405(5)*	*2.8667(3)*	*299.386(6)*
20	**14.2862(2)**	**4.9359(1)**	**2.8943(3)**	**301.430(7)**
20	*14.2819(2)*	*4.9309(4)*	*2.8964(2)*	*300.722(5)*

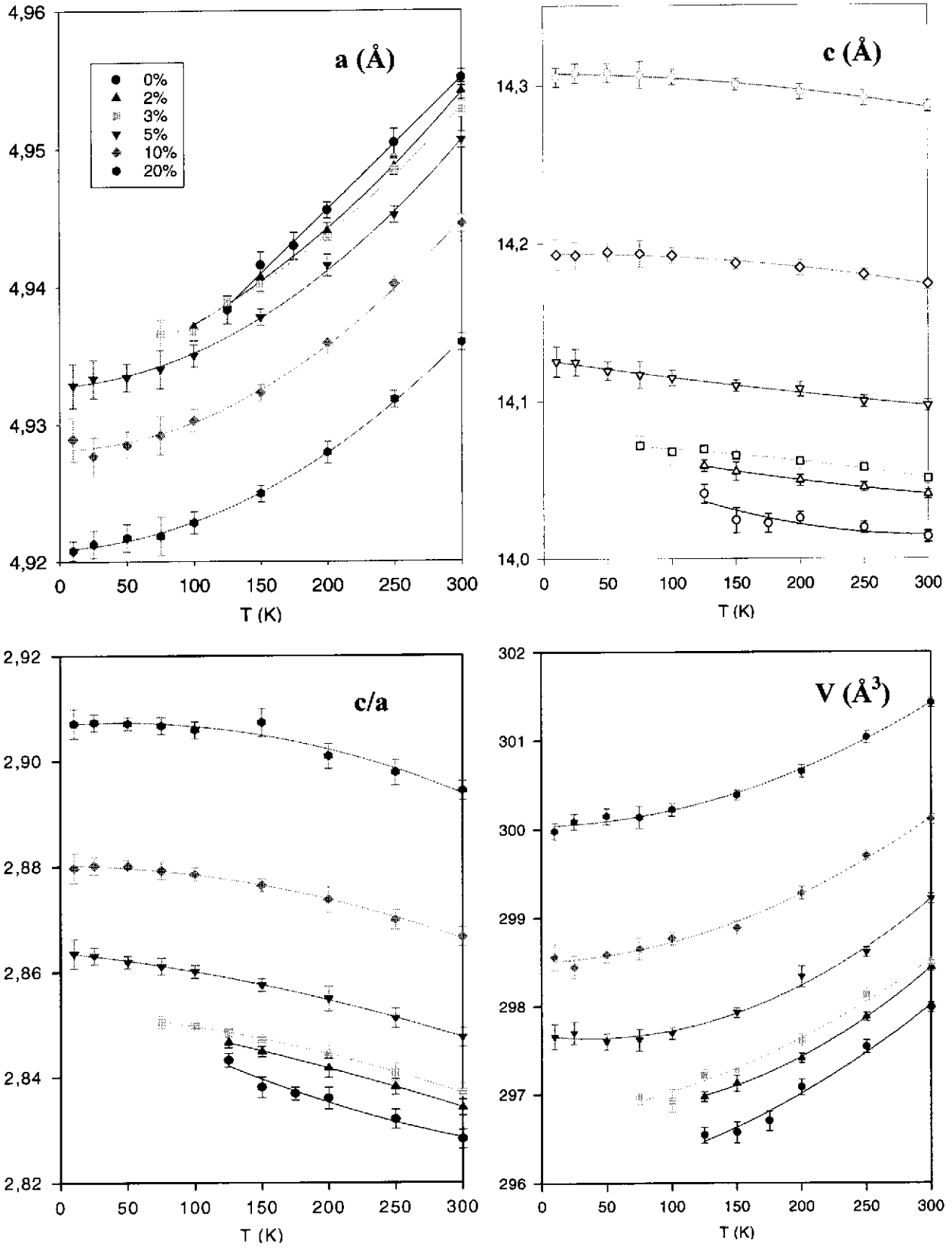


Figure V.2 : *Variations des paramètres de maille hexagonaux (haut), des rapports c/a et des volumes de maille (bas) de la phase M en fonction de la température et du taux de dopage en molybdène, d'après les enregistrements de diffraction X. Les symboles utilisés ici pour chaque taux de dopage seront toujours les mêmes par la suite.*

Le paramètre *a* diminue, alors que le paramètre *c* augmente de manière monotone lors du refroidissement, y compris à l'apparition de la phase I, et ce quelque soit la quantité de dopant. Ces variations en température dans la phase M, identiques à celles observées dans V_2O_3 et les composés dopés au titane et au chrome, restent pratiquement toujours parallèles pour des taux de dopage différents. Le rapport *c/a* augmente et le volume de maille de la phase M diminue au cours du refroidissement. Pour chaque taux de dopage, le rapport *c/a* est donc toujours maximum juste au-dessus de la TMI (lorsqu'elle existe). Pour les composés tels que x = 10% ou 20%, ce rapport est maximum à très basse température. De tous les sesquioxydes, le plus haut rapport *c/a* jamais recensé auparavant est celui d'un échantillon de $V_{2-\delta}O_3$ dopé à 20% en molybdène à 10 K (*c/a* = 2.9071(4)).

I.2. Variations structurales

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement isotrope des échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, obtenus à température ambiante, sont mentionnés dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à l'ambiante (à partir des enregistrements sur diffractomètre des rayons X Philips PW). Pour comparaison, les valeurs obtenus sur l' appareil après affinements couplés (D8 et D2B ou 3T2) sont rappelées en italique (C = cation).*

x% Mo	z(C)	$B_{éq.}$(C) en Å^2	x(O)	$B_{éq.}$(O) en Å^2
0	**0.3466(1)**	**0.31(3)**	**0.3085(8)**	**0.17(7)**
0	*0.3460(1)*	*0.18(3)*	*0.3119(2)*	*0.43(2)*
2	**0.3459(1)**	**0.47(2)**	**0.3130(7)**	**0.32(6)**
2	*0.3460(1)*	*0.69(2)*	*0.3124(2)*	*0.35(2)*
3	**0.3460(1)**	**0.47(2)**	**0.3111(6)**	**0.32(6)**
3	*0.3458(1)*	*0.66(3)*	*0.3126(2)*	*0.55(2)*
5	**0.3454(1)**	**0.51(2)**	**0.3124(7)**	**0.42(6)**
5	*0.3454(1)*	*0.90(3)*	*0.3130(2)*	*0.54(2)*
10	**0.3450(1)**	**0.71(2)**	**0.3161(7)**	**0.58(6)**
10	*0.3448(1)*	*0.65(3)*	*0.3148(3)*	*0.62(2)*
20	**0.3440(1)**	**0.70(2)**	**0.3168(7)**	**0.05(6)**
20	*0.3437(2)*	*0.67(5)*	*0.3180(6)*	*0.52(4)*

Les tableaux V.4 et V.5 suivants, donnent respectivement les distances et angles inter-atomiques des composés de formulation $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 300 K.

Tableau V.4 : *Distances inter-atomiques dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ selon le taux de dopage à 300 K (à partir des enregistrements sur le diffractomètre aux rayons X Philips PW). Pour comparaison, les valeurs obtenus après affinements couplés sont rappelées au-dessous en italique.*

Distances (Å)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	5% Mo	10% Mo	20% Mo
[C1-C2]	**2.708(2)**	**2.694(2)**	**2.697(2)**	**2.694(1)**	**2.693(2)**	**2.685(2)**
	2.692(2)	*2.696(1)*	*2.693(1)*	*2.689(2)*	*2.687(2)*	*2.676(4)*
[C1-C3]	**2.8851(3)**	**2.8821(2)**	**2.8814(2)**	**2.8790(2)**	**2.8738(2)**	**2.8660(2)**
	2.8817(2)	*2.8806(2)*	*2.8795(2)*	*2.8761(2)*	*2.8710(2)*	*2.8624(2)*
[C1-O1]	**2.042(3)**	**2.054(3)**	**2.047(2)**	**2.052(2)**	**2.063(3)**	**2.061(2)**
	2.048(1)	*2.052(1)*	*2.051(1)*	*2.050(1)*	*2.055(2)*	*2.061(3)*
[C1-O5]	**1.977(2)**	**1.972(2)**	**1.976(2)**	**1.976(1)**	**1.974(2)**	**1.981(2)**
	1.972(1)	*1.972(1)*	*1.973(1)*	*1.976(1)*	*1.976(1)*	*1.979(2)*
[O1-O2]	**2.648(5)**	**2.685(4)**	**2.669(4)**	**2.682(4)**	**2.707(4)**	**2.708(4)**
	2.675(1)	*2.679(1)*	*2.680(1)*	*2.682(1)*	*2.694(2)*	*2.716(4)*
[O1-O4]	**2.800(1)**	**2.813(1)**	**2.810(1)**	**2.819(10)**	**2.836(1)**	**2.852(1)**
	2.8049(3)	*2.8095(3)*	*2.8110(4)*	*2.8176(4)*	*2.8308(5)*	*2.8531(9)*
[O1-O5]	**2.898(3)**	**2.895(1)**	**2.899(3)**	**2.902(2)**	**2.906(3)**	**2.918(3)**
	2.891(1)	*2.894(1)*	*2.895(1)*	*2.899(1)*	*2.905(1)*	*2.915(2)*
[O4-O5]	**2.973(5)**	**2.952(4)**	**2.959(4)**	**2.950(4)**	**2.931(5)**	**2.923(4)**
	2.956(1)	*2.952(1)*	*2.951(1)*	*2.947(1)*	*2.935(2)*	*2.914(4)*

***Tableau V.5** : Angles inter-atomiques dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour différents taux de dopage à 300 K (à partir des enregistrements sur le diffractomètre aux rayons X Philips PW). Pour comparaison, les valeurs obtenus après affinements couplés (D8 et D2B ou 3T2) sont rappelées au-dessous en italique.*

Angles (°)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	5% Mo	10% Mo	20% Mo
<O1-C1-O2>	**80.82(19)**	**81.65(17)**	**81.35(16)**	**81.59(15)**	**82.01(19)**	**82.15(18)**
	81.56(7)	*81.54(6)*	*81.59(7)*	*81.71(7)*	*81.91(9)*	*82.41(16)*
<O1-C1-O4>	**88.28(11)**	**88.60(10)**	**88.56(9)**	**88.80(9)**	**89.25(11)**	**89.72(10)**
	88.46(4)	*88.57(4)*	*88.63(5)*	*88.83(5)*	*89.19(6)*	*89.81(10)*
<O1-C1-O5>	**92.27(11)**	**91.92(10)**	**92.16(9)**	**92.14(9)**	**92.06(11)**	**92.41(11)**
	91.95(4)	*91.98(4)*	*92.01(5)*	*92.13(5)*	*92.20(6)*	*92.13(10)*
<O1-C1-O6>	**167.88(28)**	**168.99(24)**	**168.69(23)**	**169.18(22)**	**170.02(27)**	**170.74(26)**
	168.77(9)	*168.85(8)*	*168.98(9)*	*169.35(9)*	*169.93(12)*	*171.10(22)*
<O4-C1-O5>	**97.50(22)**	**96.88(20)**	**96.95(19)**	**96.56(18)**	**95.89(22)**	**95.06(21)**
	97.05(3)	*96.94(3)*	*96.82(7)*	*96.45(7)*	*95.90(10)*	*94.84(18)*
<C1-O1-C2>	**83.07(13)**	**81.97(12)**	**82.37(11)**	**82.05(11)**	**81.49(13)**	**81.31(13)**
	82.09(9)	*82.12(8)*	*82.04(9)*	*81.89(9)*	*81.62(11)*	*80.95(18)*
<C1-O1-C3>	**91.72(10)**	**91.40(9)**	**91.44(8)**	**91.20(8)**	**90.75(10)**	**90.28(9)**
	91.54(4)	*91.43(4)*	*91.37(5)*	*91.17(5)*	*90.81(6)*	*90.18(10)*
<C1-O6-C2>	**122.65(10)**	**123.96(8)**	**123.50(8)**	**124.06(7)**	**125.13(9)**	**125.69(9)**
	123.62(7)	*123.80(7)*	*123.89(7)*	*124.17(8)*	*124.84(9)*	*126.07(14)*
<C2-O1-C3>	**133.49(12)**	**133.23(10)**	**133.41(10)**	**133.37(9)**	**133.23(11)**	**133.44(11)**
	133.28(8)	*133.27(7)*	*133.29(8)*	*133.38(9)*	*133.37(9)*	*133.36(16)*

Les figures V.3 et V.4 montrent les évolutions thermiques des différentes distances inter-atomiques qui caractérisent la phase M à la descente en température. Certaines courbes d'échantillons dopés intermédiaires, ayant la même allure que leurs homologues, ont été volontairement omises pour plus de clarté. Les variations de tous les angles <C-O-C> et <O-C-O> recensés dans la phase M sont représentés en annexe IV.

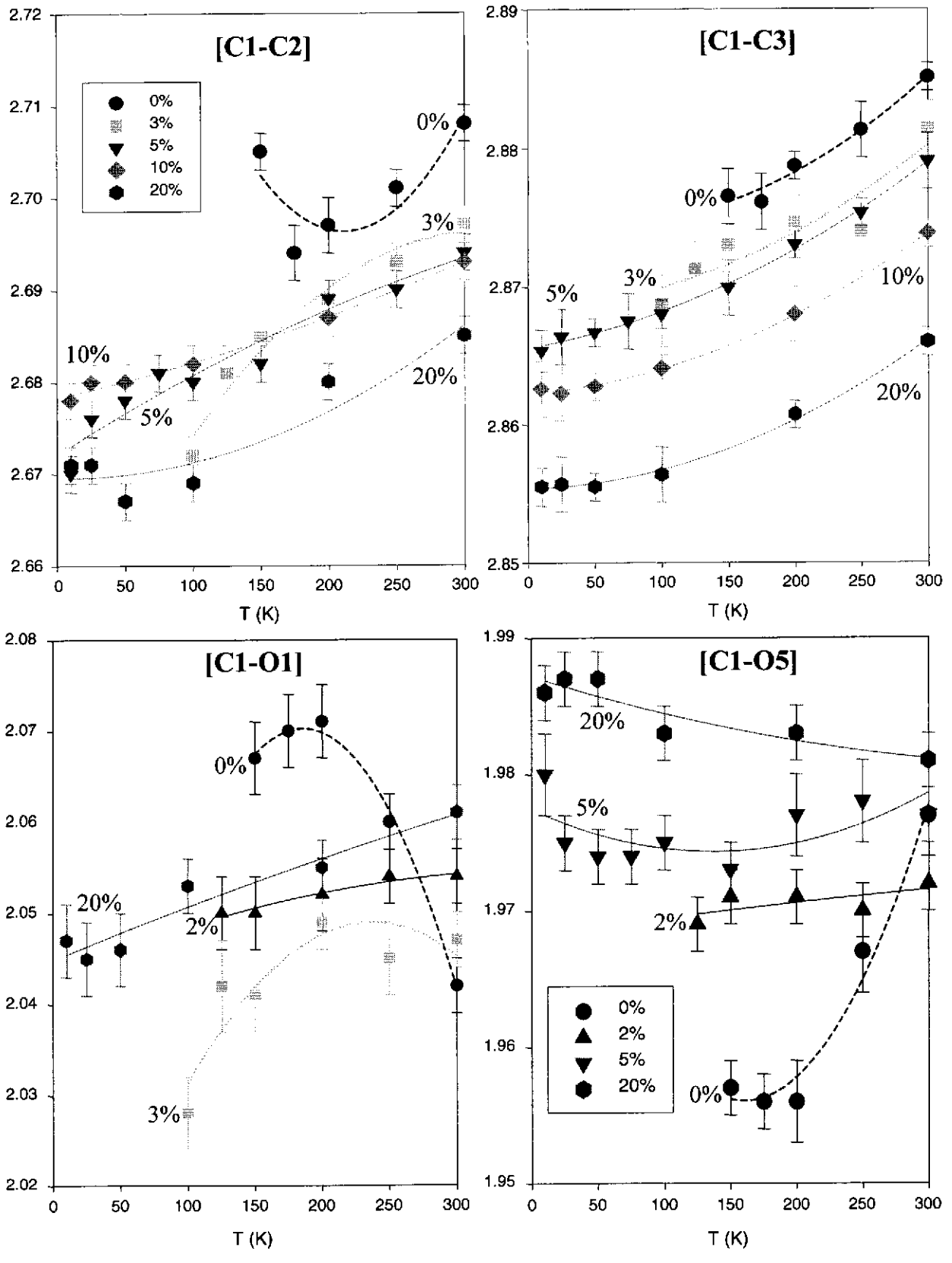


Figure V.3 : *Variations des distances [C-C] (haut) et [C-O] (bas) dans la phase M de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x et de la température (à partir des enregistrements sur Philips PW). Afin de mieux distinguer les courbes, les variations du composé non dopé figureront toujours par des tirets et celles du composé dopé à 3% par des pointillés.*

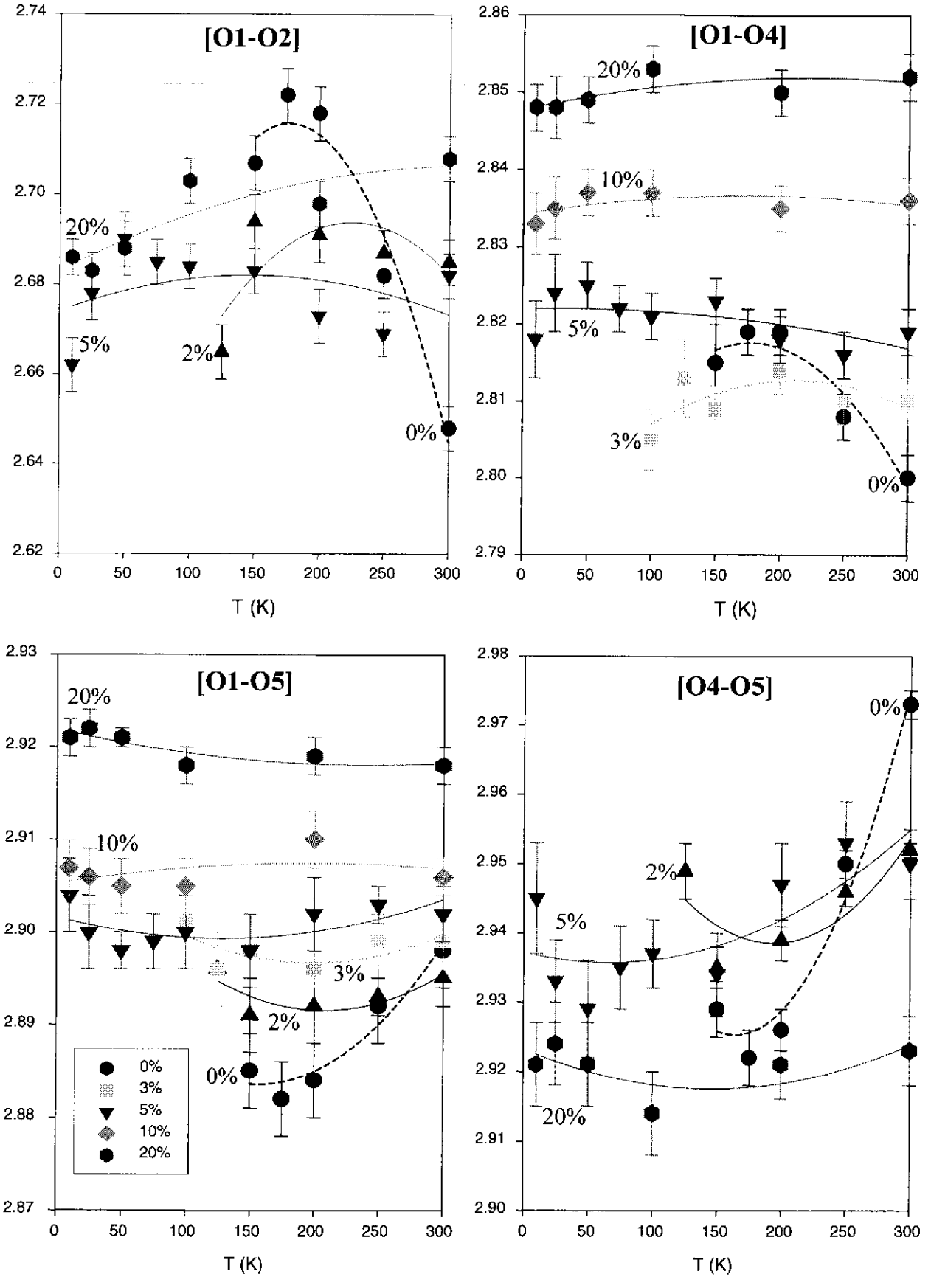


Figure V.4 : *Variations des distances [O-O] dans la phase M de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x et de la température (à partir des enregistrements sur Philips PW).*

Une étude approfondie des résultats obtenus permet de tirer des conclusions quant aux variations des distances et des angles inter-atomiques en fonction de la température dans la phase M de ces composés. En effet, alors que toutes les distances [C-C] des divers composés dopés au molybdène évoluent de la même manière que dans $V_{2-\delta}O_3$ au-dessus de $T_{M/I}$, à savoir qu'elles diminuent lors de la descente en température, les distances [C-O] dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ semblent varier différement de celles du composé non substitué. La distance [C1-O1] croit franchement dans le composé non dopé avant de diminuer à l'approche de la TMI, tandis que cette distance a plutôt tendance à décroître pour les autres composés. La distance [C1-O5] diminue nettement jusqu'à la TMI pour x = 0%, alors qu'elle augmente pour x= 20% (cette distance reste pratiquement constante pour les dopages intermédiaires).

Comme pour un dopage croissant de $V_{2-\delta}O_3$ par le molybdène à 300 K, une diminution de la température abaisse la valeur du paramètre *a*, augmente celle du paramètre *c* et fait décroître la cote du cation dans tous les matériaux $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$). Ceci provoque une compression de la maille hexagonale dans le plan Π_h et un faible étirement le long de l'axe *c*. Les cations plus proches voisins, liés par faces ou par arêtes, se rapprochent les uns des autres et se dirigent vers le centre de l'octaèdre ([C1-C2] et [C1-C3] diminuent quelque soit x avant la TMI).

Les mouvements des anions ne sont pas toujours identiques d'un échantillon à l'autre. Il apparaît que l'abscisse de l'oxygène augmente assez nettement dans le composé non dopé (légèrement dans le composé dopé à 2%) lorsque la température décroît, avant l'apparition de la phase I, et l'octaèdre tend vers l'octaèdre régulier. Puis au fil du dopage, les variations de position des atomes d'oxygène sont quasiment nulles pour x = 3 et 5% au cours du refroidissement et la tendance s'inverse pour x = 0.10 et 0.20 où l'abscisse de l'oxygène diminue de plus en plus. La figure V.5 montre les deux principaux effets de distorsion octaédrique dus au refroidissement en considérant les variations des pourcentages de distorsion des distances moyennes entre anions proches voisins. Ces constatations, qui découlent des études faites à partir des diagrammes de diffraction X seuls, donc moins précises pour les positions des atomes légers, ont été confortées par les études basées sur le couplage des deux méthodes de diffraction utilisées (instruments Philips PW et D2B/3T2), quand il était possible de le faire.

L'abaissement de la température dans l'échantillon non substitué donne donc une forme plus régulière aux octaèdres $[CO_6]$ par l'élargissement des faces communes (O1,O2,O3) et le rétrécissement des faces opposées (O4,O5,O6) (figure V.6 gauche). A l'inverse, le refroidissement a plutôt tendance à accentuer la distorsion de l'environnement octaédrique de chaque atome métallique contenu dans la phase M de $(V_{0.80}Mo_{0.20})_{2-\delta}O_3$ en diminuant notamment un peu plus les faces communes (O1,O2,O3) entre octaèdres liés le long de l'axe *c* (figure V.6 droite). Pour x = 2%, les déplacements des atomes en fonction de la température

sont proches de ceux du composé non dopé mais moins importants que dans ce dernier. Pour x = 3 et 5%, les évolutions des octaèdres situés dans le plan Π_h sont très faibles. Par contre, il apparaît que des dopages supérieurs augmentent les distorsions des octaèdres lorsque la température diminue.

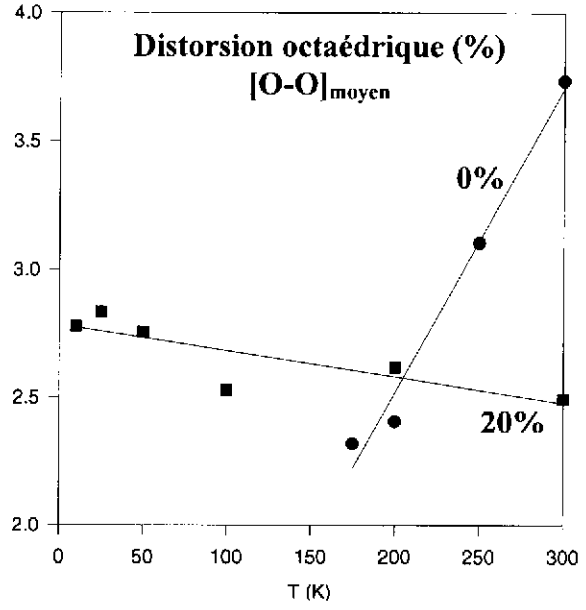


Figure V.5 : *Pourcentages de distorsion des distances moyennes $[O\text{-}O]_{moy.}$ dans les octaèdres $[CO_6]$ de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ au cours du refroidissement pour x = 0 et x = 0.20.*

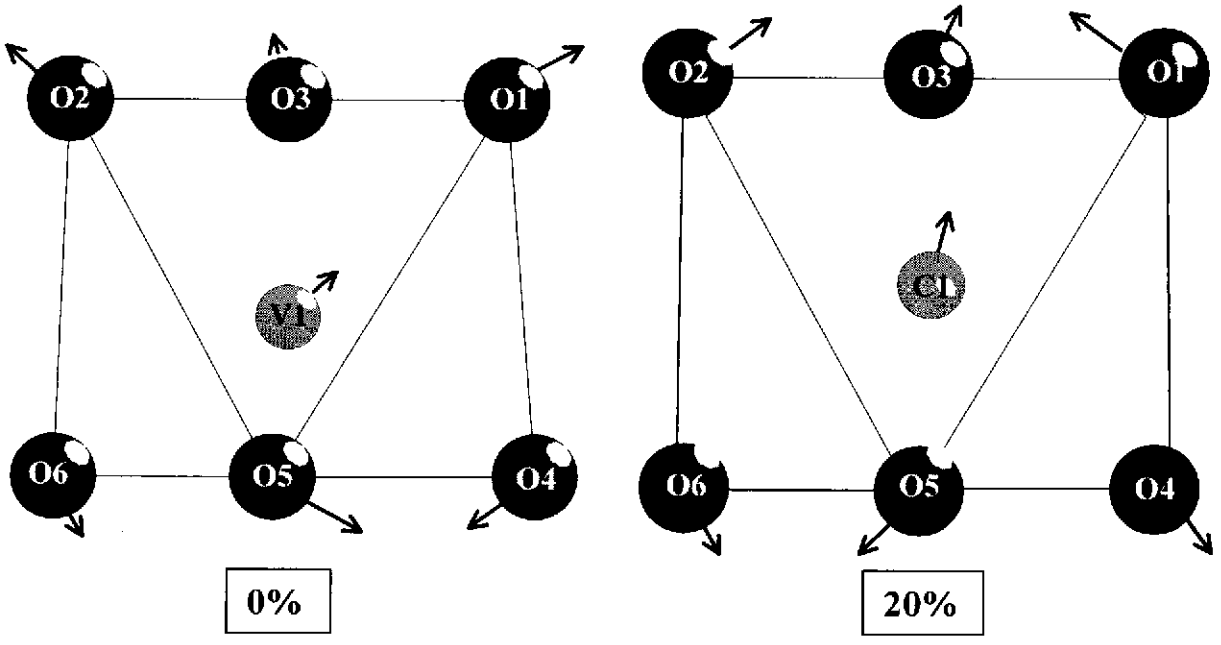


Figure V.6 : *Déplacements atomiques dans la structure de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ au cours du refroidissement pour x= 0 (à gauche) et x = 20% (à droite). Les déplacements atomiques sont volontairement exagérés.*

La figure V.7 représente les deux types de déplacements atomiques repérés dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x et de la température.

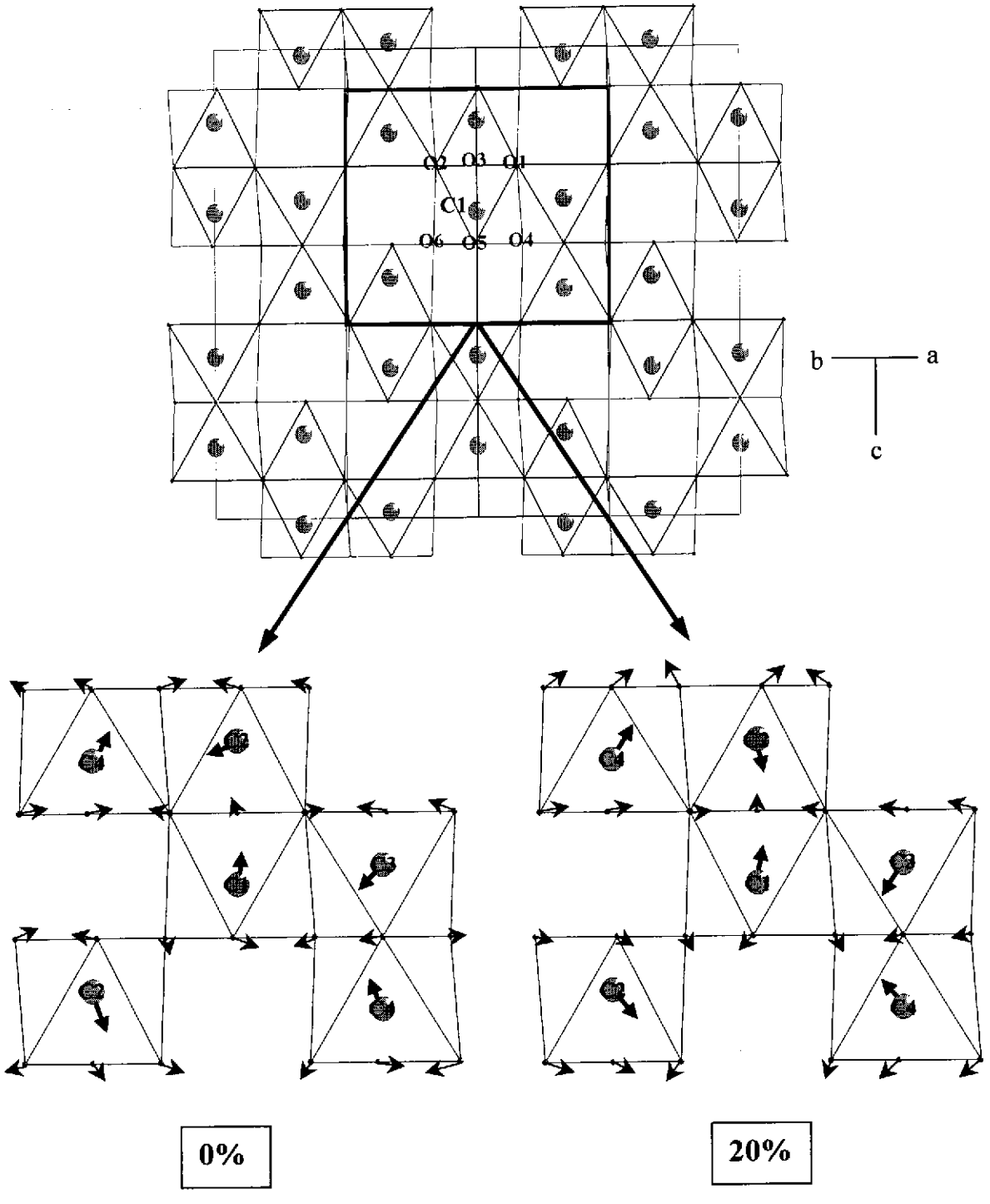


***Figure V.7** : Déplacements des atomes métalliques et des atomes d'oxygènes dans la structure de la phase M de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0 (à gauche) et x = 0.20 (à droite) au cours du refroidissement.*

Une étude portant sur des affinements structuraux couplés à partir d'enregistrements « lents » aux rayons X et aux neutrons sur toute la gamme thermique et pour plusieurs échantillons permettrait très certainement d'obtenir une meilleure précision sur les variations observées dans ces matériaux.

II. La phase I

II.1. Variations de maille

Les conditions d'enregistrement et les paramètres de maille issus des affinements structuraux des diagrammes de diffraction des rayons X (Philips PW) seuls et couplés avec les neutrons (D1B), pour $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K, sont rassemblés dans le tableau V.6. Pour comparaison, les valeurs obtenues à partir des données aux rayons X (Philips PW) et aux neutrons (D2B) couplés sont rappelés en italique.

Tableau V.6 : *Conditions d'enregistrement et paramètres de maille de $V_{2-\delta}O_3$ à 10 K.*

		$V_{2-\delta}O_3$		
Diffractomètre(s)		*Philips PW*	*Philips PW et D2B couplés*	*Philips PW et D1B couplés*
Radiation, Monochromateur		Cu K_α, graphite g.	*Cu K_α, g. et 1.5941Å, Ge(335)*	Cu K_α, g. et 2.52Å, graphite(002)
Domaine angulaire 2θ (°)		20 - 126.2	*20 - 126.2 et 10 - 158*	20 - 126.2 et 4.82 - 84.62
Pas de comptage		0.03°	*0.03° et 0.05°*	0.03° et 0.20°
Temps d'acquisition / pas		15 s	*15 s et (5 scans) 85000cps/scan*	15 s et 600 s par point (3 scans)
Fente d'analyse		0.2 mm	*0.2 mm et ---*	0.2 mm et 7 mm
Système cristallin			Monoclinique	
Groupe Spatial			I2/a (n°15)	
Z			4	
Paramètres de maille	a (Å)	7.2737(2)	*7.2741(1)*	7.2738(2)
	b (Å)	5.0051(1)	*5.0053(1)*	5.0052(1)
	c (Å)	5.5520(1)	*5.5514(1)*	5.5520(1)
	β (Å)	96.779(1)	*96.779(1)*	96.782(1)
Volume ($Å^3$)		200.711(7)	*200.708(8)*	200.717(9)

Les valeurs des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, pour x = 0, 2, 3 et 5%, à 10 K déduits des enregistrements réalisés sur le diffractomètre aux rayons X Philips PW, données dans le tableau V.7, sont en très bon accord avec celles obtenues précédemment.

Tableau V.7 : *Variations des paramètres de maille de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage à 10 K (à partir des enregistrements sur Philips PW). Pour comparaison, les résultats des affinements couplés à partir des données de rayons X (Philips PW) et des neutrons (D2B) sont rappelés en italique.*

x% Mo	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å^3)
0	**7.2737(2)**	**5.0051(1)**	**5.5520(2)**	**96.779(1)**	**200.711(7)**
	7.2741(2)	*5.0053(1)*	*5.5514(2)*	*96.779(1)*	*200.708(8)*
2	**7.2849(3)**	**5.0011(2)**	**5.5595(2)**	**96.883(2)**	**201.087(14)**
	7.2855(3)	*5.0012(2)*	*5.5592(2)*	*96.886(2)*	*201.097(15)*
3	**7.2879(2)**	**4.9971(2)**	**5.5593(2)**	**96.933(1)**	**200.976(11)**
	7.2868(3)	*4.9974(2)*	*5.5590(2)*	*96.926(1)*	*200.956(13)*
5	**7.3061(2)**	**4.9880(1)**	**5.5663(1)**	**97.157(2)**	**201.272(9)**
	7.3039(2)	*4.9875(1)*	*5.5646(2)*	*97.141(1)*	*201.137(9)*

Les variations des paramètres de maille de la phase I en fonction de la température et pour différents taux de dopage au molybdène sont représentées sur la figure V.8. Pour chaque type de dopage, les tracés sont basés sur les moyennes des points entre la descente et la montée en température dont les valeurs sont sensiblement identiques.

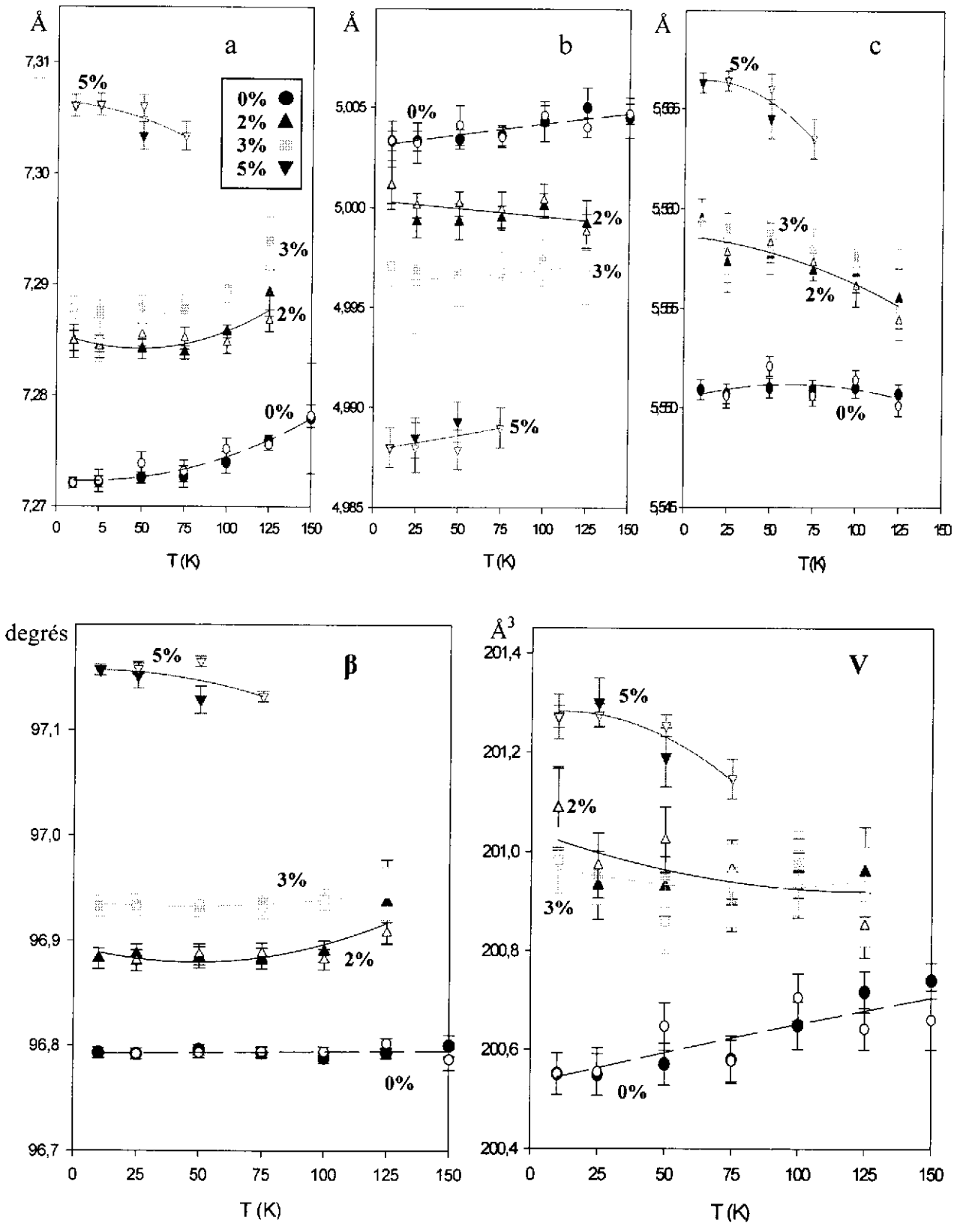


Figure V.8 : *Variations des paramètres de maille de la phase I en fonction de la température pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05. Les lignes qui sont tracées correspondent aux moyennes des points entre la descente (symboles pleins) et la montée en température (symboles vides), obtenus à partir des enregistrements du diffractomètre Philips PW.*

Une conclusion importante tirée de ces évolutions est que les volumes des composés dopés au molybdène, dans la phase I, diminuent lorsque la température augmente. Ce résultat est original en soi, puisque généralement et logiquement, le volume de maille augmente avec la température. Contrairement à la forme rhomboédrique (métallique), la forme monoclinique de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ possède donc un coefficient de dilatation thermique négatif. Un tel comportement a déjà été observé dans d'autres oxydes de molybdène comme par exemple $Sc_2Mo_3O_{12}$, $Sc_2W_3O_{12}$ ou encore $Zr_2WP_2O_{12}$ [99]. Dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, la contraction thermique est anisotrope, pour x = 0.05 notamment, puisque les paramètres *a* et *c* diminuent tandis que *b* augmente avec la température.

Les études menées sur les variations du volume de maille de la phase I selon x à la montée en température, déduites des enregistrements neutroniques d'une part, et des rayons X couplés aux neutrons d'autre part, permettent de vérifier cette observation.

Sur la figure V.9, sont représentées les évolutions thermiques des volumes d'un motif de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ dans les phases I et M pour constater, entre autres, que le volume de la phase I est toujours supérieur à celui de la phase M. Quelque soit le composé considéré, à une température donnée, le volume de maille de la phase I comme celui de la phase M, est de plus en plus grand lorsque le taux de molybdène augmente.

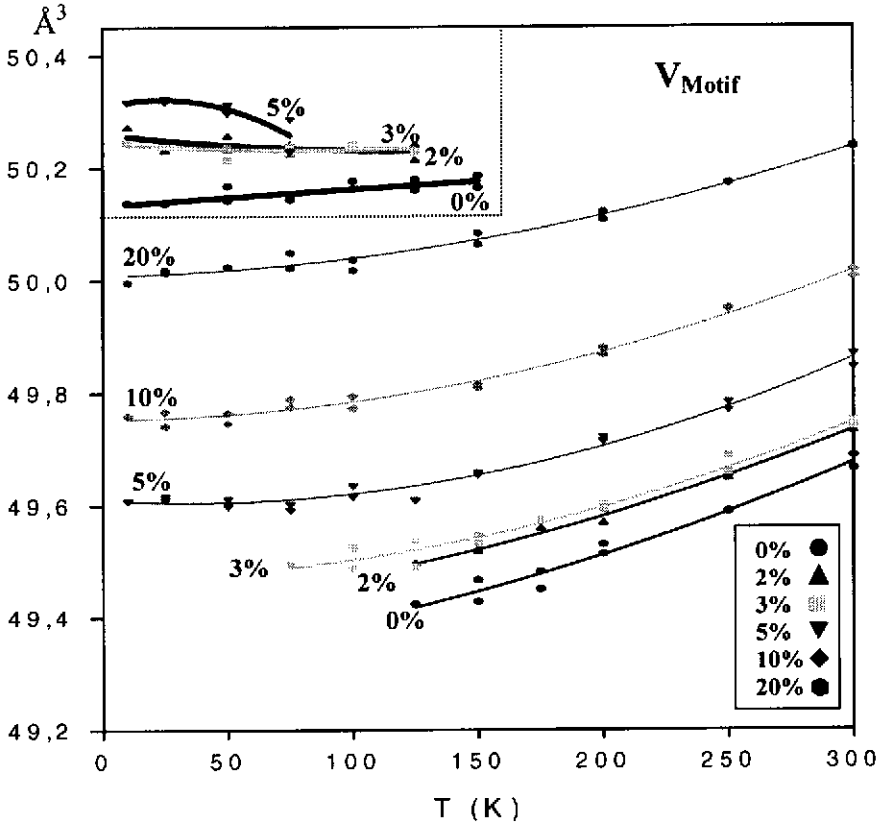


Figure V.9 : *Variations moyennes entre la descente et la montée en température des volumes d'un motif $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ de la phase I (traits épais dans le coin supérieur gauche) et de la phase M pour différents taux de dopage, à partir des enregistrements sur diffractomètre Philips PW.*

II.2. Variations structurales

Les positions atomiques et les paramètres de déplacement isotrope des échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 10 K, sont mentionnés dans le tableau V.8.

Tableau V.8 : *Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement atomique isotrope de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 10 K, à partir des enregistrements sur Philips PW. Pour comparaison, les résultats des affinements couplés à partir des données de rayons X (Philips PW) et des neutrons (D2B) sont rappelés en italique.*

x% Mo	Atome	Site	x	y	z	$B_{éq.}$ (Å^2)
	V	8f	**0.3445(2)**	**0.0023(7)**	**0.2998(2)**	**0.40(3)**
			0.3445(2)	*0.0025(8)*	*0.3001(2)*	*0.41(3)*
0	Of	8f	**0.4055(6)**	**0.8538(9)**	**0.6483(8)**	**0.22(9)**
			0.4043(3)	*0.8493(4)*	*0.6459(4)*	*0.31(4)*
	Oe	4e	**0.25**	**0.3120(13)**	**0.50**	**0.62(16)**
			0.25	*0.3166(6)*	*0.50*	*0.35(6)*
	V ou Mo	8f	**0.3444(2)**	**0.0031(8)**	**0.3000(2)**	**0.59(4)**
			0.3445(2)	*0.0031(10)*	*0.3001(2)*	*0.56(4)*
2	Of	8f	**0.4070(8)**	**0.8452(12)**	**0.6456(9)**	***0.01(13)***
			0.4042(3)	*0.8481(4)*	*0.6459(4)*	*0.24(4)*
	Oe	4e	**0.25**	**0.3085(17)**	**0.50**	**0.72(22)**
			0.25	*0.3177(6)*	*0.50*	*0.36(6)*
	V ou Mo	8f	**0.3438(2)**	**0.0020(7)**	**0.3008(2)**	**0.42(3)**
			0.3442(2)	*0.0044(8)*	*0.3014(2)*	*0.42(3)*
3	Of	8f	**0.4066(7)**	**0.8555(10)**	**0.6459(8)**	***0.01(10)***
			0.4044(3)	*0.8495(4)*	*0.6469(4)*	*0.31(4)*
	Oe	4e	**0.25**	**0.3098(14)**	**0.50**	**0.30(17)**
			0.25	*0.3163(6)*	*0.50*	*0.27(6)*
	V ou Mo	8f	**0.3433(2)**	**0.0035(7)**	**0.3021(2)**	**0.36(4)**
			0.3439(2)	*0.0063(7)*	*0.3026(2)*	*0.46(4)*
5	Of	8f	**0.4081(6)**	**0.8472(11)**	**0.6471(7)**	***0.07(11)***
			0.4050(3)	*0.8477(4)*	*0.6474(4)*	*0.43(3)*
	Oe	4e	**0.25**	**0.1836(13)**	**0.50**	**0.89(18)**
			0.25	*0.3180(5)*	*0.50*	*0.41(5)*

Le tableau V.9 qui suit donne les distances inter-atomiques dans les composés de formulation $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 10 K, obtenus après affinements par le programme FULLPROF des diagrammes de diffraction calculés à partir des diffractogrammes collectés sur l'appareil Philips PW.

Tableau V.9 : *Distances inter-atomiques dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05 à 10 K, à partir des enregistrements sur Philips PW. Pour comparaison, les résultats des affinements couplés à partir des données aux rayons X (Philips PW) et aux neutrons (D2B) sont rappelés en italique.*

Distances (Å)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	5% Mo
[C1-C2]	**2.748(2)**	**2.752(2)**	**2.740(2)**	**2.731(2)**
	2.745(2)	*2.752(2)*	*2.737(2)*	*2.730(2)*
$[C1-C3]_2$	**2.979(2)**	**2.979(2)**	**2.979(2)**	**2.973(2)**
	2.976(2)	*2.977(2)*	*2.970(2)*	*2.964(2)*
$[C1-C3]_1$	**2.858(4)**	**2.849(5)**	**2.854(4)**	**2.837(4)**
	2.856(5)	*2.850(6)*	*2.837(5)*	*2.816(5)*
$[C1-C3]_3$	**2.897(4)**	**2.903(5)**	**2.889(4)**	**2.896(4)**
	2.900(5)	*2.904(6)*	*2.914(5)*	*2.916(5)*
[C1-O3]	**2.016(5)**	**2.050(6)**	**2.021(5)**	**2.046(5)**
	2.020(3)	*2.026(3)*	*2.023(3)*	*2.033(3)*
[C1-O1]	**2.067(5)**	**2.056(7)**	**2.060(6)**	**2.075(6)**
	2.087(4)	*2.088(4)*	*2.074(4)*	*2.069(3)*
[C1-O2]	**2.071(5)**	**2.077(6)**	**2.053(5)**	**2.072(5)**
	2.065(3)	*2.067(3)*	*2.068(3)*	*2.072(3)*
[C1-O4]	**1.962(4)**	**1.967(5)**	**1.968(4)**	**1.953(4)**
	1.949(2)	*1.945(3)*	*1.951(3)*	*1.946(2)*
[C1-O5]	**1.946(5)**	**1.953(6)**	**1.943(5)**	**1.951(5)**
	1.962(3)	*1.966(3)*	*1.960(3)*	*1.961(3)*
[C1-O6]	**2.041(5)**	**2.018(7)**	**2.059(5)**	**2.032(6)**
	2.027(4)	*2.026(3)*	*2.037(4)*	*2.040(4)*
[O2-O3]	**2.635(7)**	**2.639(8)**	**2.636(7)**	**2.659(6)**
	2.608(3)	*2.609(3)*	*2.617(3)*	*2.625(3)*
[O1-O4]	**2.841(7)**	**2.841(3)**	**2.843(5)**	**2.861(8)**
	2.855(2)	*2.861(1)*	*2.857(2)*	*2.864(1)*
[O1-O3]	**2.640(7)**	**2.666(3)**	**2.625(8)**	**2.692(8)**
	2.678(3)	*2.680(2)*	*2.674(3)*	*2.688(3)*
[O3-O6]	**2.840(7)**	**2.850(3)**	**2.881(7)**	**2.871(7)**
	2.824(3)	*2.823(3)*	*2.827(3)*	*2.832(3)*
[O3-O4]	**2.904(6)**	**2.955(7)**	**2.918(6)**	**2.927(6)**
	2.905(3)	*2.908(3)*	*2.902(3)*	*2.909(2)*
[O4-O6]	**3.020(7)**	**2.991(10)**	**3.028(8)**	**2.963(8)**
	2.968(3)	*2.966(4)*	*2.969(3)*	*2.948(2)*
[O5-O6]	**3.011(6)**	**3.010(8)**	**3.009(7)**	**2.993(7)**
	3.026(3)	*3.026(3)*	*3.018(3)*	*3.009(2)*
[O4-O5]	**2.998(5)**	**2.997(6)**	**3.000(5)**	**2.984(5)**
	3.008(2)	*3.009(2)*	*3.005(2)*	*2.999(2)*

Les tableaux V.10 et V.11 donnent respectivement les angles <O-C-O> et <C-O-C> mesurés dans la phase I à cette température. Même si les valeurs données ici ne sont pas aussi précises que celles obtenues par le couplage des deux méthodes de diffraction, il est généralement possible de déterminer les variations structurales qui prennent place au sein des différents matériaux en fonction de la température.

Tableau V.10 : *Angles <O-C-O> dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05 à 10 K, à partir des enregistrements du Philips PW. Pour comparaison, les résultats des affinements couplés à partir des données aux rayons X (Philips PW) et aux neutrons (D2B) sont rappelés en italique.*

Angles (°)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	5% Mo
<O2-C1-O3>	**80.28(31)**	**79.52(37)**	**80.63(31)**	**80.44(30)**
	79.34(16)	*79.40(17)*	*79.53(17)*	*79.52(14)*
<O1-C1-O3>	**80.55(34)**	**81.01(44)**	**80.07(35)**	**81.56(35)**
	81.38(18)	*81.47(20)*	*81.50(19)*	*81.89(16)*
<O3-C1-O6>	**88.87(33)**	**88.95(42)**	**89.84(35)**	**89.50(34)**
	88.47(19)	*88.39(21)*	*88.27(19)*	*88.13(17)*
<O3-C1-O4>	**93.77(31)**	**94.70(39)**	**94.04(32)**	**94.08(31)**
	94.09(16)	*94.14(17)*	*93.96(17)*	*93.94(14)*
<O3-C1-O5>	**163.39(43)**	**162.73(55)**	**162.92(45)**	**163.85(44)**
	162.81(21)	*162.82(23)*	*163.53(23)*	*164.08(19)*
<O1-C1-O2>	**79.27(33)**	**80.37(42)**	**79.34(34)**	**80.96(34)**
	80.33(17)	*80.44(20)*	*80.44(18)*	*80.95(16)*
<O2-C1-O6>	**92.23(32)**	**91.69(39)**	**92.62(32)**	**91.82(32)**
	92.16(18)	*92.09(20)*	*91.97(19)*	*91.62(16)*
<O2-C1-O4>	**168.16(34)**	**169.26(42)**	**168.54(34)**	**170.40(34)**
	168.96(17)	*169.15(19)*	*169.42(19)*	*170.21(16)*
<O2-C1-O5>	**84.35(32)**	**84.71(39)**	**83.63(33)**	**84.74(32)**
	84.75(16)	*84.96(17)*	*85.05(17)*	*85.43(14)*
<O1-C1-O6>	**167.37(45)**	**168.16(58)**	**167.96(47)**	**169.30(47)**
	168.31(23)	*168.36(26)*	*168.19(24)*	*168.47(21)*
<O1-C1-O4>	**89.67(20)**	**89.83(26)**	**89.79(21)**	**90.48(21)**
	89.97(13)	*90.22(16)*	*90.32(17)*	*90.68(15)*
<O1-C1-O5>	**90.45(30)**	**89.53(37)**	**90.55(31)**	**89.85(30)**
	89.62(16)	*89.66(18)*	*90.40(14)*	*90.96(13)*
<O4-C1-O6>	**97.95(37)**	**97.58(48)**	**97.53(39)**	**96.03(39)**
	96.55(20)	*96.23(22)*	*96.20(20)*	*95.48(18)*
<O5-C1-O6>	**98.04(35)**	**98.54(46)**	**97.50(38)**	**97.38(38)**
	98.66(19)	*98.62(21)*	*98.07(20)*	*97.54(17)*
<O4-C1-O5>	**100.16(28)**	**99.71(34)**	**100.22(28)**	**99.67(27)**
	100.56(15)	*100.61(16)*	*100.40(16)*	*100.27(14)*

Tableau V.11 : *Angles <C-O-C> dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05 à 10 K, à partir des enregistrements du Philips PW. Pour comparaison, les résultats des affinements couplés à partir des données de rayons X (Philips PW) et des neutrons (D2B) sont rappelés en italique.*

Angles (°)	$V_{2-\delta}O_3$	2% Mo	3% Mo	5% Mo
<C1-O2-C2>	**84.50(20)**	**83.63(25)**	**84.52(20)**	**83.11(20)**
	84.42(13)	*84.40(15)*	*83.98(14)*	*83.38(13)*
<C1-O2-C3>	**95.65(21)**	**95.29(26)**	**96.37(21)**	**95.26(21)**
	95.25(14)	*95.04(15)*	*94.95(15)*	*94.56(14)*
<C1-O4-C2>	**123.01(17)**	**122.75(21)**	**122.93(17)**	**125.22(17)**
	124.65(14)	*125.25(16)*	*125.29(15)*	*126.49(14)*
<C2-O2-C3>	**133.24(22)**	**130.97(28)**	**133.66(23)**	**132.08(23)**
	131.93(15)	*131.73(18)*	*132.36(16)*	*132.29(16)*
<C1-O1-C2>	**83.34(22)**	**84.02(29)**	**83.36(23)**	**82.34(23)**
	82.25(16)	*82.33(19)*	*82.57(14)*	*82.58(16)*
<C1-O1-C3>	**90.32(25)**	**90.17(32)**	**90.21(26)**	**89.52(26)**
	90.03(24)	*89.78(28)*	*89.60(24)*	*89.03(22)*
<C1-O3-C3>	**91.12(27)**	**91.06(34)**	**90.16(28)**	**90.50(28)**
	91.53(24)	*91.61(29)*	*91.73(25)*	*91.87(23)*
<C1-O6-C2>	**120.47(27)**	**121.45(36)**	**120.38(29)**	**121.97(29)**
	120.41(25)	*120.47(31)*	*120.44(26)*	*120.76(24)*
<C1-O2-C4>	**131.76(26)**	**133.31(33)**	**131.64(27)**	**132.75(27)**
	133.08(25)	*133.34(29)*	*133.18(25)*	*133.58(23)*
<C2-O1-C3>	**135.01(25)**	**135.14(33)**	**135.23(26)**	**134.50(26)**
	134.37(24)	*134.21(29)*	*134.23(25)*	*133.90(23)*

La figure V.10 montre les évolutions thermiques des distances inter-cationiques dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ au-dessous de $T_{M/I}$ pour x = 0, 0.02, 0.03 et 0.05, à la montée en température (chaque courbe correspond à un affinement polynomial d'ordre 2).

Une sélection de distances [C-O] et [O-O], d'angles <O-C-O> et <C-O-C>, déduits des affinements à partir des enregistrements aux rayons X sur l'appareil Philips PW, est représentée sur la figure V.11 en fonction de x et de la température. Les évolutions thermiques des distances et angles sont représentées en annexe V.

Compte tenu de la présence d'un certain pourcentage de la forme rhomboédrique à basse température pour chacun des composés (voir chapitre 3), nous commenterons principalement les déplacements atomiques de 10 à 100 K pour x = 0 et jusqu'à 75 K dans les composés dopés au molybdène (50 K pour x = 0.05). La précision des résultats peut toutefois s'en trouver affectée.

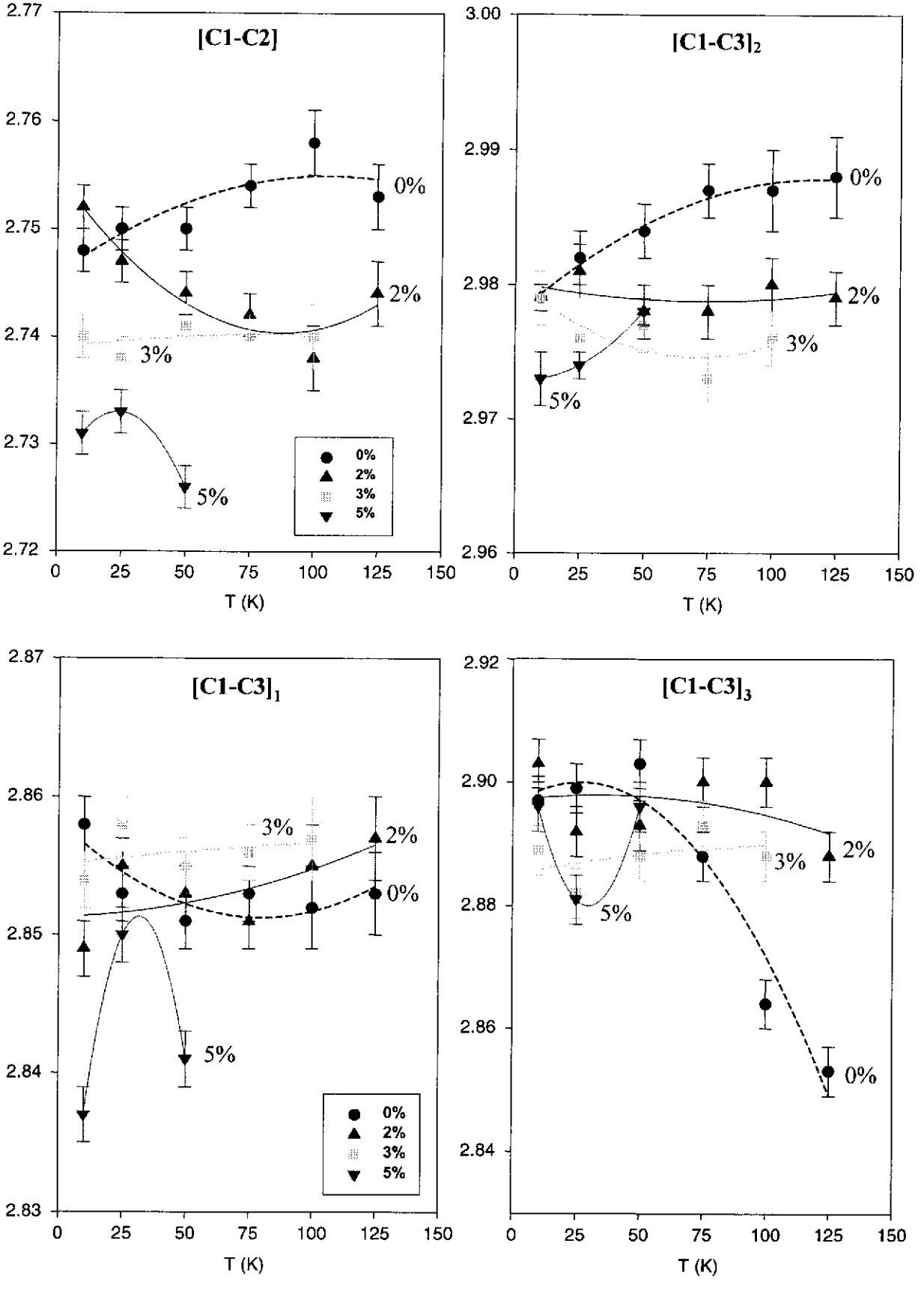


Figure V.10 : *Variations des distances [C-C] dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x et de la température (à partir des enregistrements sur Philips PW).*

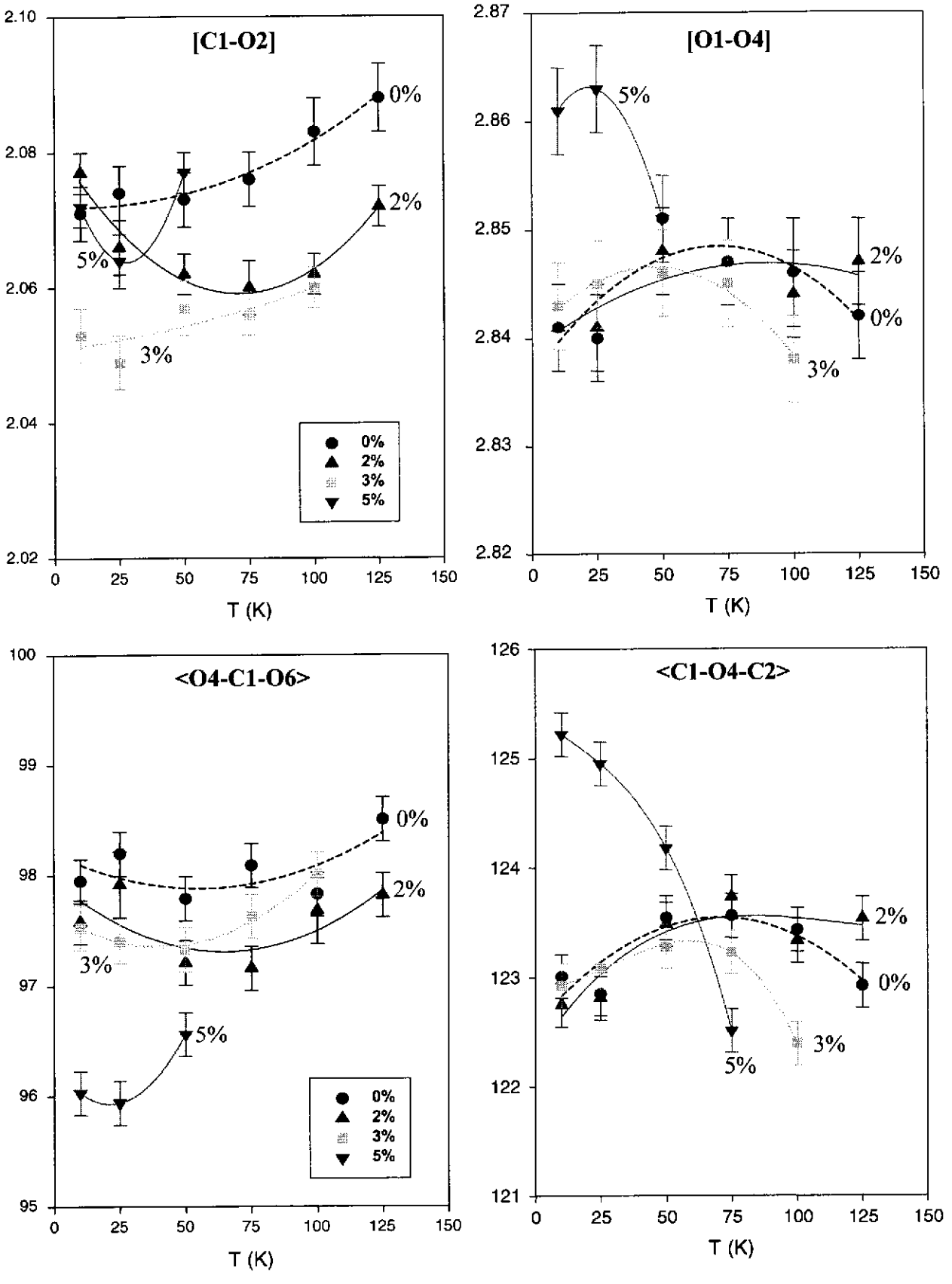


Figure V.11 : *Sélection de distances et angles inter-atomiques dans la phase I de* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *en fonction de x et de la température (à partir des enregistrements sur Philips PW).*

Les déplacements atomiques repérés dans tous ces échantillons en fonction de la température sont très faibles en comparaison de ceux observés dans la phase M, eux-mêmes bien moins importants que ceux obtenus à température ambiante pour des taux de dopage croissants.

Une tentative d'analyse détaillée de l'évolution thermique des distances et des angles inter-atomiques en fonction du taux de dopage, conduit aux conclusions suivantes :

• Dans $V_{2-\delta}O_3$, les distances [V1-V2] et $[V1\text{-}V3]_2$ augmentent de 10 à 100 K, puis diminuent légèrement dans la zone de température commune aux deux phases. L'évolution des distances $[V1\text{-}V3]_1$ est inverse des précédentes et $[V1\text{-}V3]_3$ diminue assez nettement à partir de 50 K lorsque la température augmente. En moyenne les distances [V-O] restent constantes. Par contre, la surface triangulaire d'oxygènes (O1,O2,O3) augmente légèrement alors que la surface opposée (O4-O5-O6) ne varie pratiquement pas. Enfin, rappelons que pour cet échantillon, le volume de la maille augmente avec la température.

• Pour x = 0.02, les distances [C1-C2] diminuent lors du chauffage de l'échantillon jusqu'à 75 K environ, alors que les autres types de distances entre cations plus proches voisins varient peu par rapport à leur valeur initiale (à 10 K). Toutes les distances [C-O] ont tendances à décroître, exceptées les distances [C1-O6] qui augmentent de 0.03 Å environ entre 10 et 75 K (voir annexe V). Les surfaces (O1,O2,O3) se rétrécissent à l'approche de 50 K puis s'élargissent si la température augmente. Le volume de maille de ces composés, comme celui des autres matériaux dopés, diminue lorsque la température croît.

• Pour x = 0.03, toutes les distances inter-cationiques restent relativement constantes lorsque la température croit. Les cations ont plutôt tendance à se diriger vers les surfaces oxygènées (O1,O2,O3) qui s'agrandissent, tout en s'éloignant des faces (O4-O5-O6) qui, au contraire, se compriment.

• Enfin, pour x = 0.05, la distance [C1-C2] décroît tandis que la distance $[C1\text{-}C3]_2$ augmente. Les faces (O1,O2,O3) se resserrent et les faces (O4-O5-O6) s'élargissent. En moyenne, le cation se rapproche de la première face et s'éloigne de la seconde.

Il est difficile de trouver une logique dans ces résultats qui sont à considérer avec précautions, étant donnés le domaine de substitution étroit, la faiblesse de certaines variations, le domaine thermique limité et la superposition des deux phases dans une partie de domaine, en particulier pour les plus forts taux de substitution. L'absence de tendances affirmées dans l'évolution thermique des distances et des angles est probablement le reflet d'une certaine inertie thermique de la structure à ces basses températures, comme cela avait déjà été noté dans le composé non dopé (voir chapitre 1).

Discussion et conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les conditions de préparation et l'étude cristallographique détaillée de la nouvelle famille de sesquioxydes de vanadium dopés au molybdène $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

L'obtention de ces matériaux sous forme pulvérulente en quantité appréciable (quelques grammes) nécessite un soin particulier au niveau aussi bien de la synthèse (sous vide ou atmosphère réductrice) que du stockage (afin d'éviter une oxydation ultérieure).

La substitution partielle du vanadium par le molybdène a été possible jusqu'à $x = 0.20$. Elle conduit à une évolution atypique des paramètres de maille, à l'opposé de celle observée pour les autres dopants connus, avec augmentation du rapport c/a des paramètres de la maille hexagonale. Contrairement à ce que suggérait une étude antérieure par Ueda *et al.* [25] sur d'autres types de dopage, l'accroissement du paramètre c ne se traduit pas dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ par une stabilisation de la phase isolante, mais au contraire par celle de la phase métallique.

L'examen détaillé des modifications structurales en fonction du dopage a permis de mettre en évidence les caractéristiques suivantes :

- les distances cations-anions augmentent, en bon accord avec la taille plus importante du molybdène et l'augmentation du volume de maille. Ce comportement est similaire à celui observé pour des dopages au titane (qui stabilise la phase métallique) et au chrome (qui stabilise la phase isolante). Il est opposé à l'effet de la pression qui diminue distances et volume de maille, en stabilisant la phase métallique.
- toutes les distances entre proches voisins cationiques diminuent. Ce comportement est étonnant au regard de l'augmentation des distances cation-oxygène et du rayon ionique de Mo^{3+}. Il est similaire à celui observé sous pression, dont l'effet est également d'augmenter le rapport c/a, et opposé à celui généré par des dopages au titane ou au chrome.

L'évolution avec le taux de dopage des distances cations-anions dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ montre clairement que dans ces phases, pour des matériaux conservés à l'abri de l'oxygène, le molybdène est au degré d'oxydation +3. Ceci permet d'expliciter la phase intermédiaire $(Mo_{1-y}V_y)O_2$ observée au cours de la synthèse en four haute fréquence sous vide secondaire par un phénomène d'oxydo-réduction entre molybdène et vanadium, ainsi que la difficulté de

la synthèse en raison d'un processus en deux étapes impliquant une réduction ultérieure des cations présents dans cette phase intermédiaire.

Le rapprochement cationique, en dépit d'un rayon ionique du molybdène plus important que celui du vanadium, pourrait être lié à l'établissement progressif de liaisons métal-métal. Ce type de liaison est principalement observé pour les éléments du début des séries de transition, en particulier à configuration électronique d^1, mais aussi d^2 et d^3 pour les séries 4d et 5d [100]. Un exemple typique est fourni par le sesquioxyde de titane isostructural de V_2O_3. Le titane trivalent est un cation à configuration $3d^1$. Dans la forme haute température métallique de Ti_2O_3, il est observé, lorsque la température est abaissée des hautes températures vers la température ambiante, une diminution sensible des distances Ti-Ti entre plus proches voisins (à travers les faces octaédriques). Lorsque ces distances atteignent une valeur critique proche des distances interatomiques du métal, Ti_2O_3 devient isolant par ouverture d'un 'gap' énergétique entre niveaux liants (orbitales a_{1g} se chevauchant au niveau des paires bioctaédriques Ti-Ti) et niveaux antiliants (orbitales e_g^{π} dans le plan hexagonal). Le molybdène trivalent est un cation $4d^3$, donc susceptible de présenter des liaisons métal-métal : la diminution des distances cation-cation observées dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pourrait être due à l'établissement progressif de ce type de liaisons au sein de clusters Mo-Mo d'autant plus probables que la teneur en molybdène augmente. Dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ toutefois, la distance critique n'est pas atteinte puisque la phase métallique persiste.

La stabilisation de la phase métallique dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pourrait paraître contradictoire avec l'établissement de liaisons Mo-Mo métal-métal, mais elle peut être expliquée qualitativement de la même manière que l'a été l'incidence des dopages au Ti^{3+} et Cr^{3+}, par l'influence de ces cations sur les recouvrements orbitaux [100]. Les orbitales 3d du titane sont plus étendues que celles du vanadium, augmentant ainsi la largeur de bande par un meilleur recouvrement et stabilisant la phase métallique (un tel recouvrement est aussi favorisé par l'application d'une pression). *A contrario*, l'extension spatiale des orbitales du chrome est moindre que celle du vanadium, induisant l'effet inverse. Dans notre cas, l'extension spatiale des orbitales 4d du molybdène est supérieure à celle du vanadium, favorisant ainsi les recouvrements et stabilisant comme le titane la phase métallique. Ceci est d'autant plus vrai que les distances inter-cationiques diminuent dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, alors qu'elles augmentent dans le cas du dopage au titane.

L'étude cristallographique à basse température a révélé, outre la diminution de la température de transition de phase due au dopage, un comportement thermique différent des matériaux dopés par rapport à $V_{2-\delta}O_3$ non dopé. Tout d'abord, dans la forme basse température monoclinique, contrairement à $V_{2-\delta}O_3$ à comportement thermique normal, les composés à forte teneur en molybdène présentent des coefficients d'expansion thermique négatifs. D'autre part, dans la forme haute température rhomboédrique, les octaèdres de coordination cationiques ont une évolution thermique différente de leur distorsion : la distorsion octaédrique diminue au refroidissement dans $V_{2-\delta}O_3$, alors qu'elle augmente légèrement dans $(V_{0.80}Mo_{0.20})_{2-\delta}O_3$.

En résumé, la caractérisation structurale de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ a permis de préciser le degré d'oxydation du molybdène (+3) et le processus de synthèse en deux étapes. L'étude cristallographique précise et approfondie a montré la spécificité du dopage au molybdène quand à son influence originale sur la distorsion structurale du sesquioxyde de vanadium, cela à température ambiante et en fonction de la température en dessous de l'ambiante. La caractérisation structurale au-dessus de la température ambiante (phase M' ?) est envisageable, mais les risques importants d'oxydation (dont nous avons montré qu'ils existent déjà à température ambiante) imposent un contrôle strict de l'atmosphère environnante.

Partie C

Propriétés physiques

Introduction

Même si la forme pulvérulente n'est pas la plus appropriée pour une étude approfondie des propriétés physiques des matériaux, nous avons entrepris une première caractérisation des propriétés élémentaires électriques et magnétiques de nos phases. Les résultats obtenus sont présentés dans la dernière partie de ce mémoire. Cette étude a confirmé que dans ces matériaux, la transition structurale à basse température décrite dans la partie précédente s'accompagne d'une transition résistive et magnétique simultanée.

Les mesures de transport se sont avérées très délicates en raison des conditions difficiles d'obtention de barreaux convenablement frittés, et des problèmes de contact liés à l'existence de la transition métal/isolant abrupte. Elles ont été complétées par quelques mesures de pertes diélectriques. Ces résultats seront présentés dans le chapitre 6 de ce mémoire.

L'étude magnétique s'est révélée plus fructueuse. Elle fera l'objet du chapitre 7, où seront présentées et interprétées les mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation en fonction de la température et du taux de dopage. Une étude par spectroscopie R.P.E. viendra compléter et confirmer certains des résultats obtenus. Enfin, l'influence du dopage sur la structure magnétique de V_2O_3 sera présentée dans la dernière partie de ce chapitre, et comparée à celle d'autres dopants du sesquioxyde.

Partie C

Propriétés physiques

Chapitre 6

Propriétés de transport et pertes diélectriques

Les mesures de résistance électrique et de magnétotransport dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ ont été réalisées par la méthode classique des quatre pointes. Les contacts sont réalisés à l'aide d'une sonotrode qui créée un point de contact d'indium ancré légèrement dans le matériau par vibration d'une pointe. Les préparations et les mesures de transport des échantillons, obtenues à l'aide d'un appareil de type PPMS (Physical Properties Measurements System) de Quantum Design, sont détaillées dans le chapitre 2.

La préparation d'un barreau fritté de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, en four haute fréquence sous vide secondaire, en limite de décomposition, exige du temps et de la patience. Les connections au plot de mesure et les problèmes de joints de grains rencontrés sur ces barreaux rendent les données sujettes à caution. Malgré les précautions de préparation, il s'est avéré que certains points de contact se désolidarisent du barreau à la TMI, la variation importante de volume au moment de cette transition étant très probablement responsable de ces cassures. En conséquence, nous n'avons pas pu mesurer la résistance des matériaux de $V_{2-\delta}O_3$ dopés à 1, 2 et 3% en molybdène en-dessous de la TMI. L'utilisation de laque d'argent n'a pas permis d'améliorer les contacts.

I. Propriétés de transport

Les évolutions thermiques de la résistance R (et $\log_{10}$ R) de composés $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ sont représentées sur la figure VI.1 pour divers taux de dopage (vitesse de descente et de montée en température généralement de 2°/min (0.5°/min autour de $T_{M/I}$)).

L'examen de la figure VI.1 montre que la résistance diminue dans la phase M des composés pur et dopés à 5, 10 et 20% au cours du refroidissement, tandis qu'elle augmente dans cette même phase M pour les compositions intermédiaires, c'est à dire pour x = 0.01, 0.02 et 0.03. Ce comportement semble anormal si l'on suppose que ces composés sont métalliques au-dessus de la transition de phase.

Pour x = 0.01, 0.02 et 0.03, outre les problèmes de cassures discutées précédemment, la résistance devient tellement forte à la TMI qu'elle n'est très vite plus mesurable. Ainsi, contrairement aux matériaux dopés au titane et au chrome, le dopage au molybdène n'abaisse pas l'amplitude de la variation de résistance à la transition.

Pour x = 0.05, la TMI est moins brutale puisque la phase M est présente y compris à très basse température. Comme le montre la figure VI.1, il est alors possible de mesurer la résistance du matériau lors d'un cycle thermique (la figure VI.2 montre le logarithme de la résistance en fonction de la température pour différents taux de dopage). Mais si l'on continue à abaisser la température, la résistance devient à nouveau trop élevée pour la gamme de mesure de l'appareil PPMS.

La résistance des échantillons dopé à 10 et 20%, qui rappelons-le sont rhomboédriques dans tout le domaine thermique, diminue progressivement jusqu'à 50 K environ, puis ne varie

pratiquement plus pour des températures inférieures. La résistance à la température ambiante est près de 10 fois plus grande que celle mesurée à 2 K. Des mesures successives en température fragilisent le matériau et montrent une résistance qui peut varier de quelques

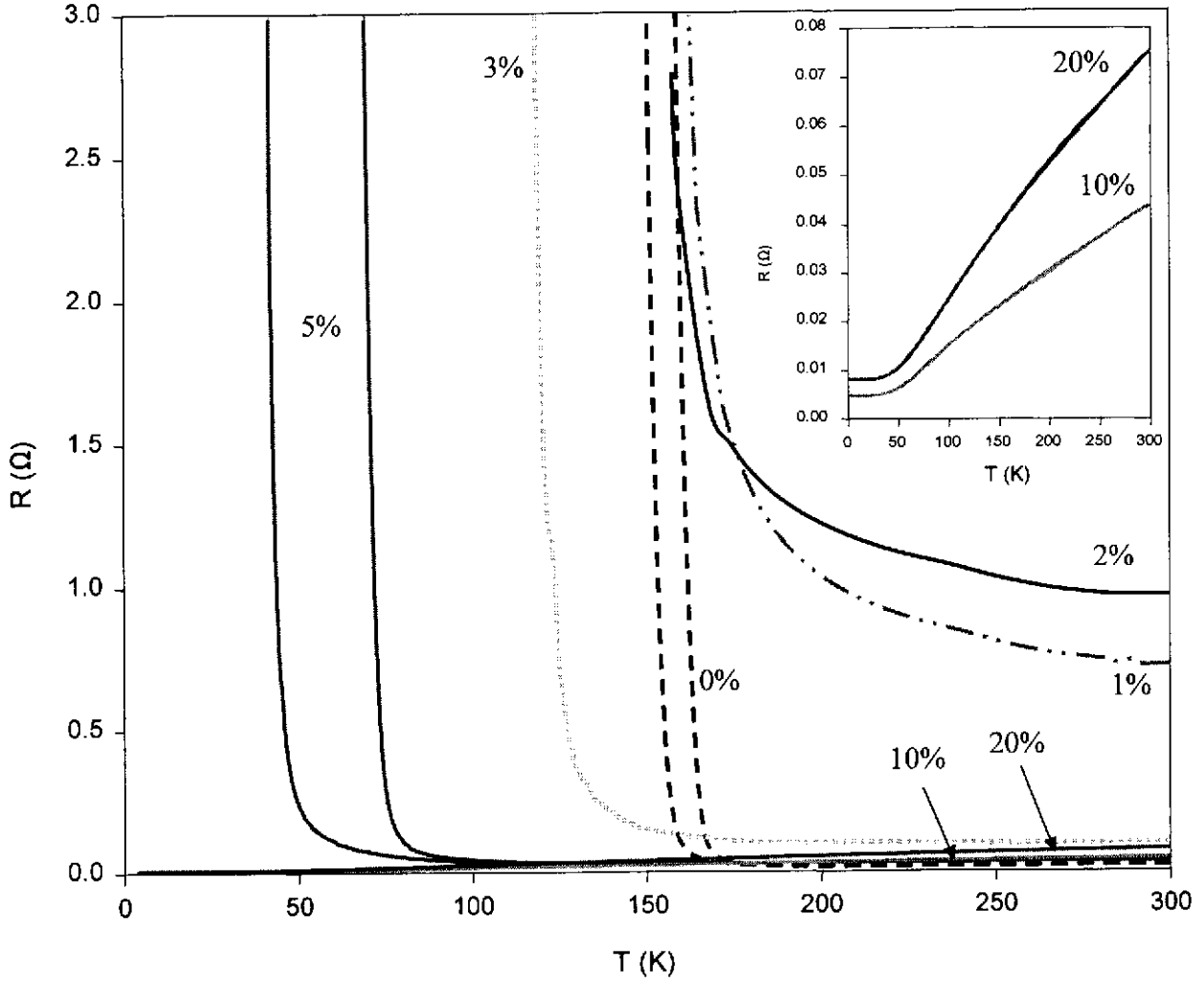


***Figure VI.1** : Evolutions thermiques de la résistance R de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage.*

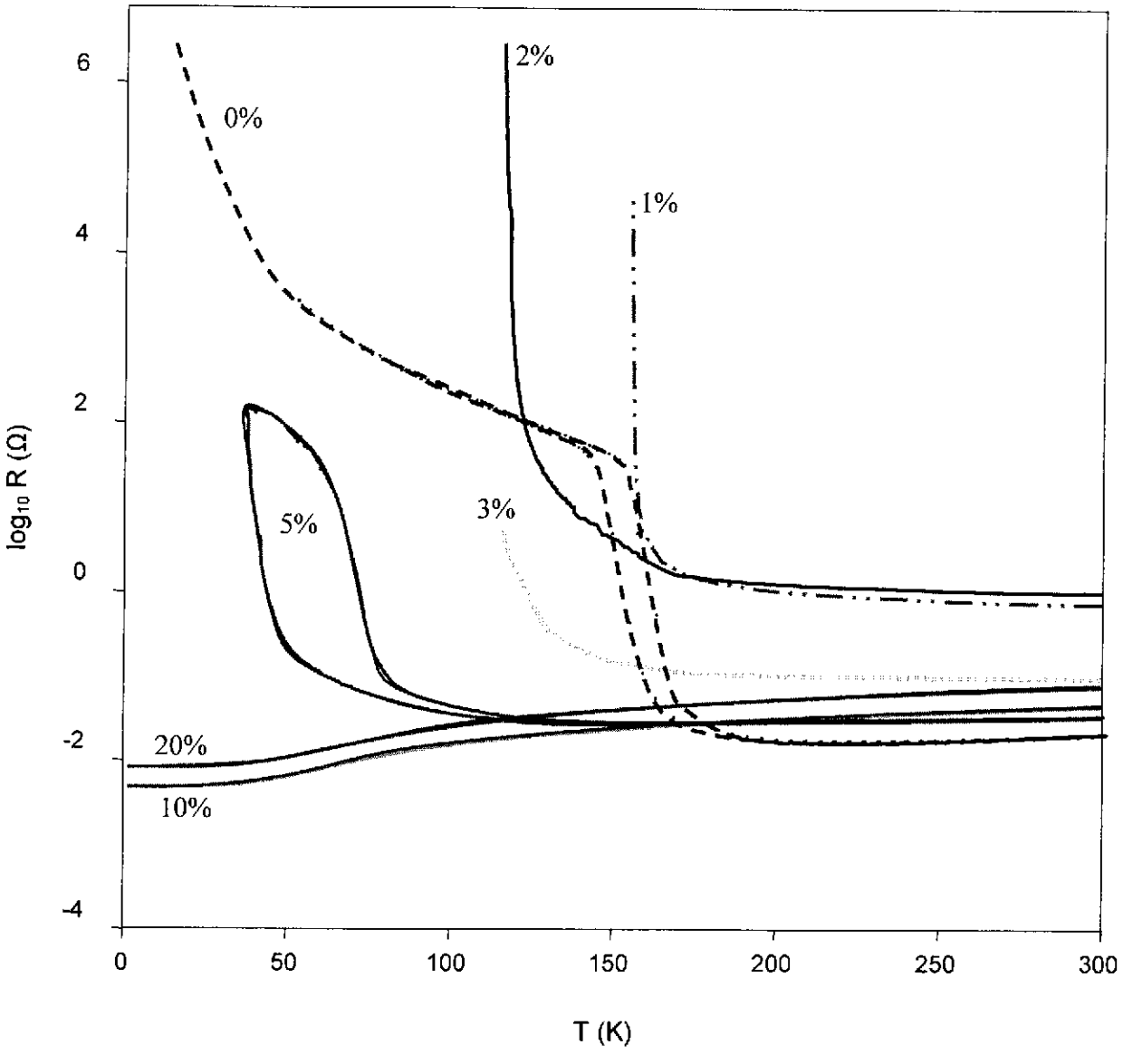


Figure VI.2 : *Evolutions thermiques de log_{10} R de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x.*

Les courbes de log_{10} (ρ) en fonction de 1/T sont représentées sur la figure VI.3 pour différents taux de dopage.

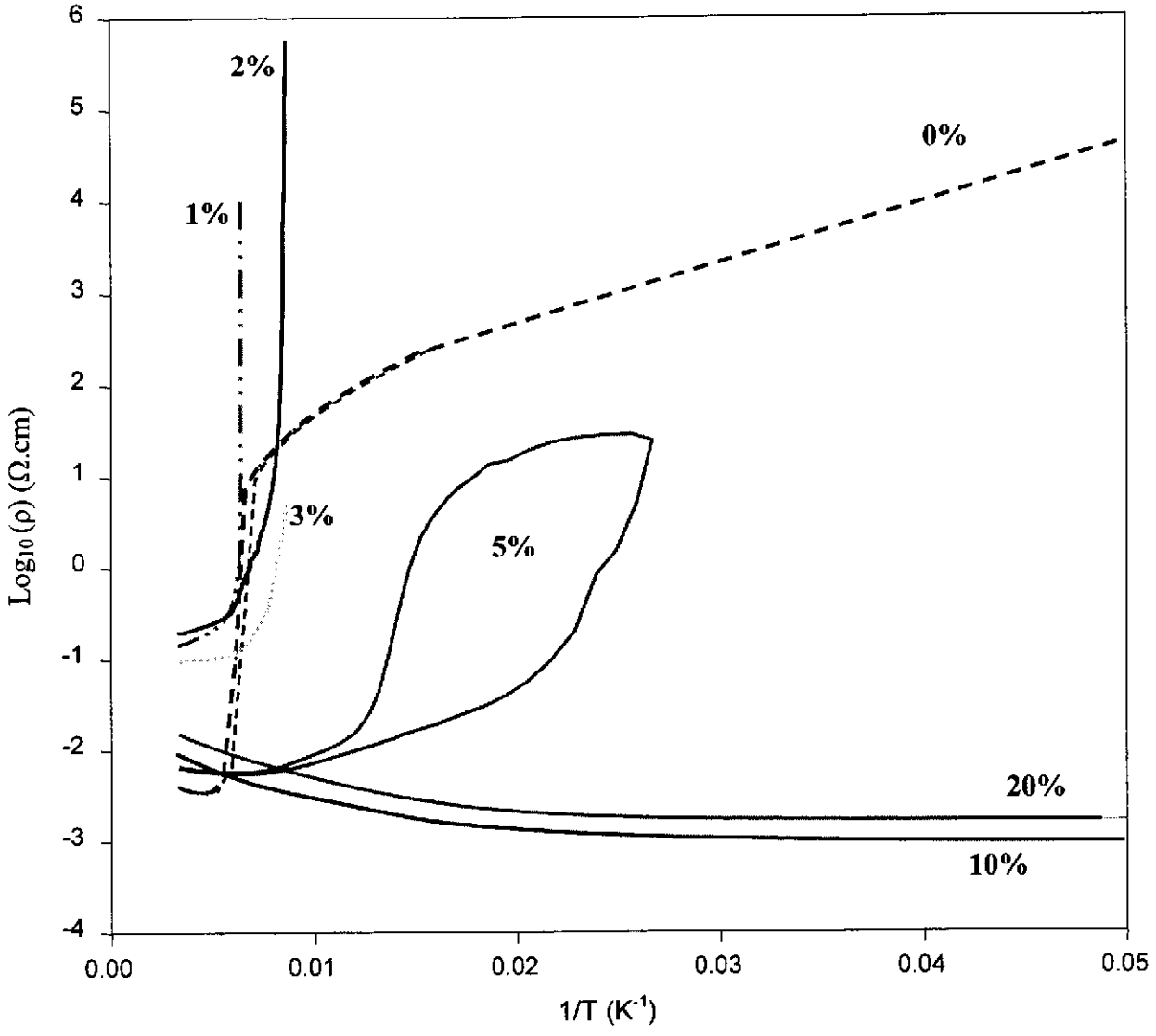


Figure VI.3 : *Variations de log_{10} (ρ) dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de la température et du taux de dopage en molybdène.*

L'amplitude du saut de résistivité à la TMI est très importante même s'il n'est ici que de quatre ordres de grandeur dans le cas de $V_{2-\delta}O_3$. Dans ce cas, l'amplitude de la variation résistive à la TMI est inférieure à celle mesurée sur monocristal (voir chapitre 1). L'état de cristallisation, la qualité du frittage, des joints de grains et des contacts sont certainement responsables de cette plus faible amplitude. La résistance augmente encore très fortement au-dessous de $T_{M/I}$ et n'est plus mesurable par l'appareil PPMS pour une température inférieure à 15 K (R est alors de l'ordre de 10^6 Ω).

L'énergie d'activation du matériau non-dopé, calculée à partir de $log_{10}(\rho)$ en fonction de l'inverse de la température entre 50 et 80 K, est d'environ 0.13 eV. Ce résultat est en très bon accord avec celui de Y. Ueda *et al.* (E_a = 0.15 eV [25]).

La figure VI.4 montre les valeurs des différentes résistivités déduites de nos mesures pour chaque taux de dopage à la température ambiante. La résistivité du composé pur est alors de l'ordre de 0.004 Ω.cm. Elle est 6 fois supérieure à celle mesurée sur un monocristal de même cc

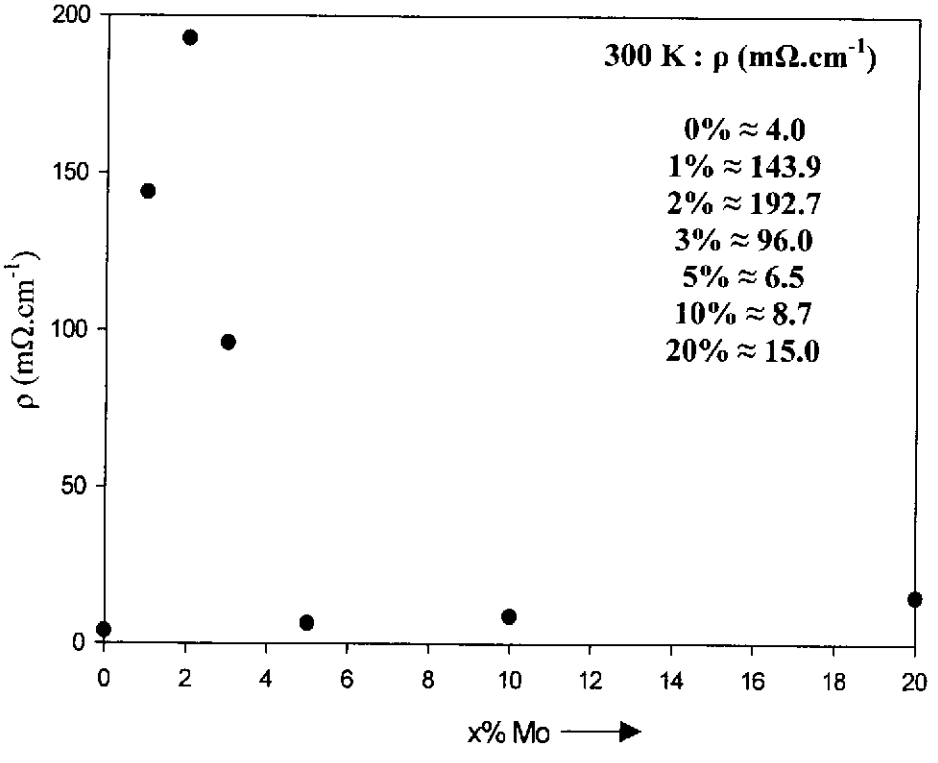


***Figure VI.4** : Résistivité de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 300 K.*

Des mesures complémentaires de conductivité σ ont été réalisées par le Professeur Jean-Gérard Théobald au Laboratoire d'Electronique et de Spectroscopie Hertzienne de Besançon, par mesure des pertes diélectriques aux fréquences micro-ondes (voir chapitre 2). Les conductivités des échantillons pur et dopé à 2%, enregistrées de la température ambiante à 110 K environ, à la montée et à la descente en température, sont comparées sur la figure VI.5. L'amplitude de la TMI est plus importante dans le produit dopé que dans le matériau pur.

Malheureusement, aucune énergie d'activation n'a pu être déterminée à partir de ces courbes, du fait de la limitation des gammes d'enregistrement des appareils utilisés et de leur précision. D'autre part, les valeurs de résistivité mesurées à température ambiante par pertes diélectriques ne montrent pas d'évolution nette en fonction du taux de dopage, qui soit comparable à l'évolution observée par les mesures de résistivité réalisées sur barreaux frittés (voir figure VI.4). Ceci impose la plus grande prudence quant à l'exploitation des données de transport obtenues sur barreau fritté, compte tenu des problèmes de frittage, de joints de grains ou encore de craquement survenus lors des mesures.

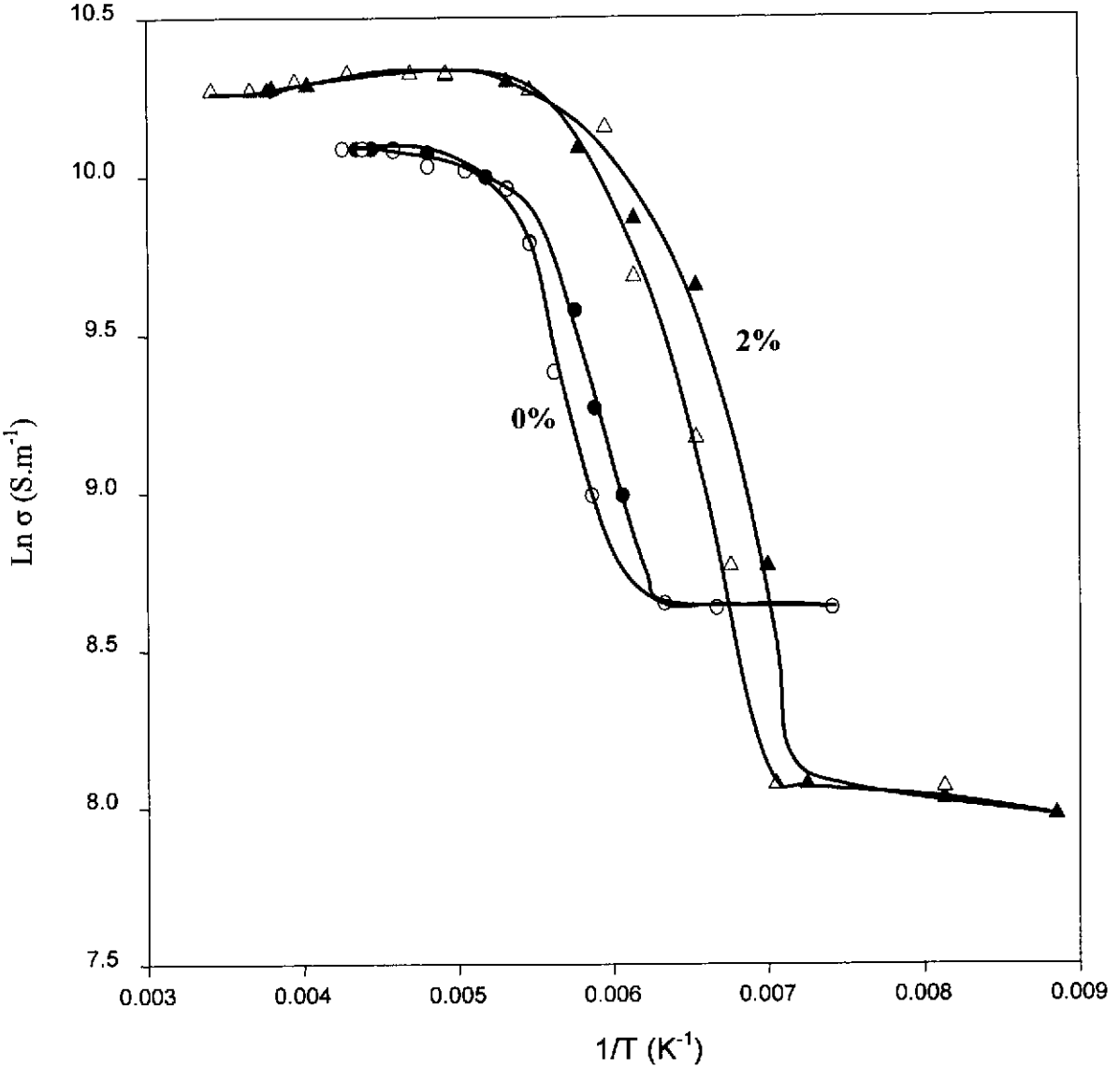


Figure VI.5 : *Variations de Ln* (σ) *en fonction de 1/T dans* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *pour* $x = 0$ *et* $x = 0.02$.

A une température proche de $T_{M/I}$ (160 K pour x = 0.01 et 0.02, 170 K pour x = 0), la résistance varie avec le temps et semble tendre vers une valeur quasi-constante, comme le montre la figure VI.6. Le sens de la variation dépend du sens dans lequel est atteinte la température de mesure.

Ce comportement est lié au fait que la TMI qui prend place dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ est une transition du premier ordre. Une phase s'établit alors progressivement au détriment de l'autre par l'accroissement des domaines (phénomène dynamique). La surface de l'hystérésis dépend de la vitesse de montée ou descente en température.

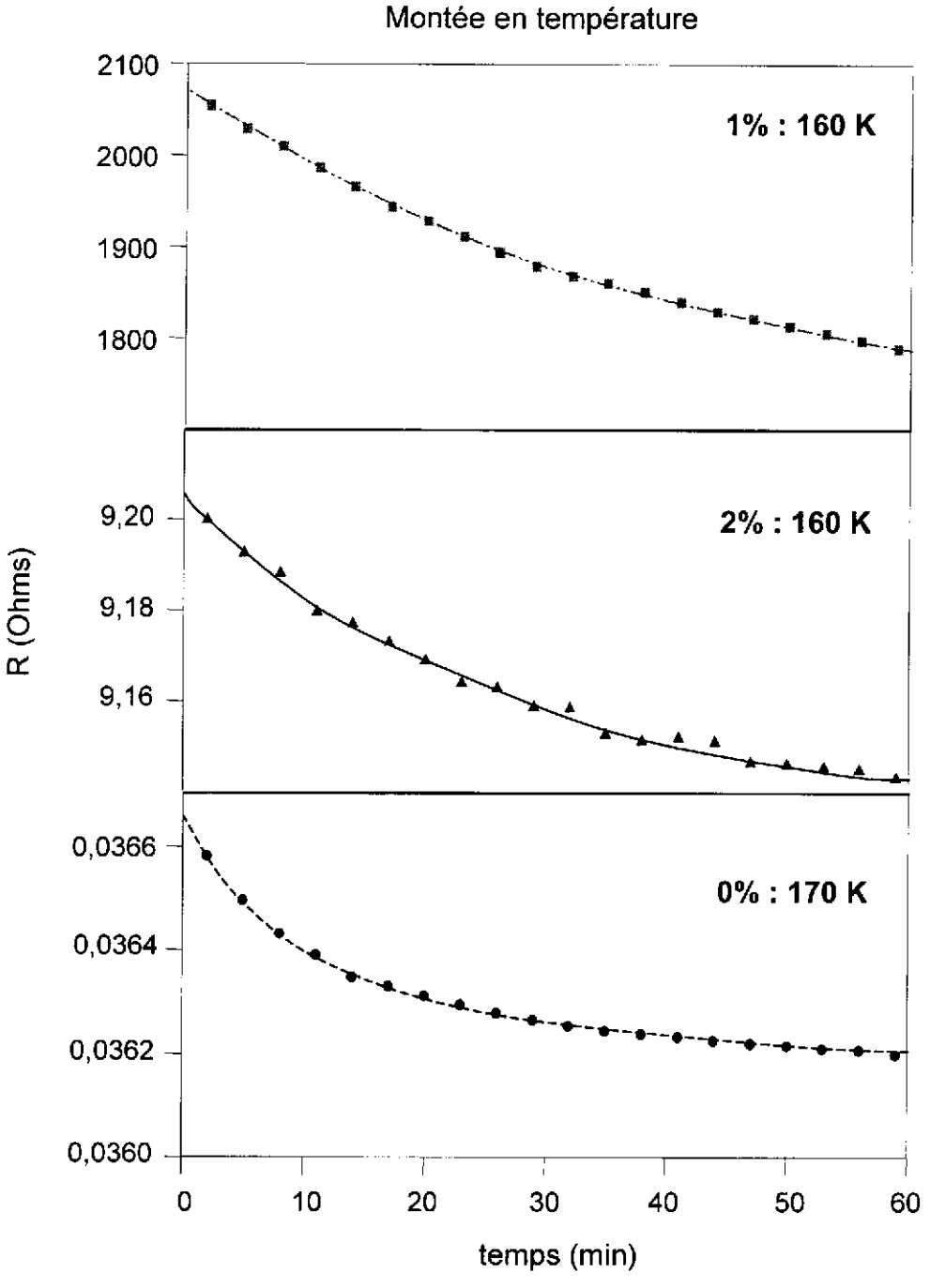


Figure VI.6 : *Evolution de la résistance de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du temps pour x = 0 (à 170 K), x = 1 et 2% (à 160 K) dans le sens de la montée en température.*

II. Résistance sous champ magnétique

L'application d'un champ magnétique ne diminue que très légèrement la valeur de la résistance (voir figure VI.7). Il n'y a donc pas d'effet magnétorésistif dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0.01 et 0.02.

Les mesures sont effectuées lorsque le champ magnétique est stabilisé à la valeur souhaitée et la vitesse de passage d'un champ au suivant est de 500 Oe/s.

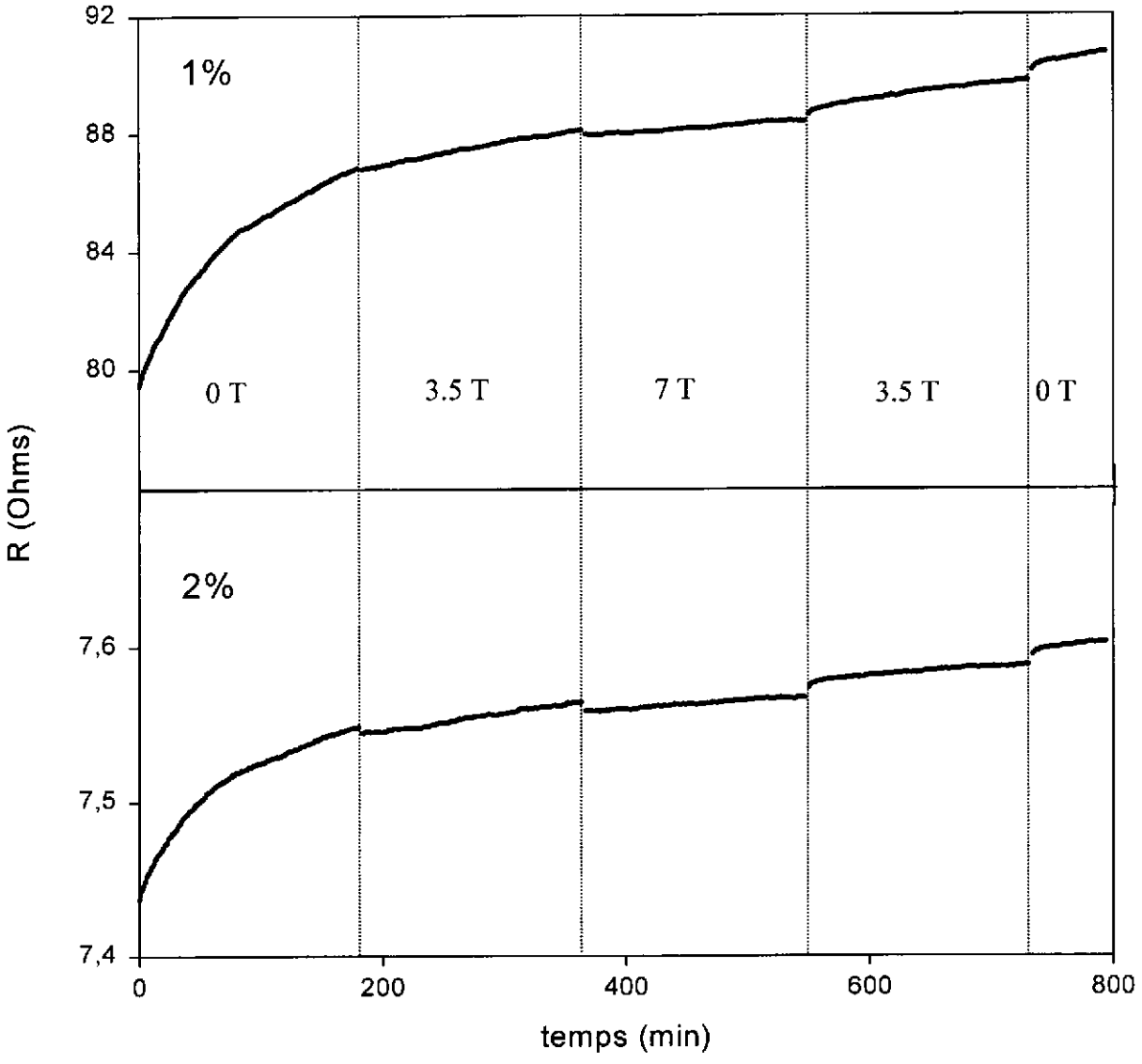


Figure VI.7 : *Evolutions de la résistance de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du temps et du champ magnétique (en teslas) pour x = 1 et 2%, à 160 K, après refroidissement.*

Pour le matériau non dopé (voir figure VI.8), il est constaté également un abaissement, relativement faible, de la résistance, lorsque le champ magnétique augmente. Ceci semble donc se vérifier quelque soit x dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. En effet, lorsque des cycles en champ magnétique ont lieu à une température donnée (échantillon refroidi), l'application du champ magnétique fait décroître (et inverse) la variation de résistance en fonction du temps (figure VI.8, en haut). Des cycles en champ magnétique après chauffage du matériau, montrent qu'une diminution du champ magnétique augmente la valeur de la résistance.

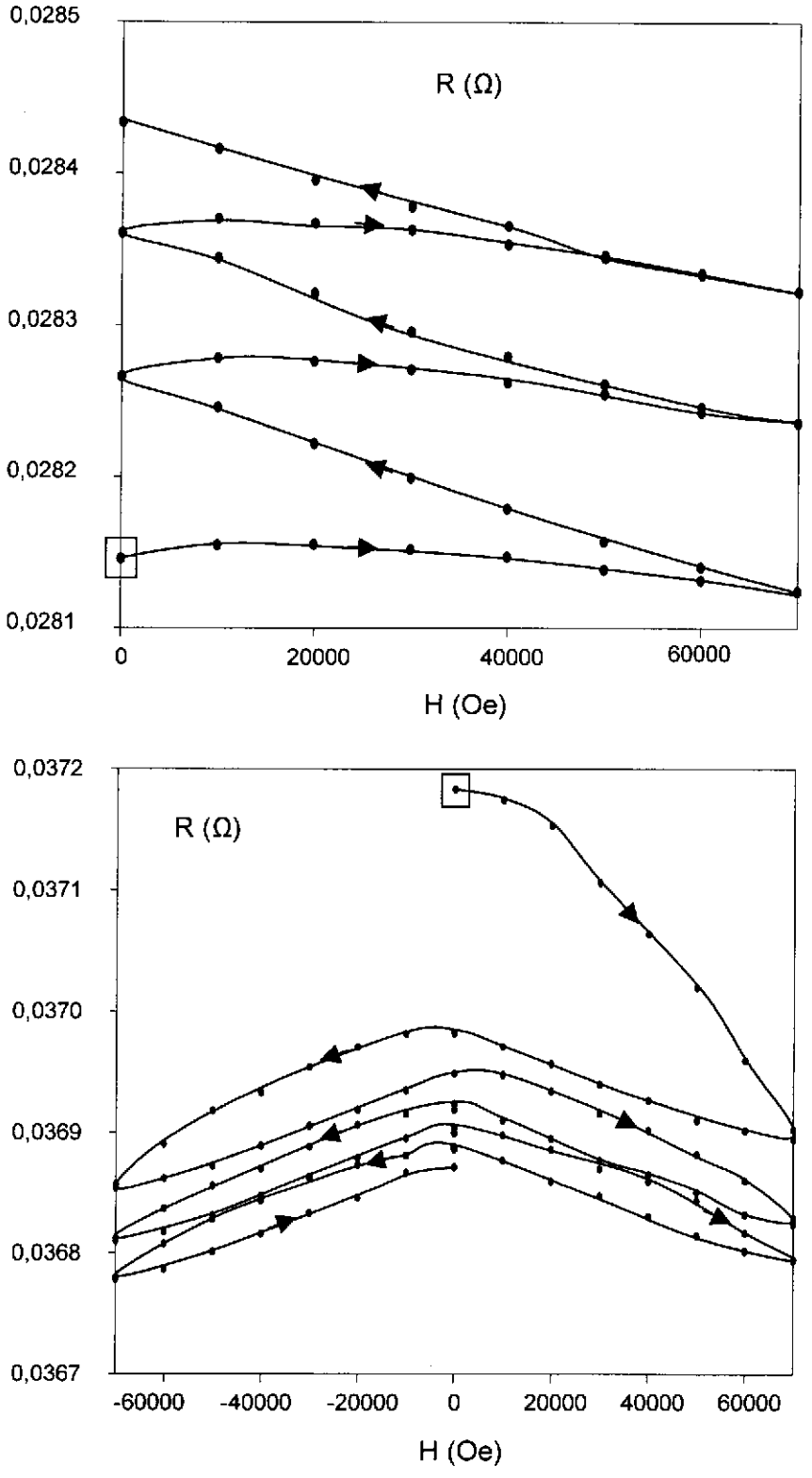


Figure VI.8 : *Evolution de la résistance de $V_{2-\delta}O_3$ en fonction du champ magnétique à 170 K, après que l'échantillon ait été refroidi (en haut) et réchauffé (en bas). Le 1er point est encadré.*

(Rappels : 1 tesla = 10000 oërsted = 10000 gauss).

Les variations mesurées ici sont d'amplitude très faible et les courbes d'évolution de la résistance en fonction de la température, pour des échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à des champs magnétiques différents, sont pratiquement superposables. La largeur du cycle d'hystérésis n'est pas modifiée par l'application d'un champ. Ainsi, les mesures de résistance réalisées sur ces échantillons après refroidissement sans champ (ZFC : Zero Field Cool) ou avec champ magnétique (FC : Field Cool) en fonction de la température ne montrent pas de variations significatives.

Partie C

Propriétés physiques

Chapitre 7

Propriétés magnétiques

Les mesures de résonance magnétique (voir chapitre 2) ont été réalisées sur 20 à 100 mg d'échantillon de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé du Mans par le Professeur Abdel-Hadi Kassiba.

Les mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation ont été effectuées sur les échantillons pulvérulents de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à l'aide du système PPMS (voir chapitre 2) dans le domaine thermique [1.9 - 300 K] sous champ magnétique variant entre 0 et 7 teslas.

Les déterminations des structures magnétiques des matériaux $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ dans la phase I ont été réalisées à partir des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur les instruments D1B et D2B à l'Institut Laüe Langevin de Grenoble, ainsi que sur les instruments G4.1 et 3T2 du Laboratoire Léon Brillouin de Paris-Saclay (voir chapitre 2).

I. Résonance paramagnétique électronique

L'évolution thermique du spectre R.P.E. et de ses caractéristiques (position, largeur, intensité) renseigne sur la nature des centres paramagnétiques grâce à une meilleure résolution de la structure hyperfine à basse température, sur la loi d'évolution de la susceptibilité de spin (de type Curie-Weiss ou Pauli) ainsi que sur les phénomènes de relaxation qui caractérisent les échanges d'énergie entre les ions paramagnétiques et leur environnement (réseau, spins, électrons de conduction). Les principaux résultats obtenus pour $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ sont résumés sur les figures VII.1 et VII.2. En diminuant la température, l'intensité du spectre R.P.E. (voir figure VII.1) croît notablement et une sur-structure se dessine progressivement indiquant la présence d'une interaction hyperfine due au spin nucléaire du noyau de V^{4+} ($I = 7/2$).

Les caractéristiques des spectres sont résumées sur la figure VII.2. L'intensité intégrée du signal R.P.E., proportionnelle à la susceptibilité de spin des ions V^{4+}, suit une loi de Curie-Weiss de la forme $C/(T- \theta_c)$ avec $\theta_c = - 8$ K traduisant des interactions anti-ferromagnétiques entre le moment magnétique de V^{4+} et les moments environnants. Les interactions anti-ferromagnétiques évoquées sont faibles. La valeur de θ_c est indépendante du taux de dopage et de la mise en ordre magnétique à la transition dans le composé tel que $x = 0.01$. Ces résultat pourraient être interprétés en considérant une localisation des ions V^{4+} en surface des cristallites.

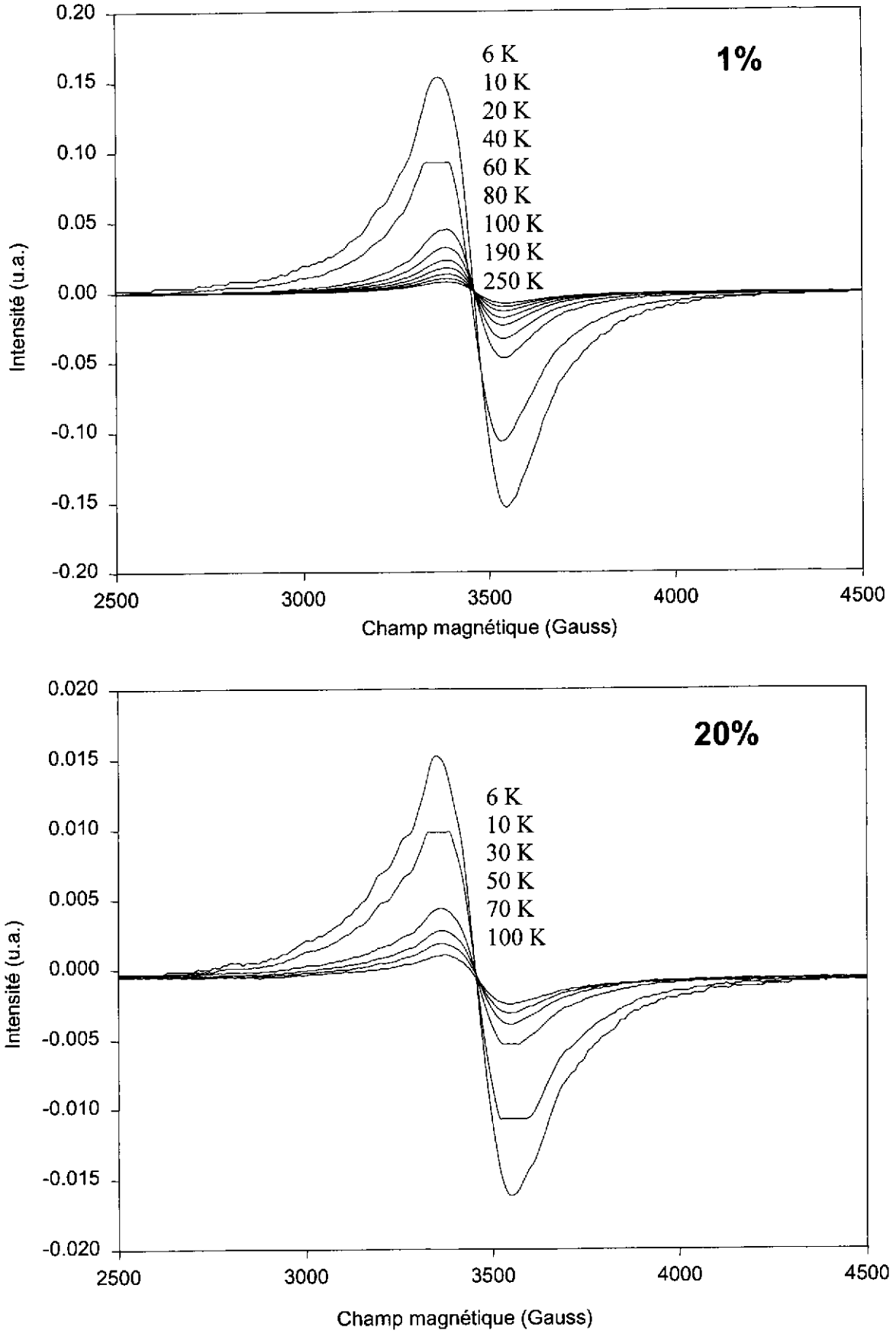


Figure VII.1 : *Evolution thermique des spectres R.P.E. dans* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *pour* $x = 0.01$ *et* 0.20.

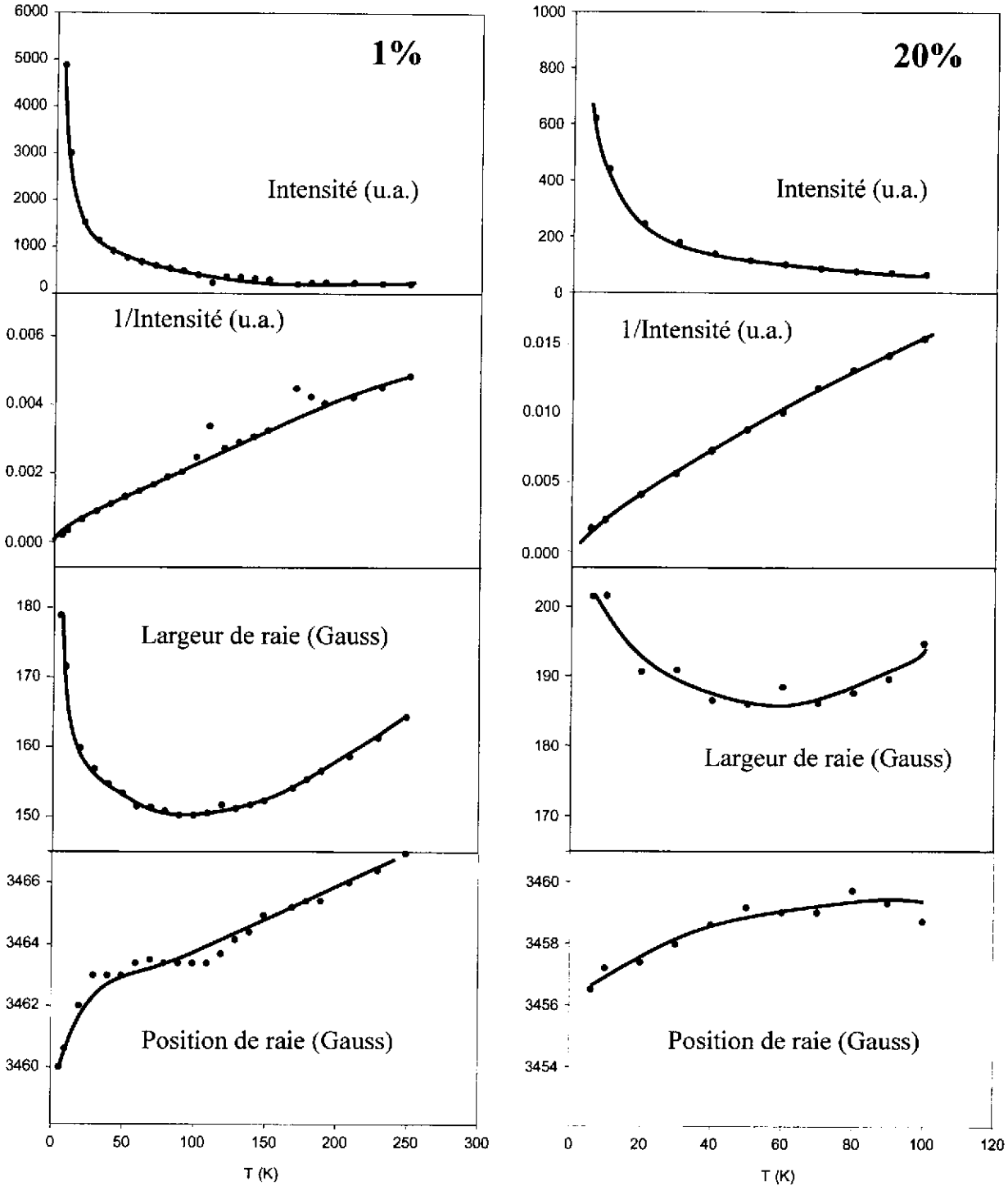


Figure VII.2 : *Evolution thermique des intensités, largeurs de raie, positions de raie et de l'inverse de l'intensité de raie des spectres R.P.E. dans* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *pour x = 0.01 et 0.20.*

Les largeurs de raie sont déterminées par les temps de relaxation spin-spin et spin-réseau, par les mouvements des ions V^{4+} et par les électrons de conduction. La contribution de ces derniers est connue sous le nom de la relaxation de Korringa et repose sur la relaxation spin-réseau (temps T_1) où le système de spin excité par l'énergie de radio-fréquence, transfert

l'excès d'énergie au réseau via les électrons de conduction. C'est donc un comportement susceptible de se manifester dans l'état métallique d'un matériau. En considérant le matériau dopé à 1% et dans l'état métallique, la variation de la largeur de raie en fonction de la température $\frac{d(\Delta H)}{d(\Delta T)}$ est une constante proportionnelle à la densité d'état au niveau de Fermi : $\Delta T = |T - T_{MI}|$. Ceci montre que les sondes V^{4+}, par leur relaxation, sont sensibles aux mouvements des électrons de conduction. Dans l'état isolant, la largeur de raie, qui croît notablement en dessous de 50 K, est une indication d'un gel progressif des mouvements des ions V^{4+} . Le spectre R.P.E. est l'enveloppe de raies de résonance reflétant la distribution des environnements locaux autour des centres paramagnétiques. Dans le composé tel que x = 0.20, l'évolution de la largeur de raie peut s'expliquer par la compétition entre le mécanisme de Korringa (qui caractérise l'état métallique) et la distribution des champs cristallins locaux.

Enfin, la position du barycentre du spectre R.P.E. présente une évolution qui reflète la contribution des électrons de conduction aux couplages spin-orbite des ions V^{4+} suivant le mécanisme de Korringa. En effet, il est établi [101] que l'écart de la valeur moyenne des composantes du tenseur g à celle de l'électron libre (g_e = 2.0023) présente une contribution de la forme $\delta g \sim \sqrt{T_1^{-1}}$. Le comportement de la raie en fonction de la température dans nos composés est donc typique du mécanisme de Korringa.

En conclusion, les études par R.P.E. ont permis d'identifier la nature des centres paramagnétiques liée aux ions V^{4+} par l'intermédiaire de la structure hyperfine résolue à très basse température. Les ions V^{4+} doivent être localisés en surface des cristallites et ne semblent pas subir l'ordre magnétique qui apparaît pour certaines compositions. Par contre, les électrons de conduction contribuent à la relaxation spin-réseau (largeur de raie) et au couplage spin-orbite (position de raie).

II. Susceptibilité magnétique

Aucune des mesures de susceptibilité alternative effectuées dans les conditions définies au chapitre 2 ne laisse apparaître de contribution imaginaire. Pour un échantillon donné, les courbes de susceptibilité alternative se superposent parfaitement, dans la forme haute température, pour des valeurs de champ magnétique supérieures à 0.5 tesla (voir figure VII.3 pour un échantillon dopé à 5% de masse m = 249 mg). Pour de plus faibles champs, les courbes sont translatées vers des valeurs de susceptibilité légèrement plus grandes, mais la pente de la courbe, bien au-dessus de la TMI, est dans tous les cas identique. Par conséquent, la constante de Curie molaire sera la même quelque soit le champ appliqué à l'échantillon.

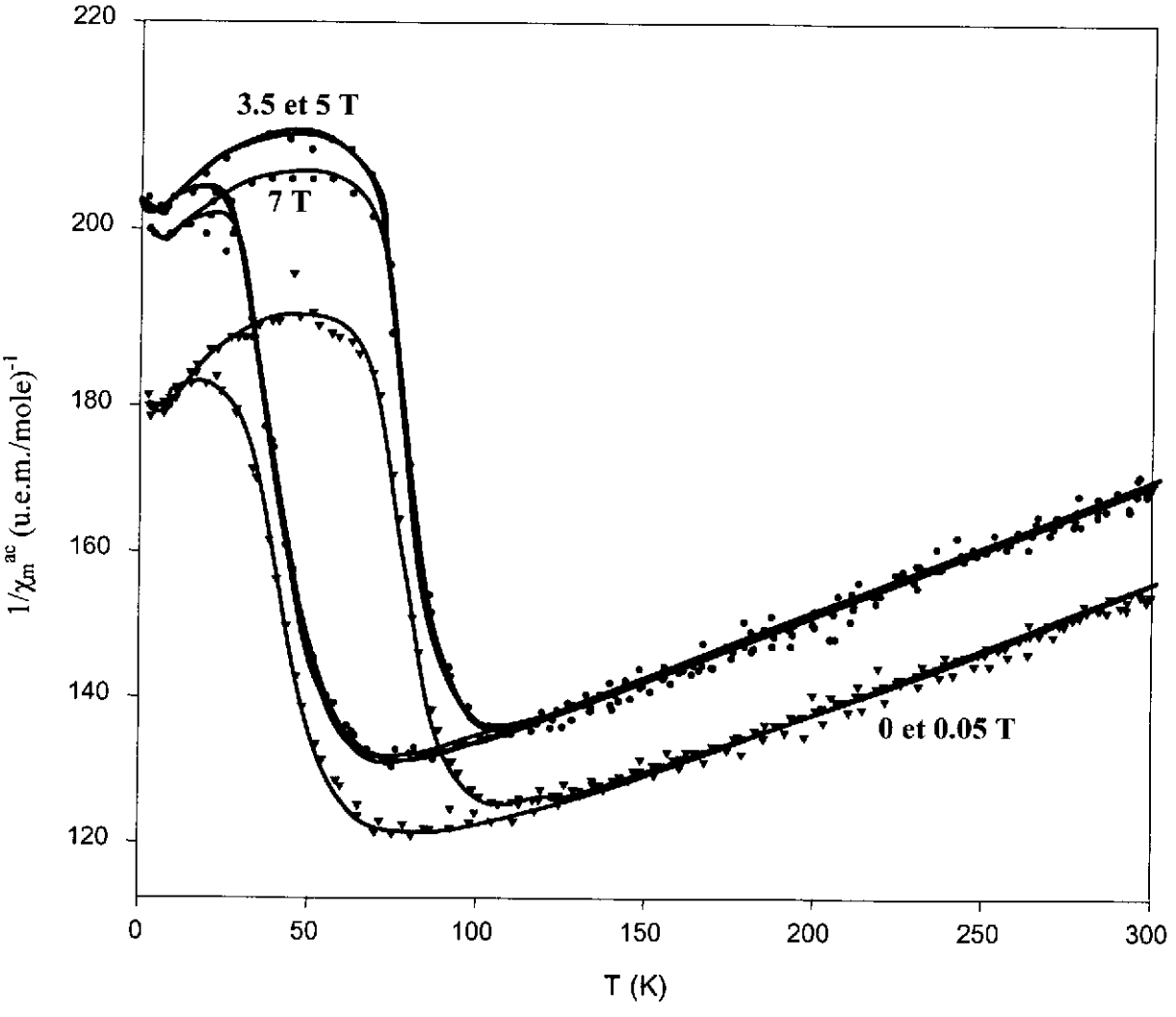


Figure VII.3 : *Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique mesurée en courant alternatif (ac) dans* $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$ *à 0, 0.05, 3.5, 5 et 7 teslas.*

La figure VII.4 présente les variations en température de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire χ_m des échantillons pour lesquels x = 0, 2, 3, 4, 5, 7, 10 et 20%, enregistrée sous un champ appliqué de 7 teslas, après soustraction des contributions diamagnétiques.

Pour les échantillons tels que $x \leq 0.05$, il faut noter une brusque diminution de la susceptibilité lors de la mise en ordre magnétique. La température est d'autant plus basse que la teneur en molybdène est élevée. La température de transition magnétique est identique à la température de transition électrique $T_{M/I}$, elle-même très proche de la température de changement structural. Comme nous l'avions déjà mentionné dans le chapitre 3, la largeur du cycle d'hystérésis augmente avec la quantité de molybdène.

Pour les composés tels que x = 10 et 20%, aucune variation abrupte de susceptibilité magnétique n'est observée ; une légère variation de pente, qui intervient aux alentours de 75 K, pourrait toutefois être associée à une mise en ordre magnétique.

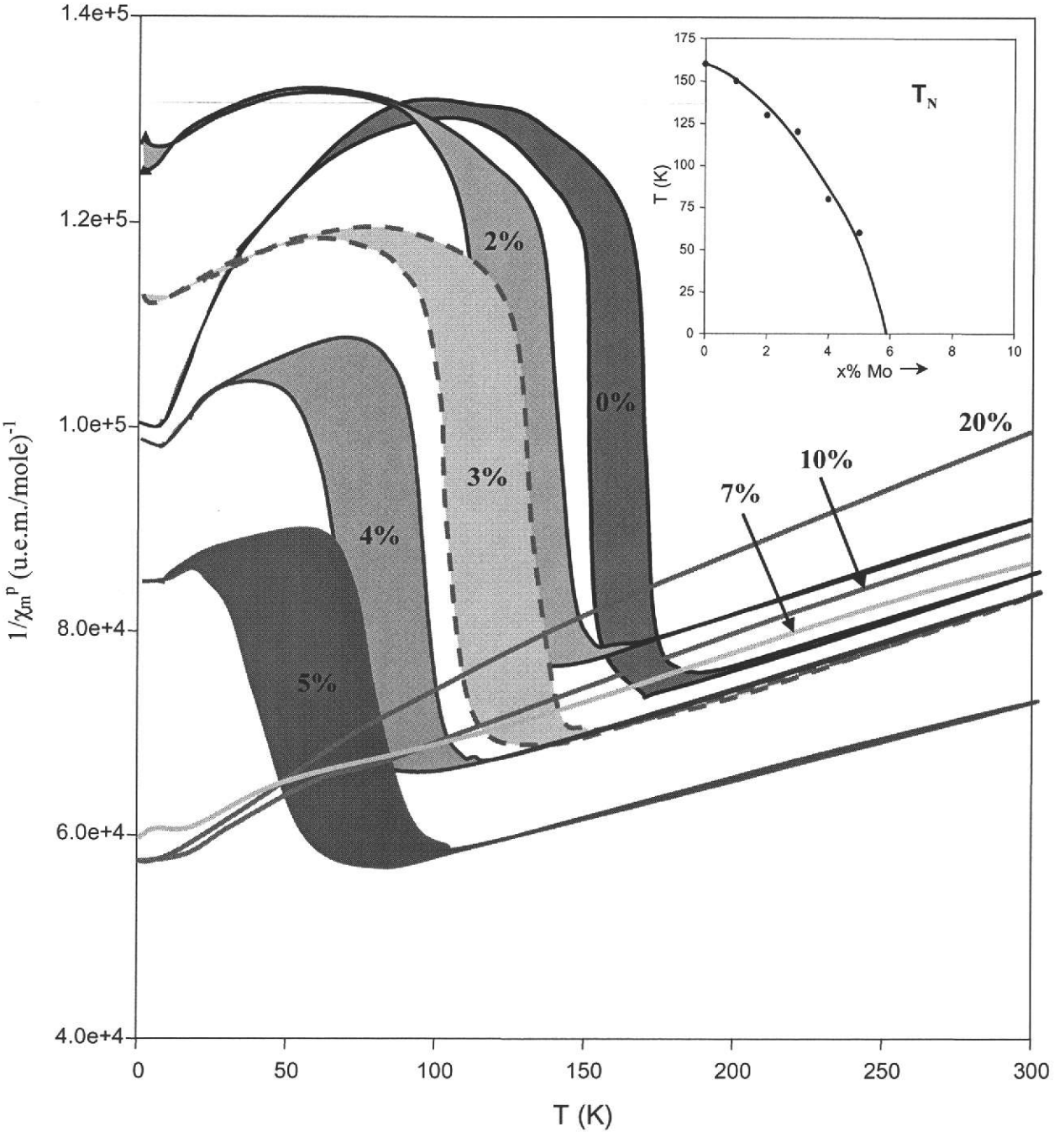


Figure VII.4 : *Variations thermiques de $1/\chi_m^p$ dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0, 2, 3, 4, 5, 10 et 20% . En insert, variations de la température de transition magnétique T_N ($T_N \equiv T_{Néel}$: température d'ordre magnétique de composés antiferromagnétiques, prise au centre de l'hystérésis) en fonction du taux de dopage.*

A température ambiante (figure VII.5) χ_m augmente avec x ($0 < x \leq 0.05$), puis diminue pour des valeurs supérieures du taux de dopage en molybdène.

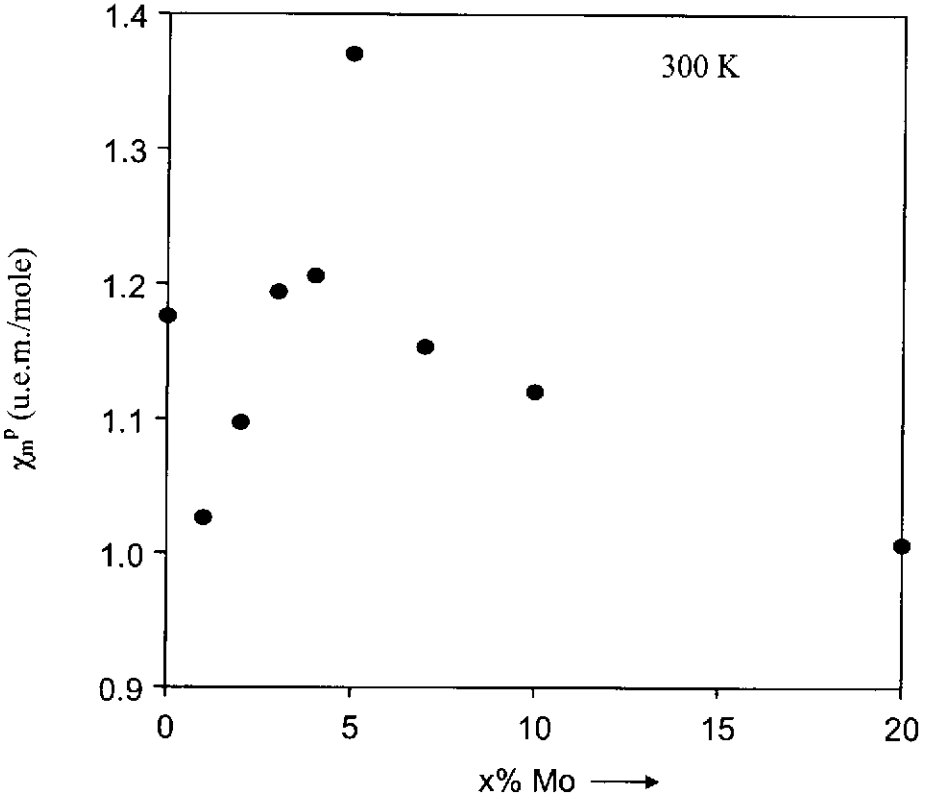


***Figure VII.5** : Evolution de χ_m^P dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x à 300 K.*

Dans un comportement de type Curie-Weiss, identifié par la résonance paramagnétique électronique, la relation qui lie la susceptibilité magnétique molaire χ_m, la constante de Curie molaire C_m et la température de Curie paramagnétique θ_P est $\chi_m = C_m/(T- \theta_P)$. Dans notre cas, la R.P.E. ne sonde que le paramagnétisme des ions V^{4+}. D'après la théorie de Langevin, la constante de Curie molaire vaut = $N\mu^2/3k_B$, où N est le nombre d'Avogadro, k_B la constante de Boltzmann, et μ le moment magnétique atomique. Le moment magnétique molaire vaut $N\mu$, ou, exprimé en magnétons de Bohr μ_B : $M_{eff} = (3k_BC_m/N\mu_B)^{1/2}$. Calculée en système u.e.m. C.G.S., la relation entre le moment effectif en magnétons de Bohr M_{eff} (μ_B) et la constante de Curie molaire devient M_{eff} (μ_B) = $(8C_m(u.e.m.))^{1/2}$. Les constantes de Curie molaire mesurées sont obtenues par régression linéaire des parties les plus rectilignes des courbes de susceptibilité corrigées du diamagnétisme.

Les valeurs de la constante de Curie molaire C_m, déduites de la partie paramagnétique de chaque courbe $1/\chi_m^P = f(T)$, pour laquelle la loi de Curie-Weiss a été observée, sont présentées dans le tableau VII.1 et sur la figure VII.6 en fonction de x.

Les températures de Curie paramagnétiques θ_P, négatives, laissent entendre que tous les composés ont un comportement antiferromagnétique. Néanmoins, les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué et les mesures par R.P.E., que nous étudierons un peu plus loin, font état de l'existence d'un ferromagnétisme faible dans certains composés.

En plus des constantes de Curie molaire et des températures de Curie, le tableau VII.1 donne les moments magnétiques effectifs correspondants par cation en fonction du taux de dopage.

Tableau VII.1 : *Constantes de Curie molaire C_m, moments magnétiques effectifs $M_{eff.}$ et températures de Curie paramagnétiques θ_P déduites des courbes $1/\chi_m^P = f(T)$ dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage.*

x% Mo	C_m exp. (u.e.m.)	$M_{eff.}$ exp. (μ_B)	θ_P (K)
0	1.67	2.58	-655
1	1.58	2.51	-730
2	1.64	2.53	-682
3	1.66	2.58	-605
4	1.69	2.60	-622
5	1.95	2.79	-627
7	1.78	2.67	-688
10	1.49	2.44	-558
20	1.29	2.27	-477

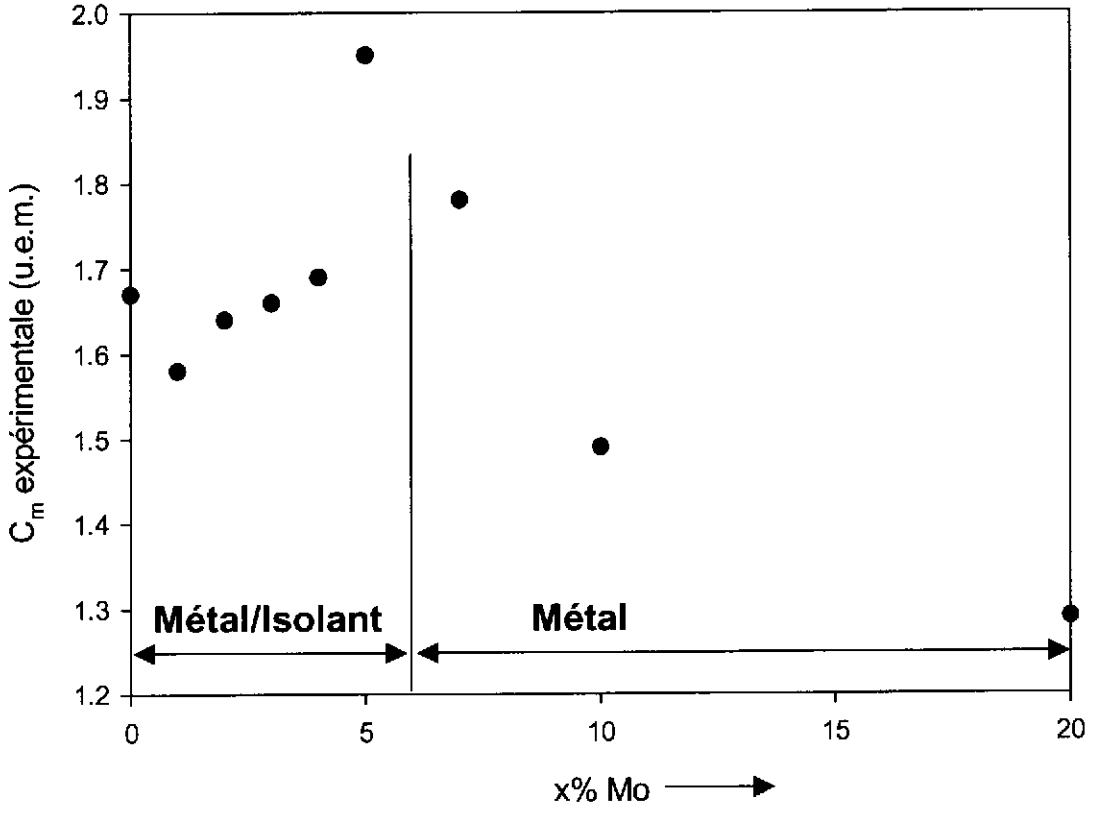


Figure VII.6 : *Variations de C_m expérimentale dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage.*

La constante de Curie, et donc le moment magnétique effectif, ne montrent pas d'évolution monotone en fonction de la teneur en molybdène. Deux domaines peuvent être définis, présentant des évolutions différentes :

- pour les faibles teneur en molybdène, typiquement tous les échantillons qui présentent une TMI à basse température ($0 < x \leq 0.05$), le moment effectif augmente avec le dopage ;
- pour les teneurs élevées en molybdène ($x > 0.05$), c'est-à-dire pour les composés restant métalliques dans tout le domaine thermique, le moment effectif diminue avec le dopage.

Le moment effectif mesuré pour le composé non dopé est 2.58 μ_B, en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature pour V_2O_3 [18, 26] ou pour un cation $3d^2$ [102]. L'augmentation de moment effectif observée pour les faibles dopages est cohérente avec l'introduction de molybdène trivalent ($4d^3$), qui possède un électron célibataire supplémentaire par rapport au vanadium trivalent. A ce titre, la diminution de moment observée pour les forts dopages peut paraître difficilement compréhensible. Elle pourrait correspondre à une diminution du nombre d'électrons célibataires dans le système, due par exemple à une oxydation du vanadium ou du molybdène. Afin d'expliquer la réduction de moment observée dans le composé $x = 0.20$, une teneur en V^{4+} de l'ordre de 70 à 100% (suivant que le molybdène est totalement tétravalent ou trivalent) serait nécessaire, ce qui est très irréaliste. D'autre part nous avons vu précédemment que, d'après les mesures R.P.E., la teneur en V^{4+} est très faible dans toutes les phases, et que, d'après l'étude cristallographique, le molybdène doit être trivalent dans tout le domaine de composition.

Une autre manière d'envisager une réduction de moment serait de considérer l'existence d'un couplage spin-orbite. Suivant que les couches sont plus ou moins qu'à moitié pleines, le couplage spin-orbite peut accroître ou diminuer le moment magnétique effectif (l'amplitude de la variation dépendant des nombres quantiques de spin S et orbital L). Dans le cas d'un élément à couche moins qu'à moitié pleine, le nombre quantique de moment total J vaut L-S et le moment effectif est réduit par le couplage spin-orbite. C'est le cas du molybdène trivalent ($4d^3$), pour lequel nous avons $S = 3/2$, $L = 3$, et donc $J = 3/2$. En l'absence de couplage spin-orbite, le moment effectif vaut $2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{15} \approx 3.87$. Avec un fort couplage spin-orbite [102], le moment effectif devient $g_J\sqrt{J(J+1)}$ avec $g_J = [3J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]/2J(J+1)$. Dans le cas du molybdène trivalent, le calcul donne $g_J = 0.4$ et un moment effectif égal à $0.2\times\sqrt{15} \approx 0.77$. Cette valeur est considérablement réduite par rapport au moment effectif calculé dans la configuration "spin only" (sans couplage spin-orbite). A titre comparatif, la figure VII.7 montre l'évolution du moment effectif mesuré et l'évolution théorique de ce même moment dans l'hypothèse d'un comportement de type "spin only" de Mo^{3+} d'une part, et dans le cas d'un fort couplage spin-orbite de cet ion d'autre part. Tout se passe comme si, au-delà d'un certain taux de dopage correspondant à la stabilisation de la phase métallique dans

tout le domaine thermique, un fort couplage spin-orbite apparaissait au niveau du molybdène trivalent, celui-ci conservant un comportement de type "spin-only" en deçà. Il est à noter que l'effet serait similaire si le couplage spin-orbite apparaissait au niveau du vanadium plutôt qu'à celui du molybdène (pour V^{3+} à configuration $3d^2$, S = 1, L = 3, J = 2, et $g_J\sqrt{J(J+1)} = 2\sqrt{6}/3 \approx 1.63$), ou partiellement sur les deux cations.

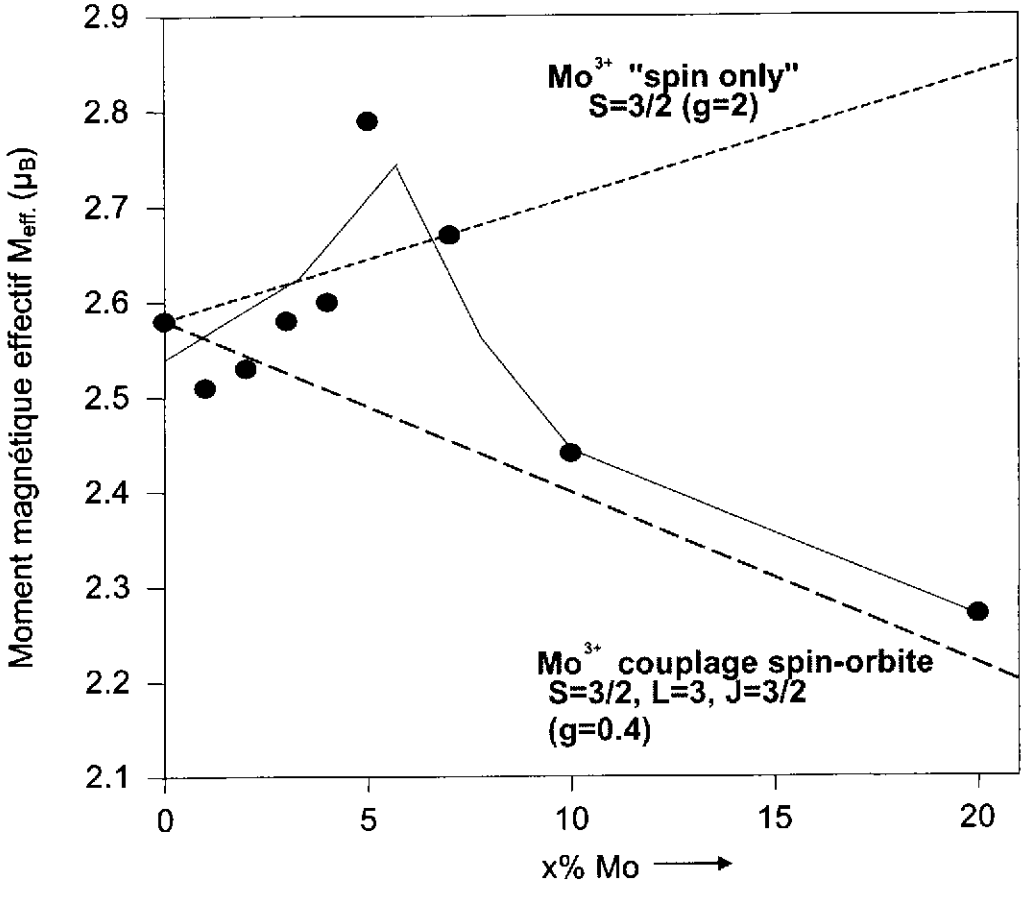


Figure VII.7 : *Variation mesurée du moment effectif dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage (points ; ligne brisée = guide visuel) et variation théorique dans les hypothèses « spin only » (pointillés) et spin-orbite (tirets).*

III. Mise en évidence d'une signature ferromagnétique

III.1. Aimantation sous champ

Les courbes d'aimantation de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de la température et du champ magnétique H sont représentées sur la figure VII.8 pour x = 1, 5, 10 et 20%. L'application du champ magnétique n'influe pas sur la largeur et la position en température du cycle d'hystérésis quand ce dernier existe.

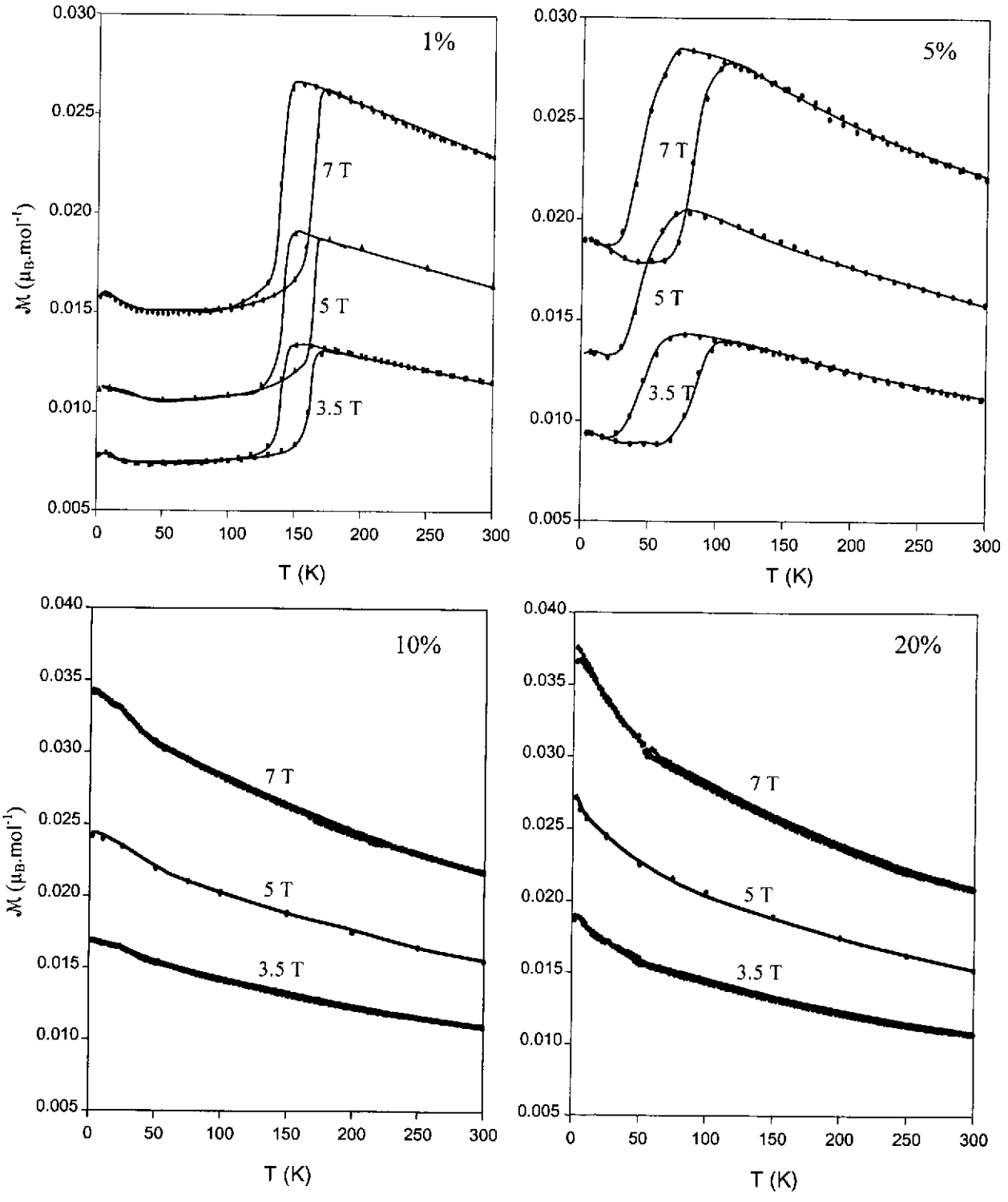


Figure VII.8 : *Variations thermiques de l'aimantation $\mathcal{M}$ pour x = 1, 5, 10 et 20% dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ lorsque le champ magnétique appliqué H est de 3.5, 5 et 7 teslas.*

Lorsque les échantillons sont soumis à un champ magnétique croissant puis décroissant à une température donnée, l'évolution de l'aimantation en fonction du champ jusqu'à 7 teslas paraît linéaire quelle que soit la température (voir, par exemple, les courbes d'aimantation sous champ des échantillons tels que x = 0, 5 et 10% données sur la figure VII.9 à 300 K et celles représentées sur la figure VII.10 pour x = 1 et 10% à la montée en température).

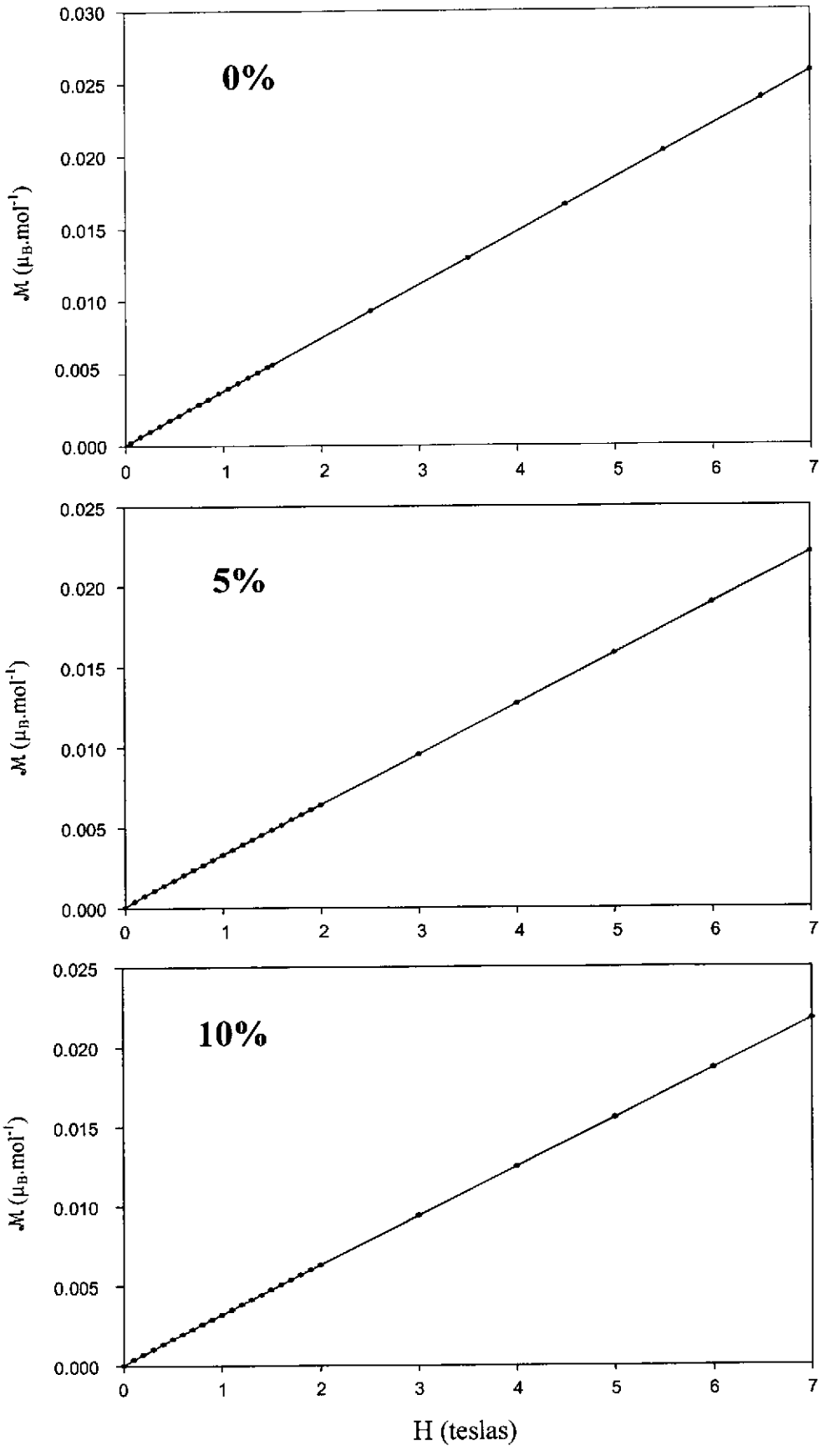


Figure VII.9 : *Variations de l'aimantation $\mathcal{M}$ à température ambiante pour x = 0, 5, 10% dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ lorsque le champ magnétique appliqué H varie de 0 à 7 teslas.*

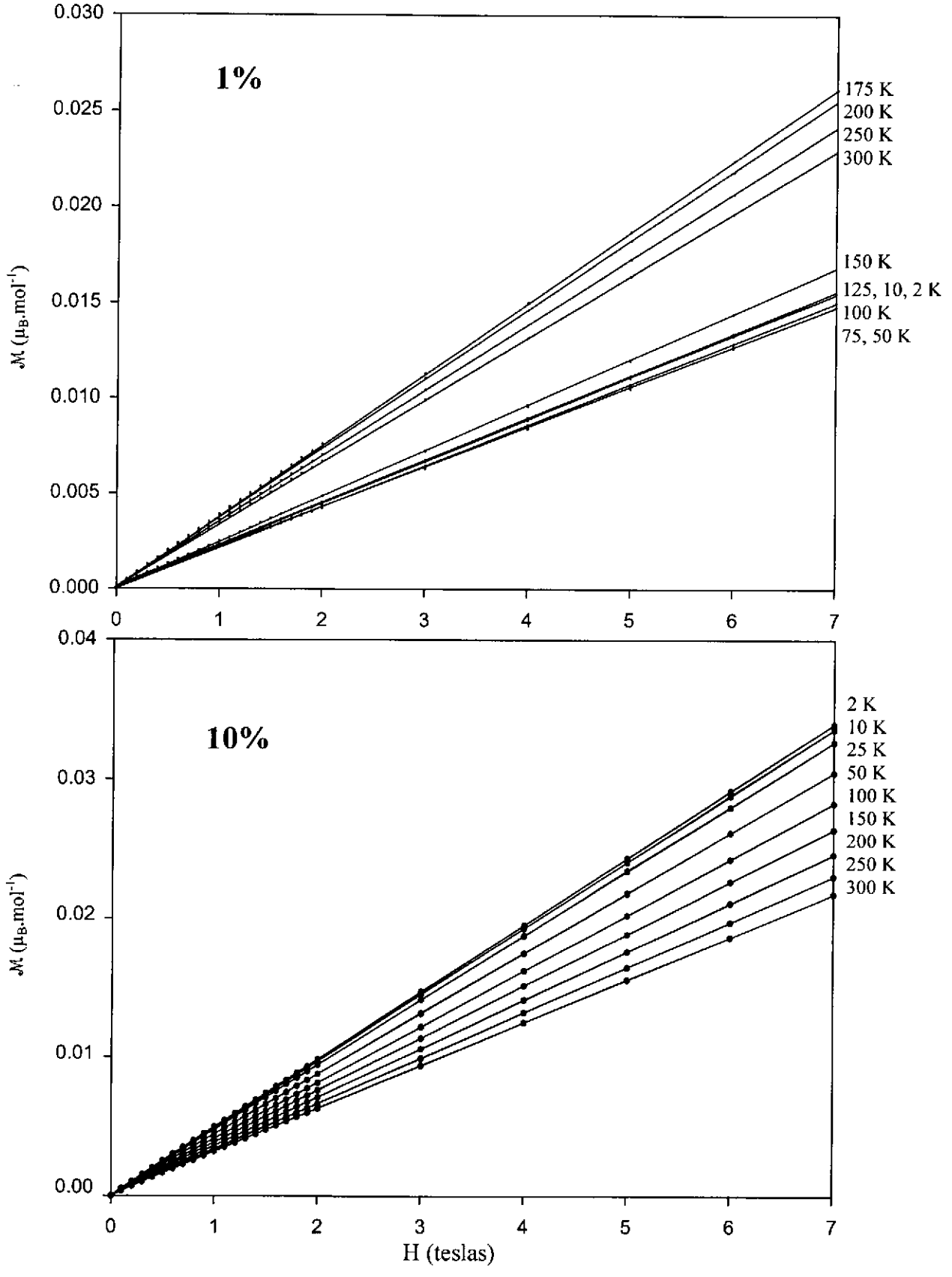


Figure VII.10 : *Variations de l'aimantation $\mathcal{M}$ à la montée en température dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 1 et 10 % lorsque le champ magnétique appliqué H varie de 0 à 7 teslas.*

Cependant, une observation plus fine de l'allure des courbes sous faible champ indique l'existence, à toutes les températures et pour tous les échantillons (en particulier pour x = 0.20), d'une légère courbure suggérant l'existence d'une contribution ferromagnétique (voir figures VII.11 et VII.12).

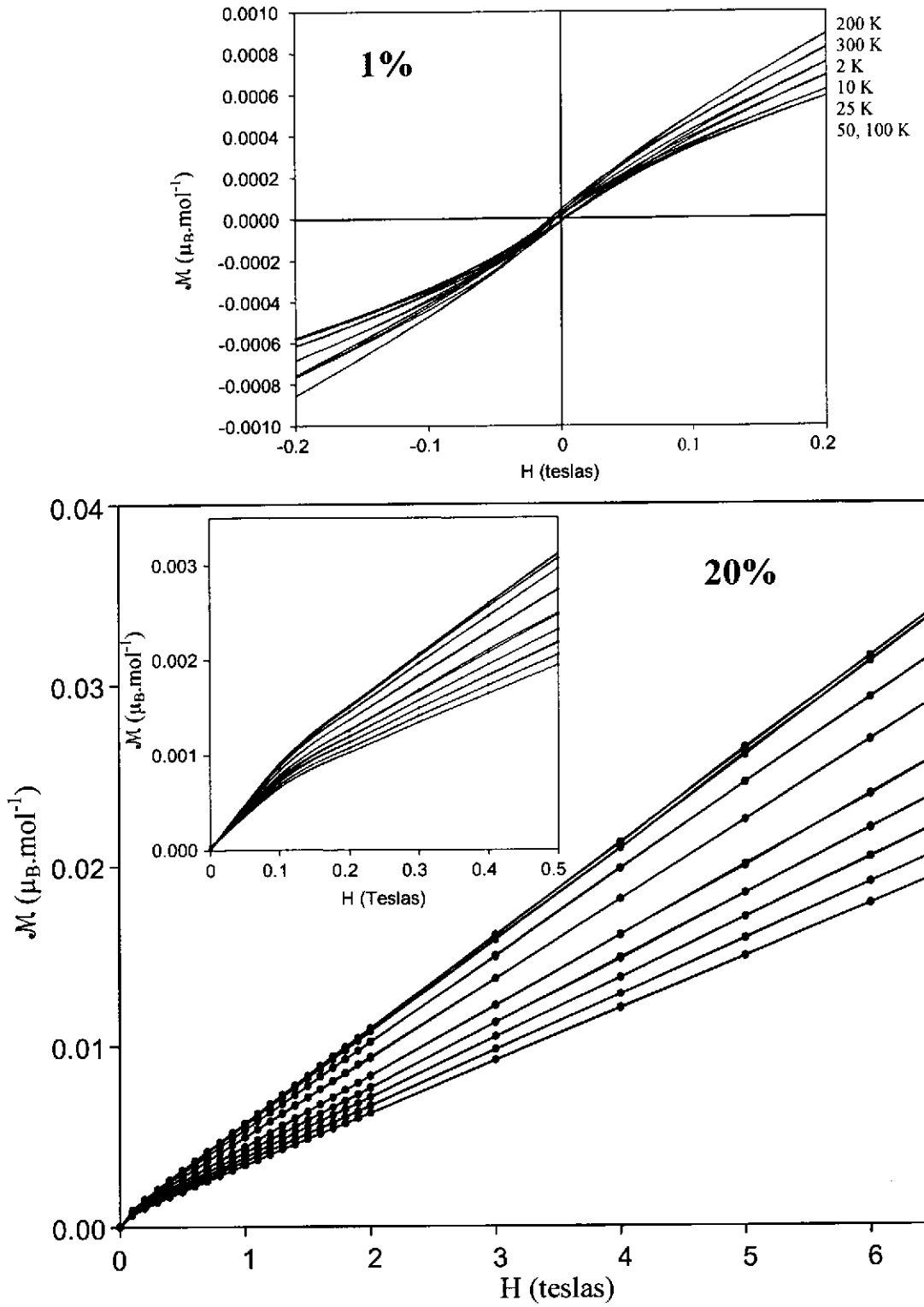


Figure VII.11 : *Courbes d'aimantation de $(V_{0.99}Mo_{0.01})_{2-\delta}O_3$ (haut) et $(V_{0.80}Mo_{0.20})_{2-\delta}O_3$ (bas) en fonction du champ magnétique appliqué H à différentes températures.*

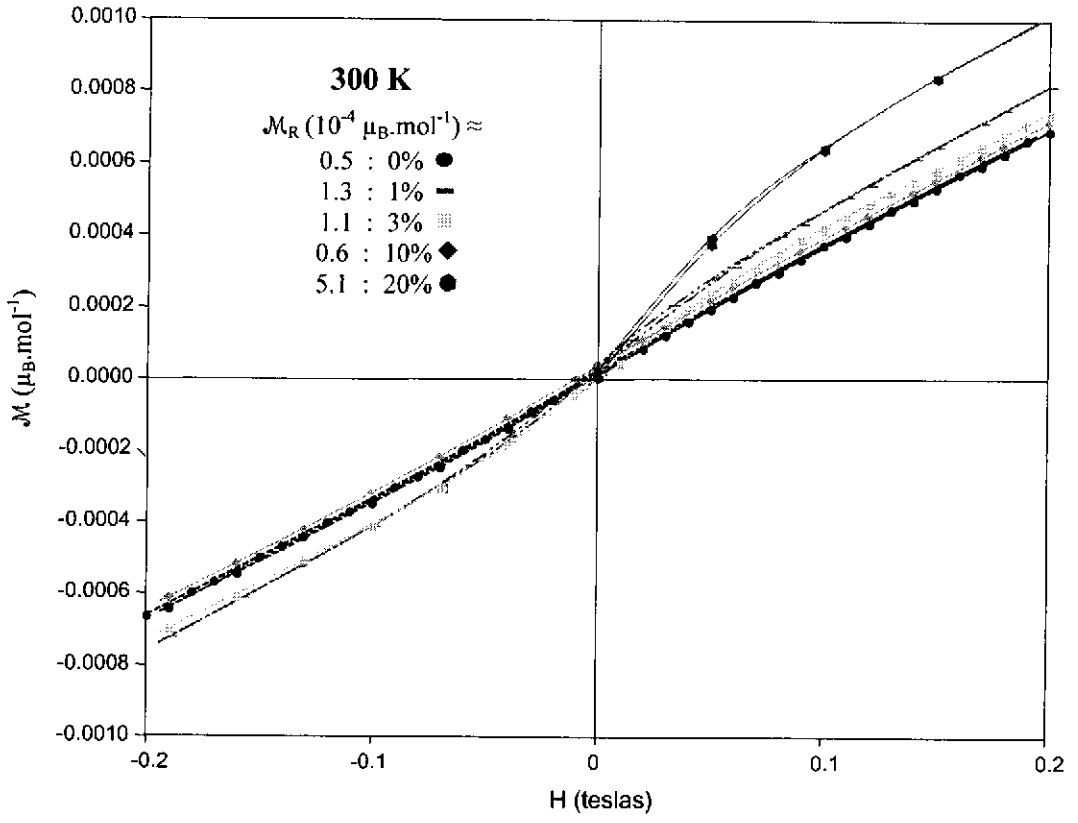


Figure VII.12 : *Courbes d'aimantation de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à la température ambiante pour x = 0, 0.01, 0.03, 0.10 et 0.20. $\mathcal{M}_R$ correspond à l'aimantation rémanente déterminée par extrapolation des courbes à l'origine.*

Extrapolée sous champ nul, l'aimantation rémanente $\mathcal{M}_R$ correspondant à cette contribution est très faible. A température ambiante, elle oscille entre 5×10^{-5} et 5.1×10^{-4} μ_B/mole suivant l'échantillon. C'est à la température ambiante que $\mathcal{M}_R$ est la plus importante dans les échantillons qui présentent une TMI, et à 2 K dans les échantillons pour lesquels x >0.05. Cependant, aucune tendance claire de l'évolution de cette contribution ferromagnétique en fonction du taux de dopage n'a pu être dégagée, celle-ci oscillant en fonction de x (valeur maximale 5.1×10^{-4} μ_B/mole pour x = 20% à 300 K).

Ce point nous rend circonspects quant à l'origine de cette très faible signature ferromagnétique, celle-ci pouvant être intrinsèque au dopage, mais aussi provenir de la très faible oxydation repérée dans nos échantillons, ou d'une éventuelle impureté ou phase secondaire en faible quantité (puisque indétectée par diffraction de poudre).

Le fait que ce soit l'échantillon dopé à 20% qui présente l'effet de courbure de l'aimantation à bas champ le plus important (dont nous savons déjà qu'il est le plus oxydé (voir chapitre 3)), conduit à penser que le ferromagnétisme est corrélé avec la faible oxydation des échantillons. Cette hypothèse, qui a été confirmée par des mesures d'aimantation réalisées sur des échantillons dopés à 10 et 20%, avant et après traitement sous hydrogène dilué à 1000°C, est également valable dans le cas de $V_{2-\delta}O_3$ (voir figure VII.13). En effet, les échantillons réduits sous hydrogène dilué, montrent une courbe d'aimantation en fonction du champ magnétique parfaitement linéaire.

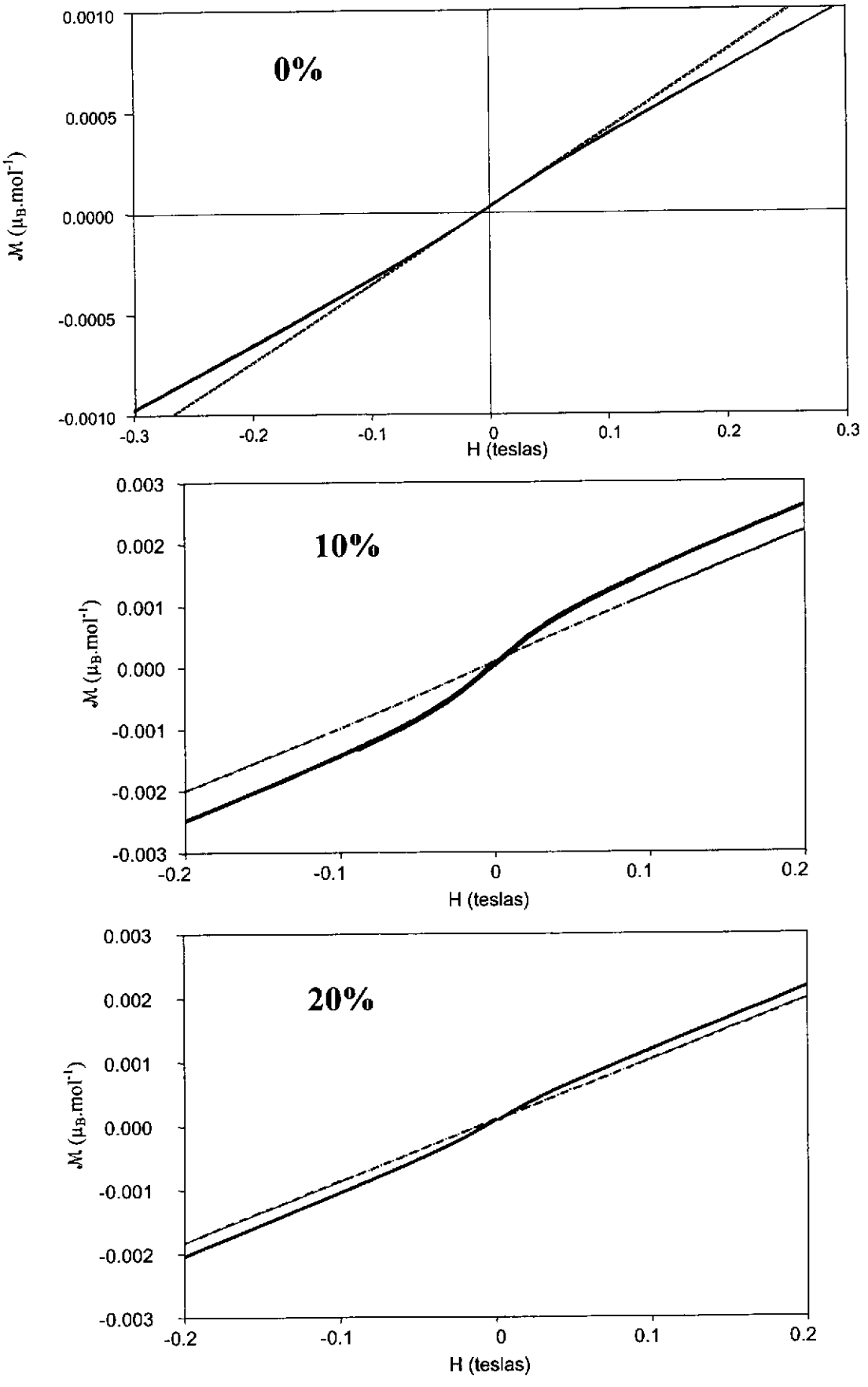


Figure VII.13 : *Courbes d'aimantation de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x = 0, 10 et 20% à 300 K, avant réduction sous hydrogène dilué à 1000°C (gras) et après réduction (tirets).*

L'évolution thermique de l'aimantation d'un échantillon de $V_{2-\delta}O_3$, oxydé, se décale légèrement mais de façon parallèle à la courbe d'aimantation du même échantillon réduit. Malgré ce décalage, il apparaît que la constante de Curie molaire ne varie pratiquement pas avec le temps, car C_m vaut 1.69 u.e.m. (θ_P = - 624 K) dans l'échantillon conservé en boite à gants, au lieu de C_m = 1.67 u.e.m. (θ_P = - 643 K) à la sortie du four.

III.2. Ferromagnétisme par R.P.E.

Outre les études précédentes impliquant la présence d'ions V^{4+}, la résonance paramagnétique électronique a également permis de mettre en évidence l'existence de domaines ferromagnétiques dans certains matériaux (voir figure VII.14).

Dans les matériaux dopés, laissés à l'air, le spectre R.P.E. comporte deux contributions : une large raie bas champ et une raie centrale (<g>~1.95) de faible largeur. Si cette raie centrale résulte d'un effet d'oxydation, l'existence d'un hystérésis sur la raie bas champ est la signature de composantes ferromagnétiques dans ces matériaux. Des résultats similaires ont déjà été reportés dans les matériaux à stœchiométrie variable en oxygène $La_2NiO_{4+\delta}$ [103]. Dans ce cas, les domaines ferromagnétiques ont été principalement attribués à l'existence de distorsions orthorhombiques autour des sites du nickel induites par des variations de la teneur en oxygène.

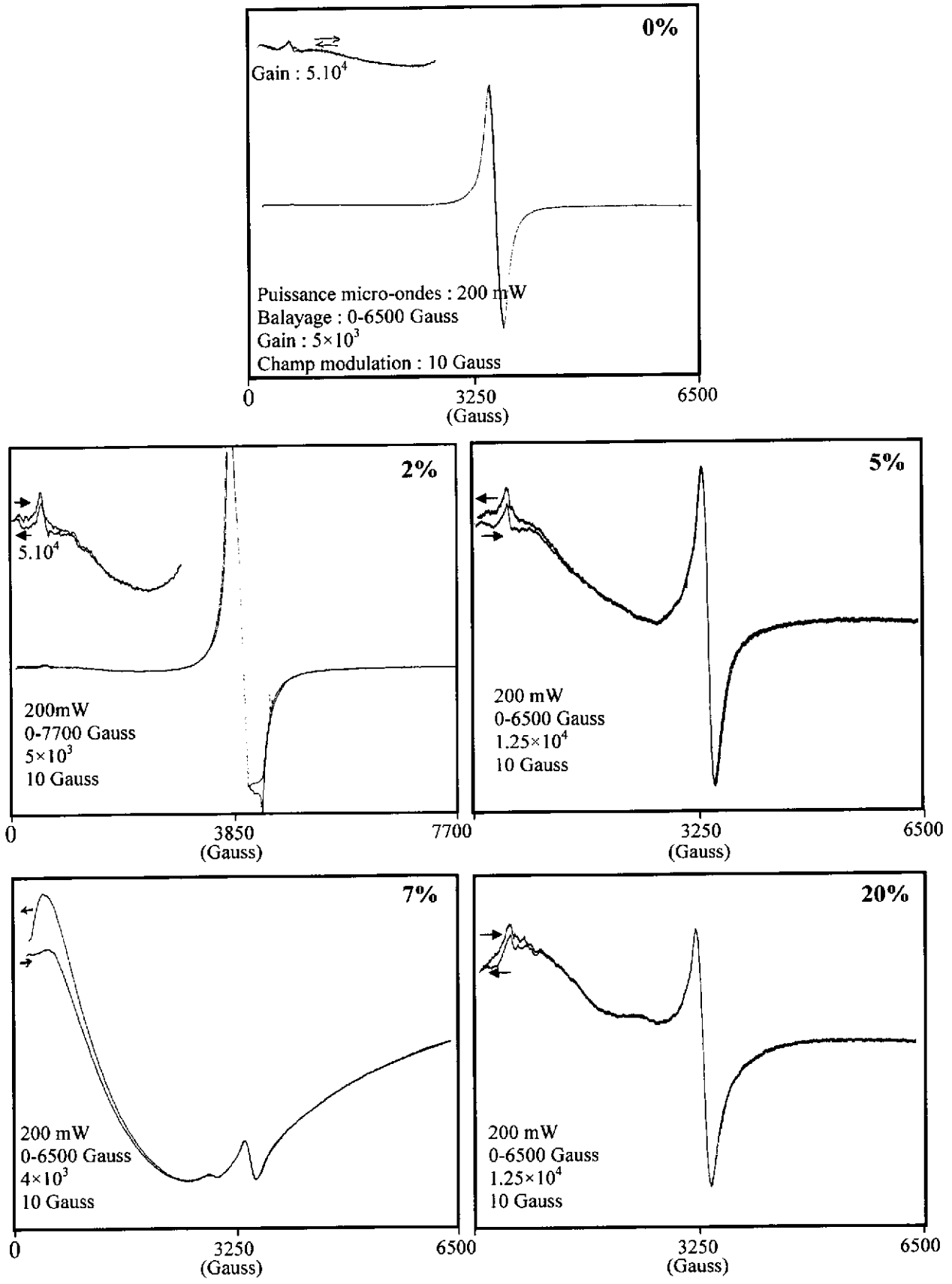
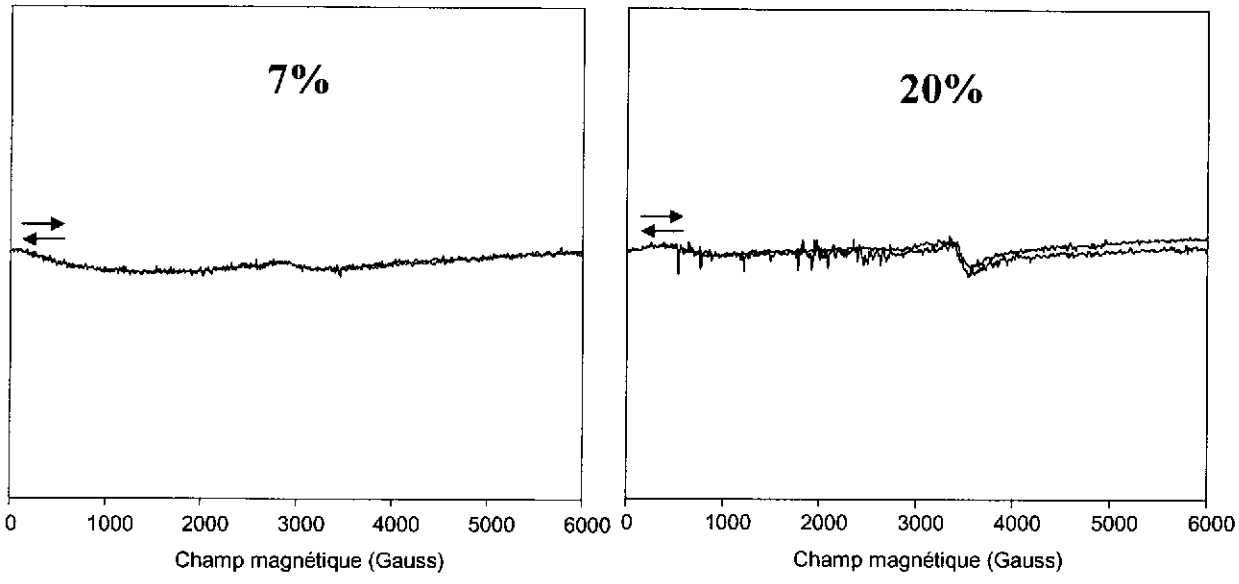


Figure VII.14 : *Mesures par R.P.E. d'échantillons oxydés de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ à 300 K. La fermeture des cycles est généralement atteinte autour de 1000 Gauss (autour de 2000 Gauss pour x = 0.07).*

Les mesures d'aimantation montrent clairement que l'apparition de cette très faible composante ferromagnétique est intimement liée à la légère oxydation des matériaux. Ce point a été confirmé par les mesures R.P.E. qui ont montré que les échantillons oxydés ne présentent plus de signature ferromagnétique (et quasiment plus d'ions V^{4+}) après réduction sous hydrogène dilué à 1000°C (voir figure VII.15 pour les dopages à 7 et 20%). Aucune corrélation entre le taux de dopage et l'ampleur de l'anomalie à bas champ magnétique n'ayant été démontrée, il semblerait donc que la composante ferromagnétique soit essentiellement liée à l'oxydation des échantillons.



Puissance micro-ondes : 200 mW
Balayage : 0-6000 Gauss
Gain : 1.25×10^5
Champ modulation : 10 Gauss

Figure VII.15 : *Mesures par R.P.E. d'échantillons de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour lesquels x = 0.07 et 0.20, à 300 K, après réduction sous hydrogène dilué à 1000°C. A noter pour x= 0.20, la présence, relativement faible, d'ions V^{4+} encore présents après une montée rapide (10°C/min) à 1000°C sous hydrogène dilué (de 0.02% V^{4+}/C).*

Un contrôle minutieux de l'oxydation des matériaux serait indispensable pour une meilleure caractérisation et compréhension de l'origine du phénomène.

IV. Structure magnétique

IV.1. Evolution en fonction de la température

Les diagrammes de diffraction neutronique, utilisés pour l'étude de l'évolution de la structure magnétique de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de la température et du taux de dopage, pour les échantillons qui présentent une TMI, ont été enregistrés sur D1B ou G4.1.

La figure VII.16 montre les thermodiffractogrammes de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ enregistrés sur D1B de 300 à 10 K. Les réflexions magnétiques les plus importantes, présentes dans la phase I, sont repérées par un astérisque.

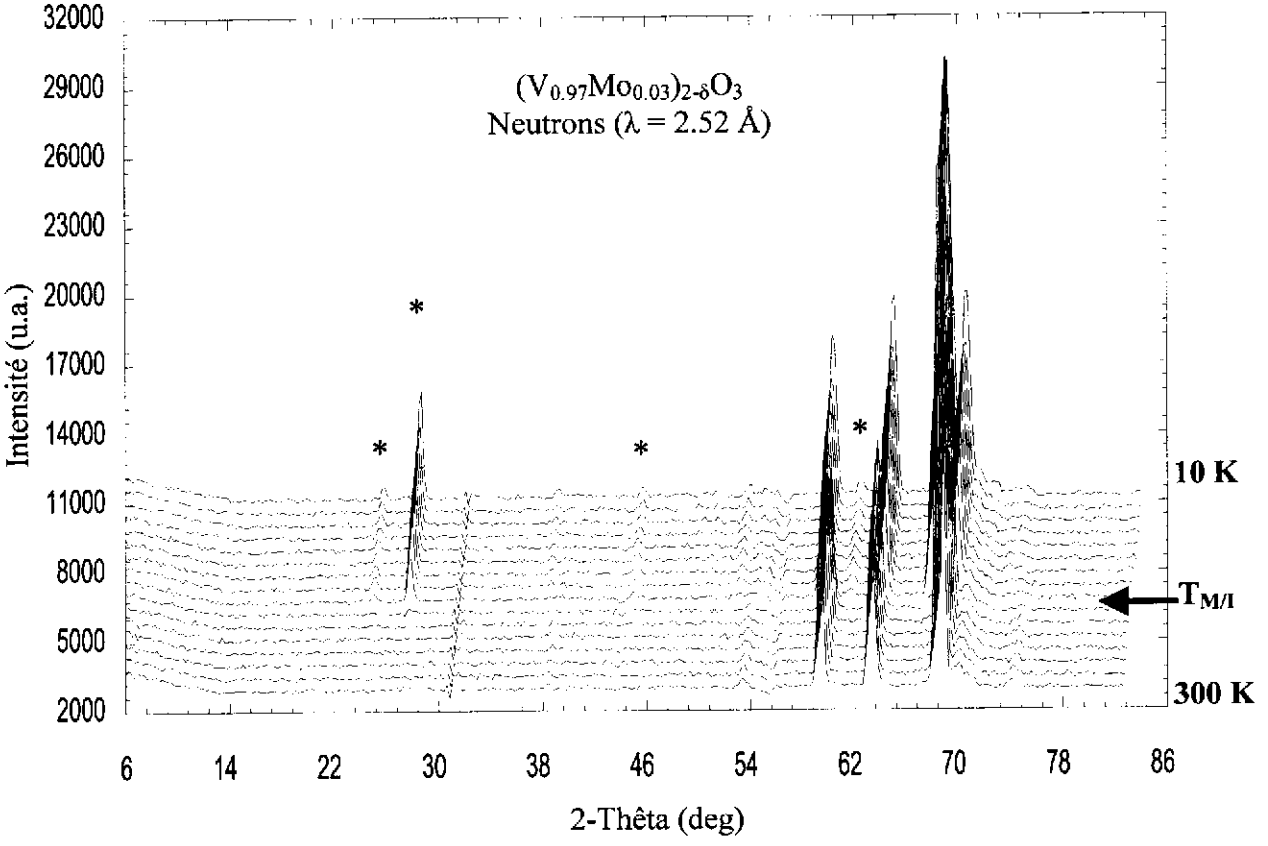


Figure VII.16 : *Evolution des diagrammes de diffraction neutronique de $(V_{0.97}Mo_{0.03})_{2-\delta}O_3$ en fonction de la température (les principaux pics magnétiques sont repérés par des astérisques) (enregistrements surD1B).*

Comme nous l'avions précisé dans le chapitre 2, le choix de la longueur d'onde de 2.520 Å sur D1B (2.427 Å sur G4.1), pour les enregistrements aux neutrons de « courte durée », s'est justifié par le désir de collecterdes intensités aussi élevées que possible, notamment au niveau des réflexions magnétiques, en un temps suffisamment court pour pouvoir traiter un maximum d'échantillons sur une large gamme thermique. A titre d'exemple, le diagramme de diffraction neutronique de $(V_{0.96}Mo_{0.04})_{2-\delta}O_3$ affiné à partir de l'enregistrement obtenu à 10 K sur G4.1 est représenté sur la figure VII.17.

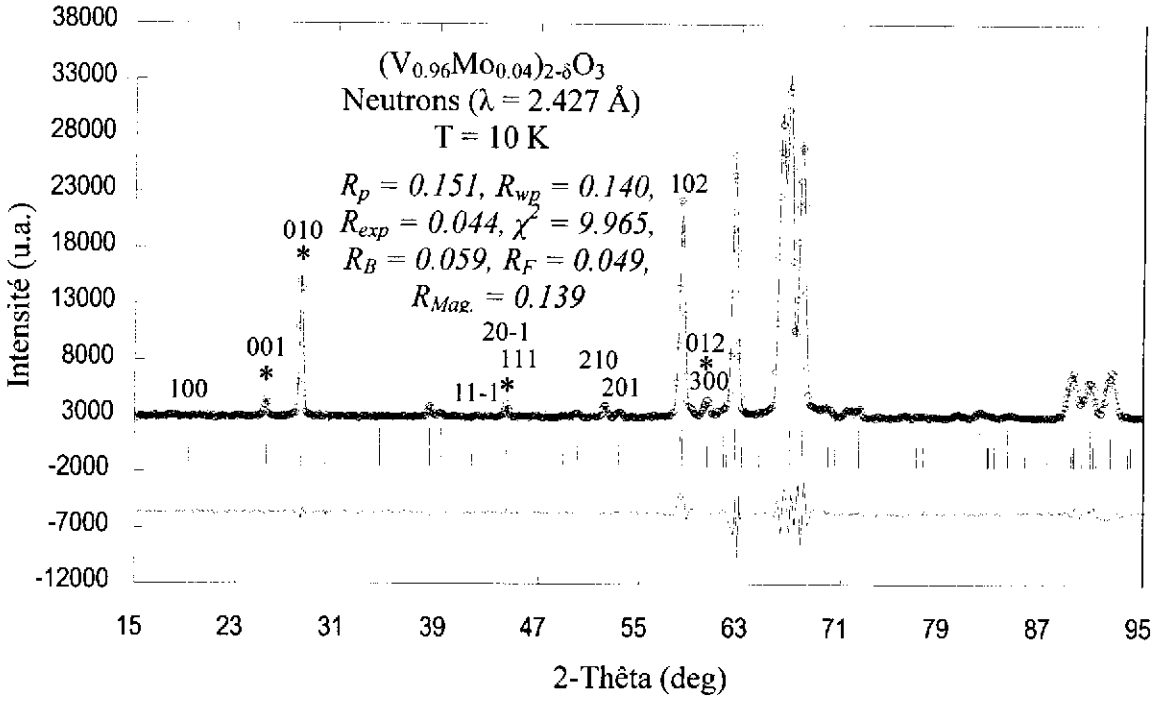


Figure VII.17 : *Diagrammes de diffraction neutronique observé (points), calculé (ligne) et différence (observé-calculé) de $(V_{0.96}Mo_{0.04})_{2-\delta}O_3$ à 10 K (enregistrement sur G4.1). Pour plus de clarté, les indices des réflexions magnétiques au-delà de 64° en 2θ ont été omis (les principaux pics magnétiques sont repérés par des astérisques).*

Les réflexions supplémentaires, liées à la contribution magnétique, peuvent être indexées dans la maille monoclinique mais la condition de réseau I est supprimée (les conditions d'existence des réflexions sont h+k+l = 2n+1). La détermination de la structure magnétique de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ dans la forme monoclinique a été réalisée en utilisant la méthode de Bertaut [104] et la notation d'Opechowski *et al.* [105], à partir de la structure magnétique de V_2O_3 non dopé référencée dans la littérature [106]. Les coordonnées des cations magnétiques sont données dans le tableau VII.2.

Tableau VII.2 : *Coordonnées des cations magnétiques dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.*

	x	y	z
C(1)	x	y	z
C(2)	½-x	y	-z
C(3)	-x	-y	-z
C(4)	½+x	-y	z
C(5)	½+x	½+y	½+z
C(6)	-x	½+y	½-z
C(7)	½-x	½-y	½-z
C(8)	x	½-y	½+z

Les huit vecteurs de base du système magnétique sont donnés dans le tableau VII.3 et les représentations irréductibles dans le tableau VII.4.

Tableau VII.3 : *Vecteurs de base du système magnétique.*

	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
F	+	+	+	+	+	+	+	+
G	+	-	+	-	+	-	+	-
C	+	+	-	-	+	+	-	-
A	+	-	-	+	+	-	-	+
P	+	+	+	+	-	-	-	-
Q	+	-	+	-	-	+	-	+
R	+	+	-	-	-	-	+	+
L	+	-	-	+	-	+	+	-

Tableau VII.4 : *Représentations irréductibles (R.I.) des moments portés par les cations dans le groupe I2/a.*

Modes	**x y z**
Γ_1 (+ + +)	$G_x F_y G_z$
Γ_2 (+ - +)	$Q_x P_y Q_z$
Γ_3 (- + +)	$A_x C_y Az$
Γ_4 (- - +)	$L_x R_y L_z$
Γ_5 (+ + -)	$F_x G_y F_z$
Γ_6 (+ - -)	$P_x Q_y P_z$
Γ_7 (- + -)	$C_x A_y C_z$
Γ_8 (- - -)	$R_x L_y R_z$

La structure magnétique de V_2O_3 correspond à la représentation $P_xQ_yP_z$, c'est à dire au groupe d'espace magnétique I_P2'/a'. Les composantes des moments selon les axes cristallographiques sont données au tableau VII.5.

Tableau VII.5 : *Composantes des moments magnétiques dans la phase I de* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

	S_x	S_y	S_z
C(1)	u	v	w
C(2)	u	-v	w
C(3)	u	v	w
C(4)	u	-v	w
C(5)	-u	-v	-w
C(6)	-u	v	-w
C(7)	-u	-v	-w
C(8)	-u	v	-w

Les figures VII.18, VII.19 et VII.20 montrent l'orientation des moments magnétiques en projection dans les plans Π_h, Π_1 et Π_2 respectivement. Les composantes des moments en dehors du plan de projection sont représentées par des signes + (vers l'avant) ou – (vers l'arrière).

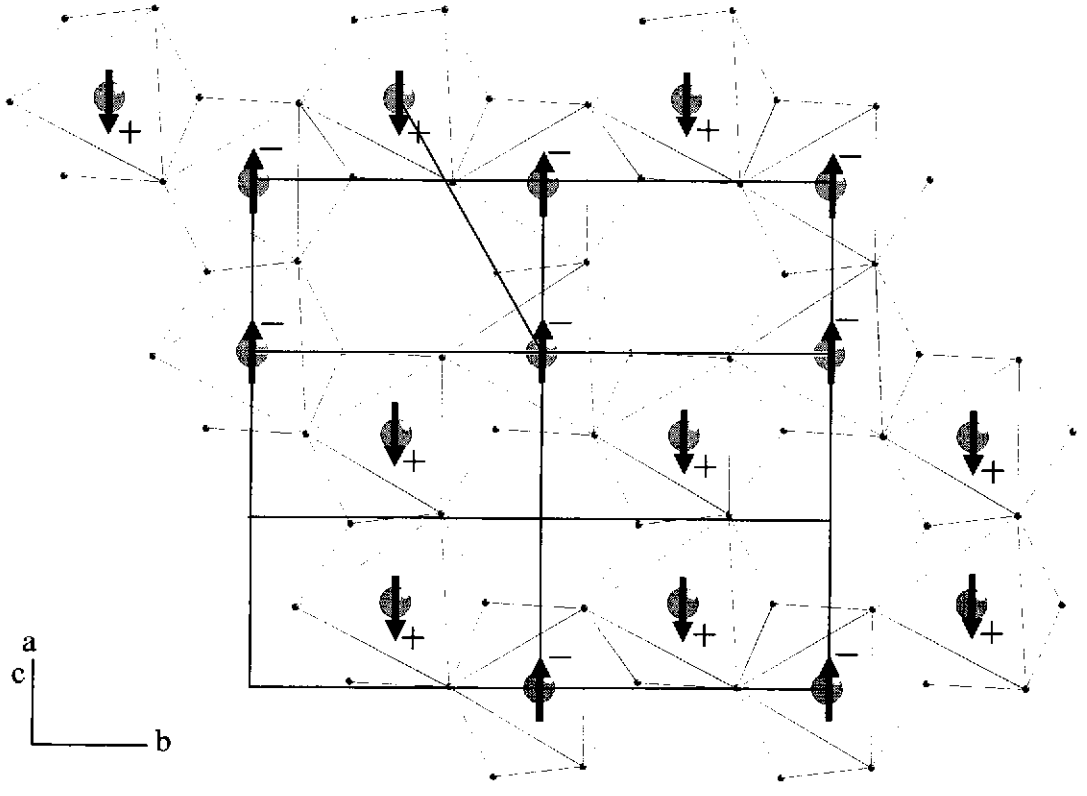


Figure VII.18 : *Orientation des moments magnétiques dans le plan* Π_h *de la phase I de* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

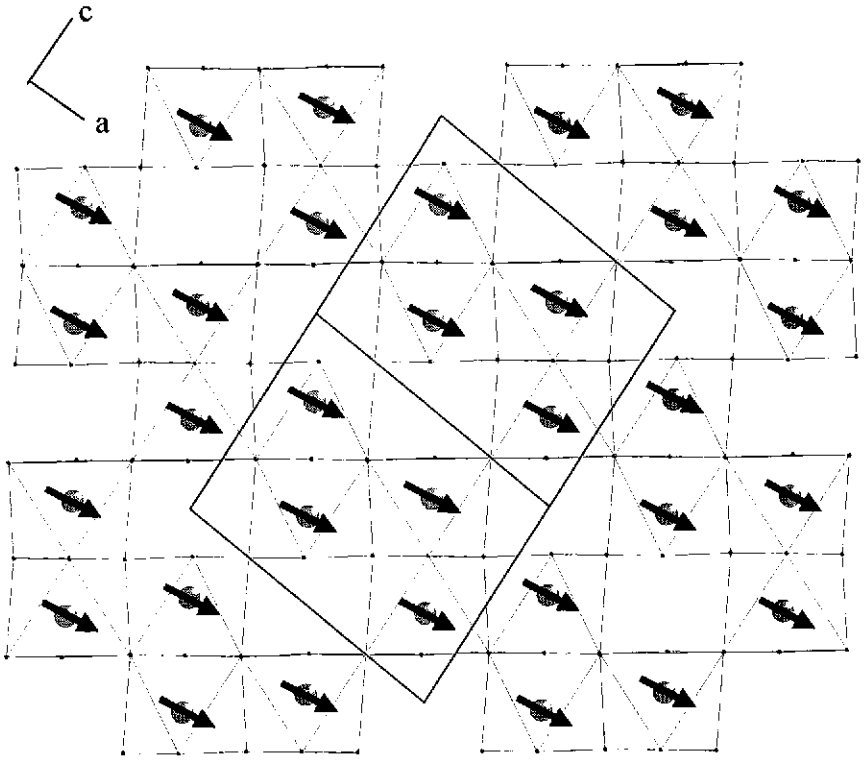


Figure VII.19 : *Orientation des moments magnétiques dans le plan Π_1 de la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.*

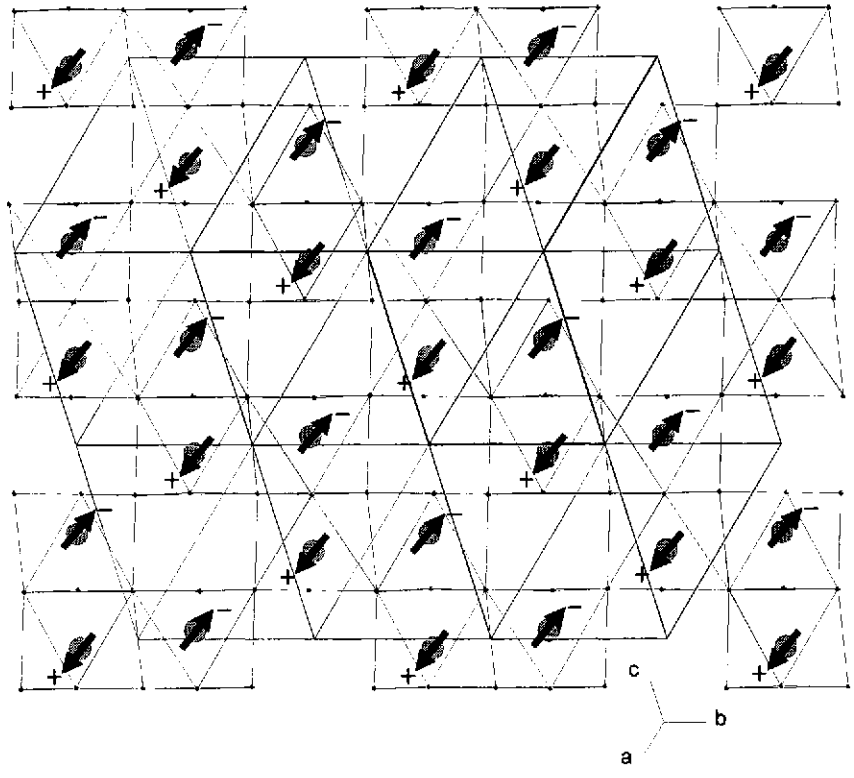


Figure VII.20 : *Orientation des moments magnétiques dans le plan Π_2 de la phase I de $V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.*

Les valeurs relatives des moments magnétiques, à une température donnée, ne laissent pas apparaître ici de différences importantes entre les divers taux de dopage. Le moment magnétique total est en moyenne de 1.16 ± 0.04 μ_B, pour $0 \leq x \leq 0.05$ dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, à 10 K. Le traitement des diffractogrammes neutroniques en fonction de la température et du taux de dopage montre que le moment magnétique total diminue légèrement entre 10 K et $T_{M/I}$; l'amplitude est de l'ordre de 0.10 ± 0.04 μ_B, et ce quelque soit x (voir figure VII.21).

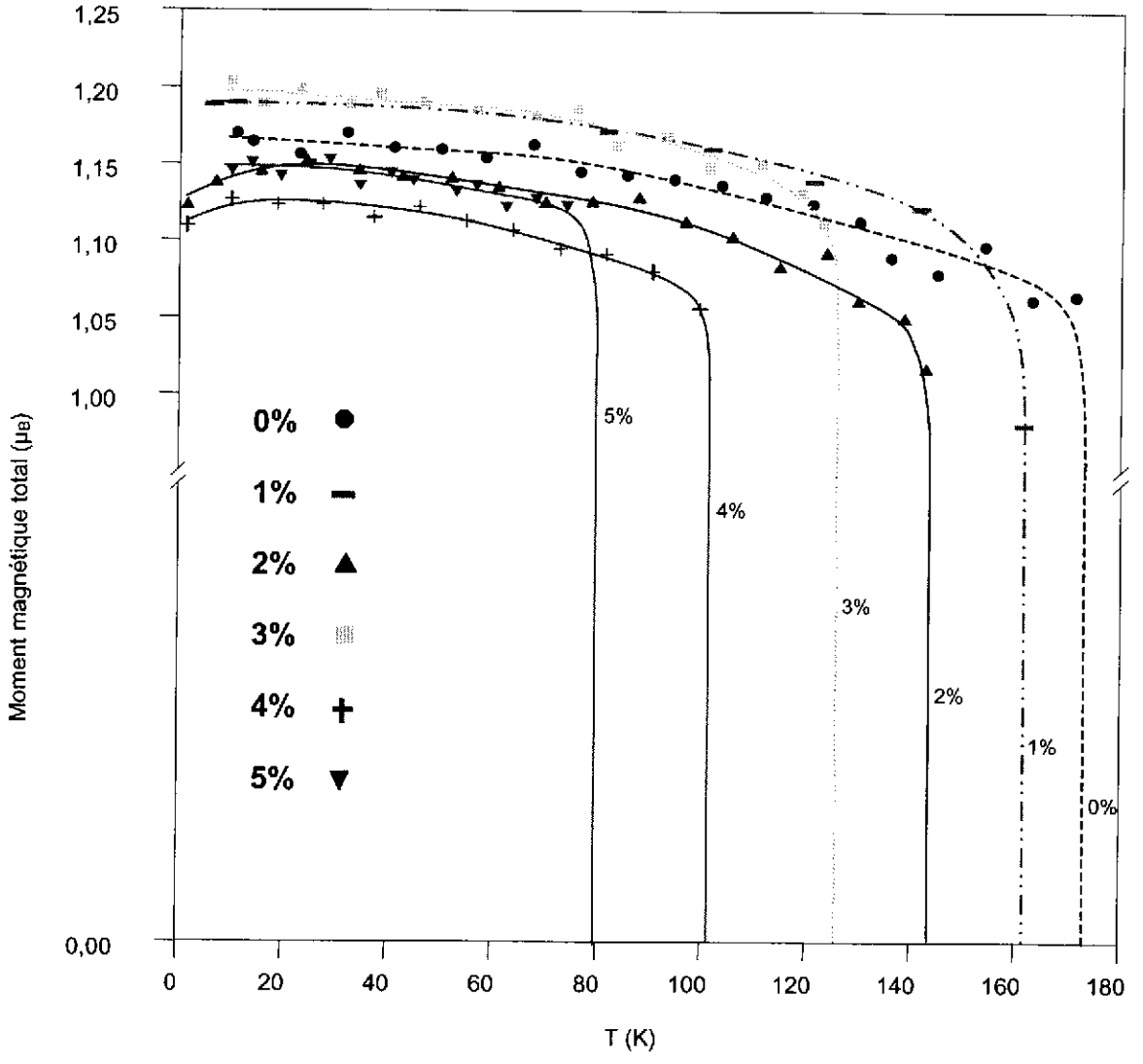


Figure VII.21 : *Variations thermiques du moment magnétique total, pour $0 \leq x \leq 0.05$ dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.*

L'analyse de chacune des composantes du moment magnétique, selon les axes cristallographiques, montre que la composante M_a décroît lorsque la température augmente, M_b est toujours nulle et M_c reste pratiquement constante avec peut-être une légère tendance à diminuer à l'approche de la TMI. Dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, les variations thermiques de M_a pour chaque taux de dopage étudié sont celles représentées sur la

figure VII.22 ; celles de M_c sont illustrées sur la figure VII.23 pour x = 0, 2, 3 et 4%. Les lignes représentées résultent d'un affinement polynomial d'ordre 2 (excepté la courbe de M_a en fonction de la température pour x = 1%, tracée manuellement).

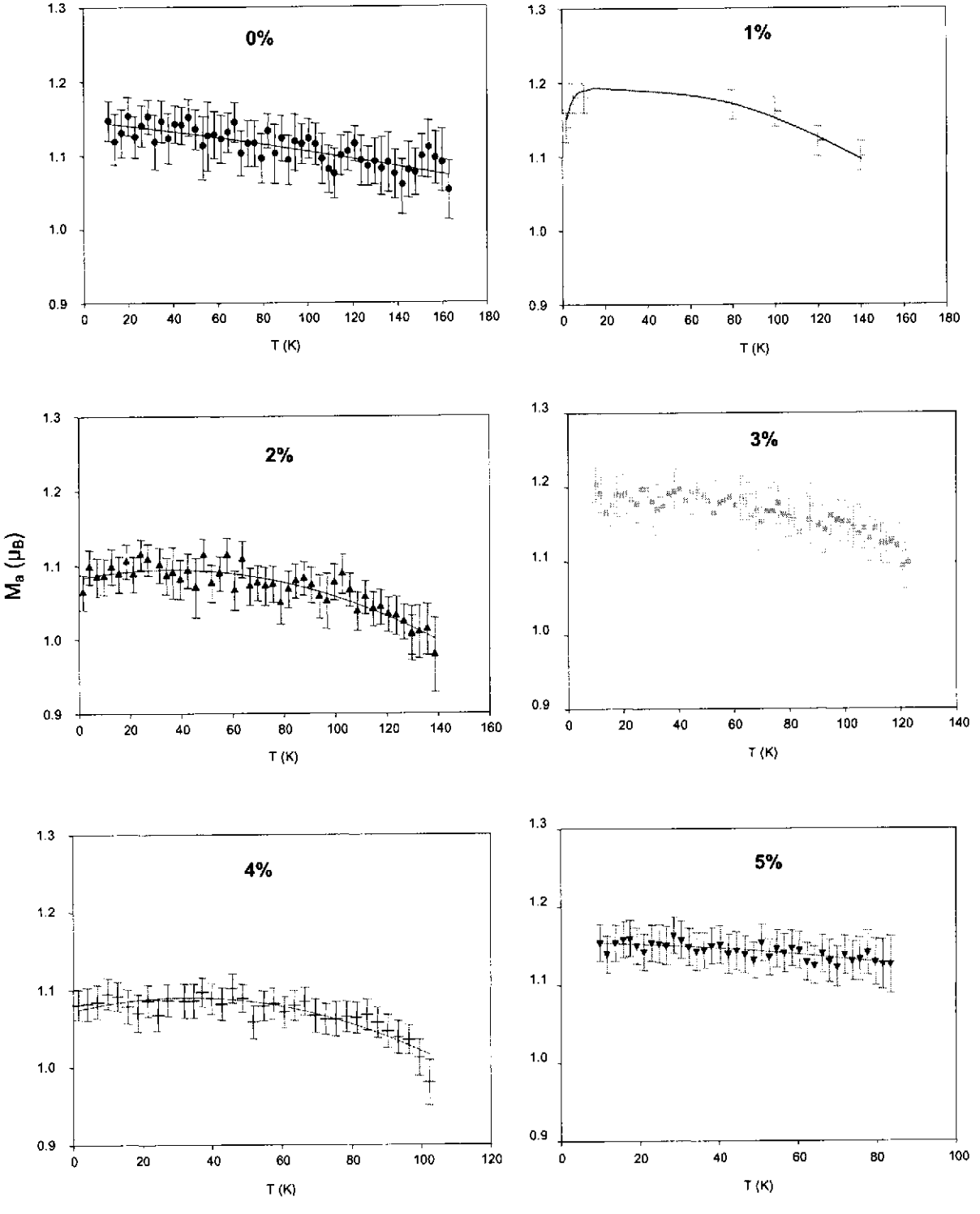


Figure VII.22 : *Variations thermiques de la composante M_a du moment magnétique pour $0 \leq x \leq 0.05$ dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.*

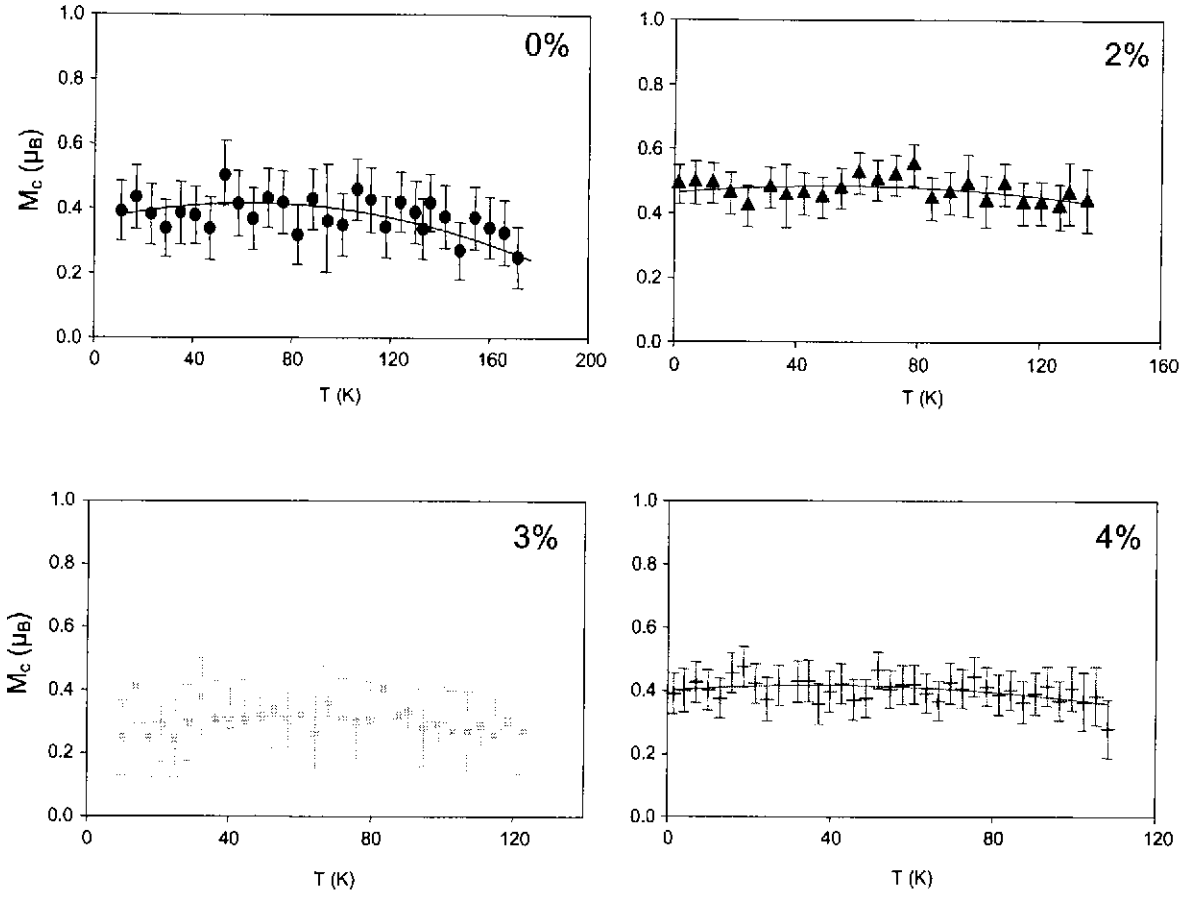


Figure VII.23 : *Variations thermiques de la composante M_c du moment magnétique dans $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ pour x= 0, 0.02, 0.03 et 0.04.*

Les orientations des moments déduites de chaque affinement polynomial entre 10 K et $T_{M/I}$, pour chacun de nos échantillons étudié sur D1B, ne montrent pas de variation d'angle significative avec les axes cristallographiques (< 4° quelque soit x et de façon aléatoire dans l'ordre du dopage), compte tenu de la précision des mesures.

Pour des compositions de 10 et 20% en molybdène, la forme rhomboédrique est paramagnétique sur toute la gamme de température étudiée. Contrairement aux dopages au titane et aux composés non-stoechiométriques pour lesquels il n'y a pas de TMI mais l'apparition de la phase M'' (phase antiferromagnétique à onde de densité de spin), aucune mise en ordre magnétique n'existe dans ces matériaux, y compris en-dessous de 10 K. Les diffractogrammes neutroniques des composés dopés à 10 et 20% ne présentent, à basse température, aucune réflexion supplémentaire à celles de la phase M, ni aucune augmentation notable de l'intensité des réflexions nucléaires (voir figure VII.24 avec les différences entre les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur D1B pour x = 0.10 à différentes températures, et pour $(V_{0.80}Mo_{0.20})_{2-\delta}O_3$ à 1.5 K (figure VII.25)).

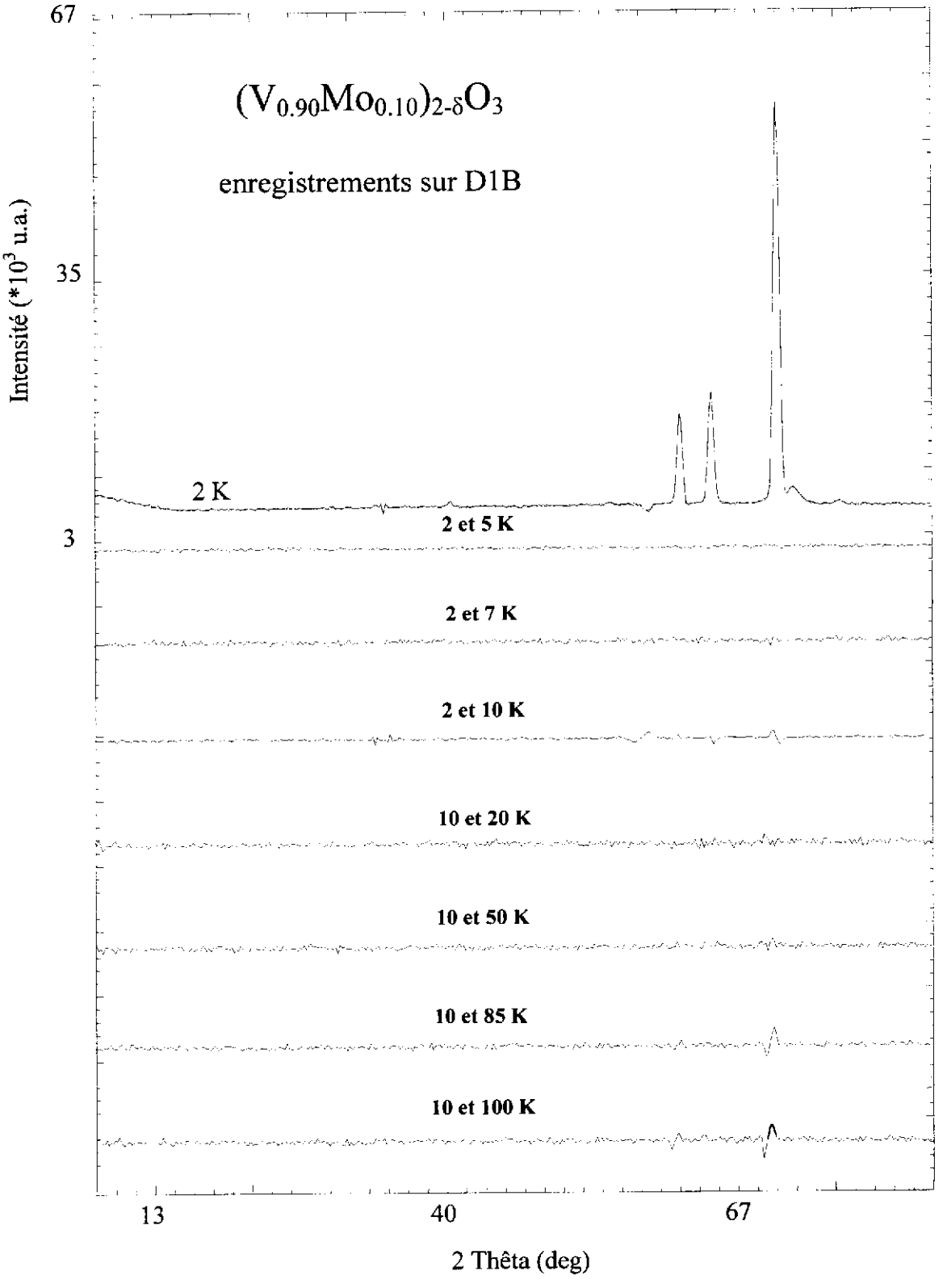


Figure VII.24 : *Diagrammes différence de diffraction neutronique de $(V_{0.90}Mo_{0.10})_{2-\delta}O_3$ enregistrés sur D1B entre 2 et 100 K. Le diagramme enregistré à 2 K est représenté en haut de la figure.*

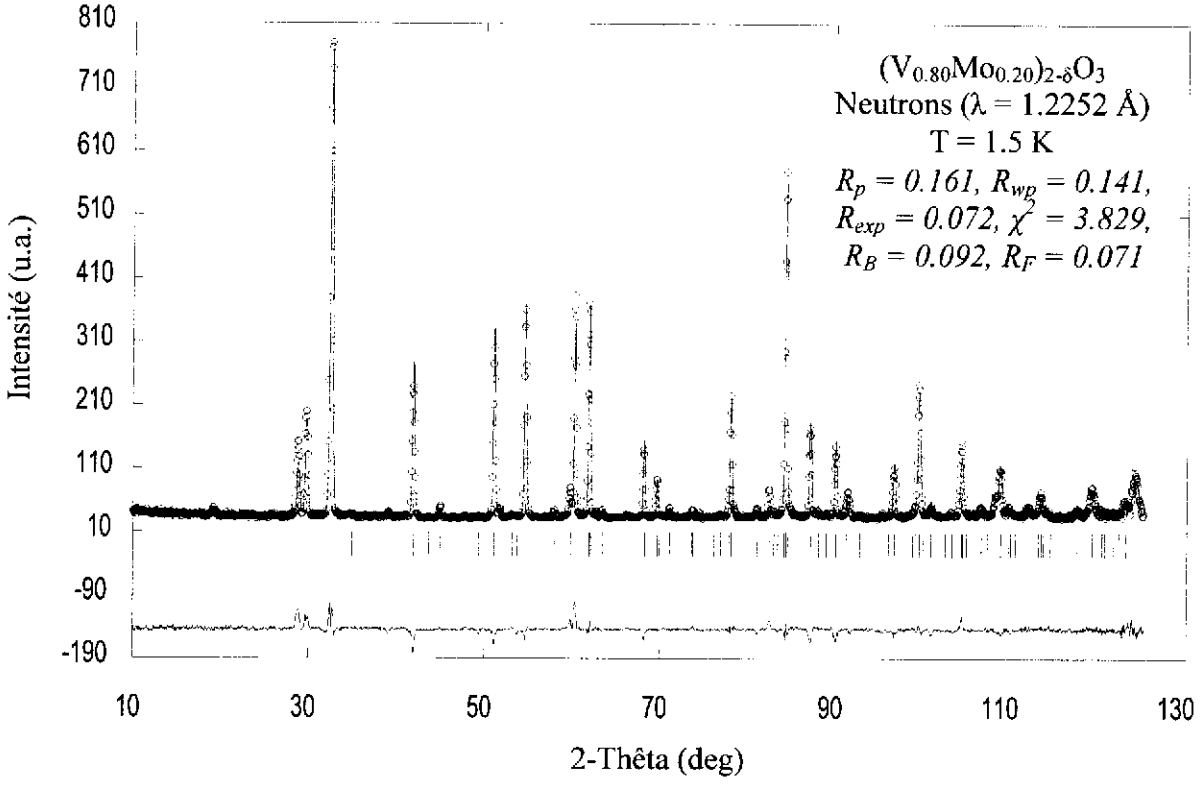


Figure VII.25 : *Diagrammes de diffraction neutronique observé (points), calculé (ligne) et différence (observé-calculé) de* $(V_{0.80}Mo_{0.20})_{2-\delta}O_3$ *à 1.5 K (enregistrement sur 3T2).*

Il n'y a donc pas apparition d'un état magnétique ordonné dans les échantillons qui ne présentent pas de TMI, jusqu'à la température atteinte la plus basse T = 1.5 K.

IV.2. Evolution en fonction du taux de dopage à 10 K

Les diffractogrammes de $(V_{0.98}Mo_{0.02})_{2-\delta}O_3$ et $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$, affinés à partir des diagrammes de diffraction neutronique obtenus à 10 K, sont présentés sur les figures VII.26 et VII.27 respectivement. Sur cette dernière, on remarquera la présence de la phase M (en proportion approximative de 10% dans l'échantillon) en complément des formes nucléaire (1ere série de pics) et magnétique (2eme série) de la phase I.

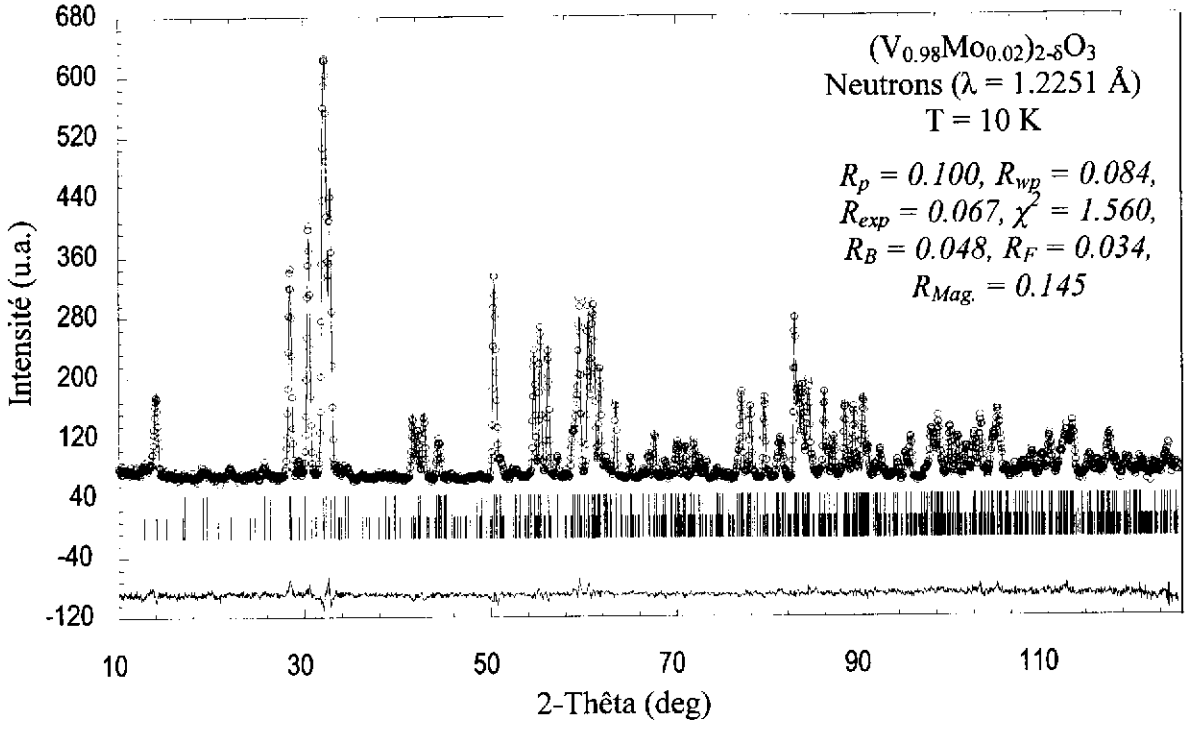


Figure VII.26 : *Diagrammes de diffraction neutronique observé (points), calculé (ligne) et différence (observé-calculé) de $(V_{0.98}Mo_{0.02})_{2-\delta}O_3$ à 10 K (enregistrement 3T2). Les deux séries de barres verticales correspondent aux positions des réflexions nucléaires (haut) et magnétiques (bas).*

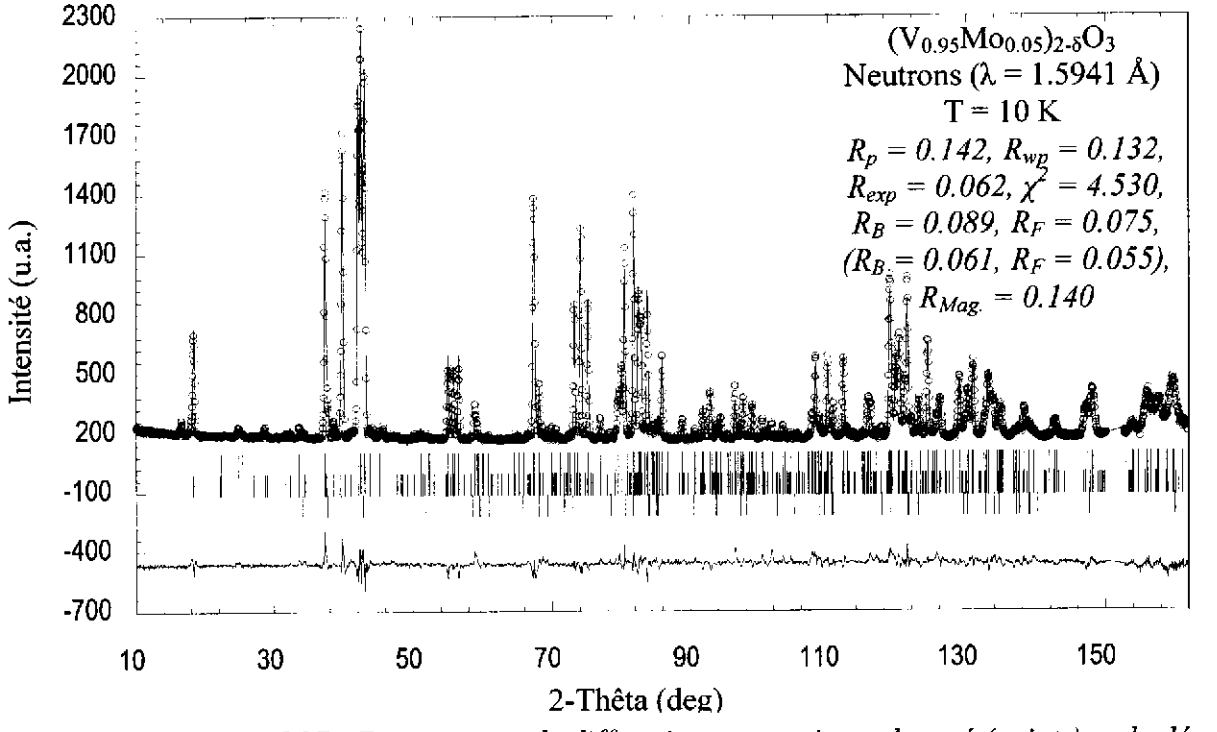


Figure VII.27 : *Diagrammes de diffraction neutronique observé (points), calculé (ligne) et différence (observé-calculé) de $(V_{0.95}Mo_{0.05})_{2-\delta}O_3$ à 10 K (enregistrement D2B). La 3eme série de réflexions correspond à la phase M non magnétique minoritaire (≈ 10%).*

Les évolutions des composantes des moments magnétiques en fonction du taux de dopage à 10 K sont données au tableau VII.6 et représentées sur la figure VII.28 (d'après les affinements des diagrammes de diffraction neutronique enregistrés sur D2B et 3T2). Sur cette figure, nous avons également représenté l'évolution de l'angle entre le moment magnétique total M_{tot} et l'axe *c* hexagonal (à droite), dont les valeurs en fonction du taux de dopage sont données au tableau VII.7.

Tableau VII.6 : *Variations des composantes des moments magnétiques (en magnétons de Bohr) selon les axes cristallographiques et du moment magnétique total dans* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *en fonction du taux de dopage, à 10 K.*

x% Mo	M_a	M_b	M_c	M_{total}
0	1,10(2)	0	0,49(4)	1,16(1)
2	1,10(2)	0	0,35(6)	1,16(2)
3	1,15(2)	0	0,33(5)	1,16(1)
4	1,06(2)	0	0,28(5)	1,13(2)
5	1,14(1)	0	0,24(5)	1,14(1)

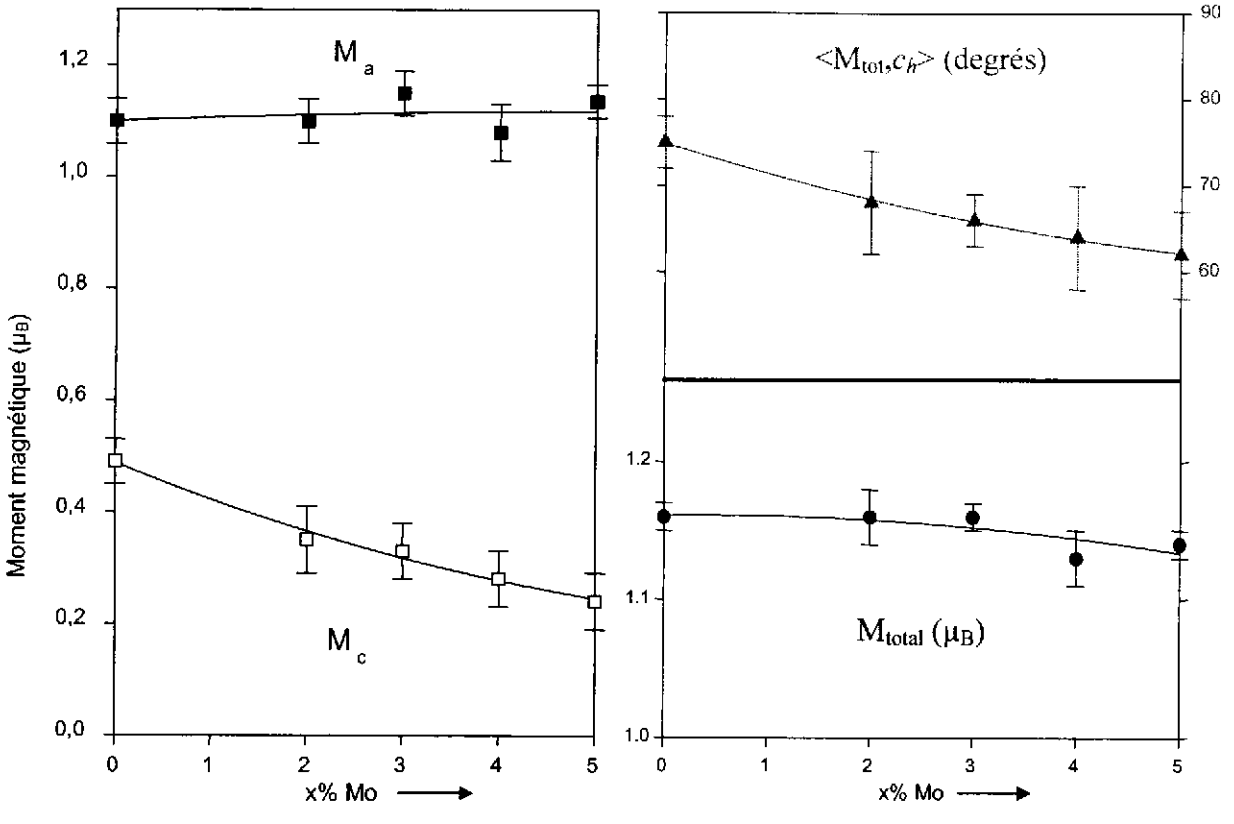


Figure VII.28 : *Evolution des composantes des moments magnétiques le long des axes cristallographiques (à gauche), du moment magnétique total et de l'angle entre le moment et l'axe c hexagonal (à droite) dans* $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ *en fonction de x à 10 K.*

Tableau VII.7 : *Evolution de l'angle $<M_{tot},c_h>$ entre le moment magnétique et l'axe c hexagonal en fonction du taux de dopage à 10 K.*

Taux de dopage (%)	0	2	3	4	5
Angles $<M_{tot},c_h>$ (degrés)	**75(3)**	**68(6)**	**66(3)**	**64(6)**	**62(5)**

A 10 K, la composante du moment magnétique M_a orientée le long de l'axe *a* monoclinique a tendance à augmenter très légèrement en fonction de x, alors que la composante M_c dirigée selon l'axe *c* diminue. Compte tenu du fait que la composante du moment le long de l'axe *b*, après affinement, est voisine de zéro avec un écart type généralement supérieur à la valeur du moment selon cet axe, M_b est toujours considérée comme nulle. La valeur moyenne du moment magnétique total M_{total} (1.15(2) μ_B), toujours très inférieure à la valeur théorique de 2.83 μ_B avec S = 1, a très légèrement tendance à décroître lorsque le taux de dopage augmente.

Les moments magnétiques contenus dans le plan Π_1 se rapprochent de la direction parallèle à l'axe a_m dans la maille monoclinique et de l'axe c_h de la maille hexagonale par rotation d'un angle de 13 ± 5° lorsque x passe de 0 à 5% (voir figures VII.28 et VII.29).

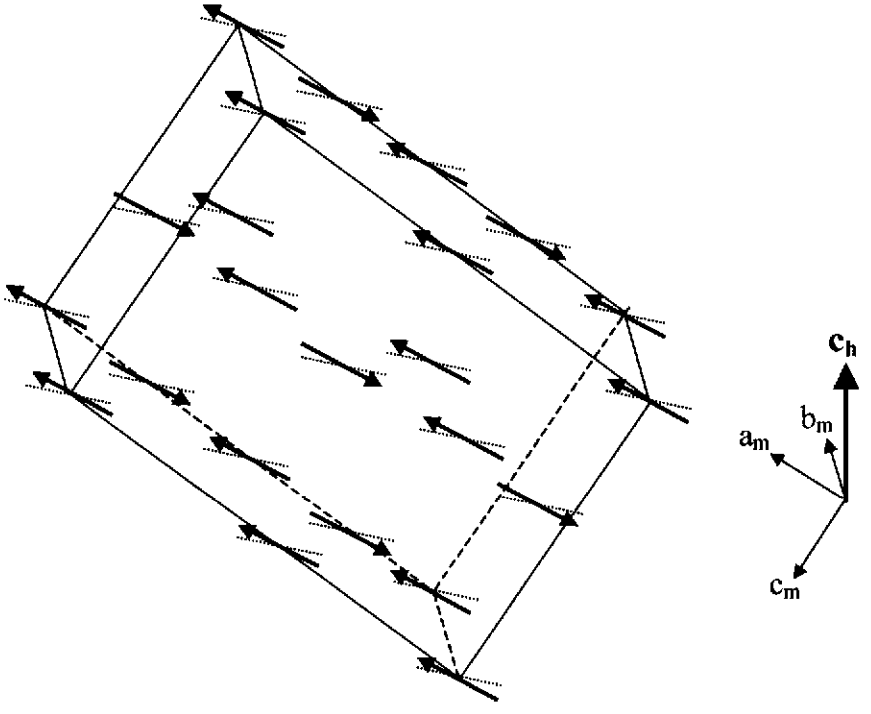


Figure VII.29 : *Structure magnétique de la forme monoclinique de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ avec rotation des spins d'un angle de 13° environ lorsque x passe de 0% (en pointillés) à 5% (flèches) à 10 K. (Remarque : la maille représentée ne coïncide pas avec la maille cristallographique).*

Résumé et conclusion

Cette partie était consacrée à l'étude des propriétés électriques et magnétiques de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$.

Les mesures de conduction électronique se sont avérées très délicates en raison de la difficulté d'obtention de barreaux suffisamment bien frittés et de problèmes de contact des fils de mesure. Le frittage sous vide des barreaux compactés est limité par la température de recuit qui ne peut être supérieure à la température de préparation des poudres, sous peine de décomposition des matériaux. Dans ces conditions, les barreaux obtenus restent fragiles et susceptibles de s'effriter lors des cyclages thermiques, et ce d'autant plus que les échantillons subissent une transition structurale abrupte. Les contacts aux joints de grains sont loin d'être parfaits, et la résistance mesurée est probablement supérieure à la résistance intrinsèque des matériaux. Les contacts au niveau des fils de cuivre sont eux-mêmes fragiles, surtout au moment de la transition de phase où des tensions à l'interface provoquent généralement le décollement des contacts. Ceci explique que la plupart des mesures sur échantillons faiblement dopés se sont trouvées interrompues au moment de la transition vers la phase isolante. Enfin, certains types de contact (type sonotrode) peuvent par leur nature (échauffement) provoquer une oxydation partielle des barreaux au niveau des contacts. Tous ces problèmes techniques rendent délicate l'analyse des résultats.

Les courbes obtenues concernent presque exclusivement la forme haute température rhomboédrique des composés. La résistivité de cette forme semble augmenter avec le taux de dopage, pour atteindre un maximum autour de 3% avant de décroître par la suite pour atteindre des valeurs comparables à celle du matériau non dopé aux plus forts taux de dopage. La résistivité des matériaux les moins conducteurs continue à décroître avec la température dans la phase M, révélant un comportement plutôt du type semiconducteur à faible résistance. Nous ne savons pas si ce comportement un peu étonnant est intrinsèque aux matériaux, ou s'il est dû aux divers problèmes exposés ci-dessus. Des mesures complémentaires sur des barreaux mieux frittés sont nécessaires afin de confirmer ou infirmer ces résultats. A ce titre, l'acquisition prochaine au laboratoire d'une presse isostatique devrait permettre l'obtention de barreaux beaucoup plus compacts à tenue mécanique grandement améliorée. L'idéal serait de pouvoir effectuer des mesures sur monocristaux, ce qui ne sera possible que lorsque des cristaux de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ de taille suffisante et de composition définie pourront être obtenus.

Les propriétés magnétiques ont été déterminées par une série de mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation sous champ de 0 à 7 teslas et à basse température (de 2 à 300 K), ainsi que par une étude R.P.E. La structure magnétique a été déterminée grâce aux enregistrements de diffraction neutronique à basse température.

Les courbes de susceptibilité montrent une transition antiferromagnétique simultanée aux transitions structurale et transitive. Dans l'état paramagnétique de la phase métallique M, la susceptibilité suit une loi de type Curie-Weiss comme indiqué par l'évolution thermique d'une raie des spectres R.P.E. La température de Curie paramagnétique fortement négative indique une prédominance des couplages antiferromagnétiques dans toute la famille $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Le moment effectif déduit de la constante de Curie présente une évolution singulière en fonction du taux de dopage, passant par un maximum pour x = 5%. Tout se passe comme si, au-delà de cette teneur en molybdène, un fort couplage spin-orbite apparaissait au niveau des cations.

L'aimantation montre, pour toutes les compositions et à toute température, une évolution pratiquement linéaire en fonction du champ, si ce n'est une légère courbure sous champ faible témoignant de l'existence d'une faible aimantation rémanente de l'ordre de 10^{-4} μ_B/mole. Ce ferromagnétisme faible, observé à toute température y compris à l'ambiante et pour $V_{2-\delta}O_3$ non dopé, a été confirmé par spectroscopie R.P.E. Il disparaît lorsque les échantillons sont recuits sous hydrogène dilué, donc son apparition est intimement corrélée à la présence de cations V^{4+} dans les composés. Une étude approfondie et minutieuse de ce comportement en fonction du taux d'oxydation des matériaux et d'autres paramètres (taille des grains) serait nécessaire pour mieux cerner et comprendre ce phénomène. Là encore, l'obtention de monocristaux serait favorable pour ce type de caractérisation.

Grâce à la diffraction neutronique, nous avons déterminé que la transition métal/isolant s'accompagne, dans tous les membres de la famille $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ où elle existe, d'une abrupte mise en ordre antiferromagnétique du même type que celle connue dans $V_{2-\delta}O_3$. La même réduction importante du moment magnétique à saturation est observée, probablement due à une délocalisation électronique partielle (voir chapitre 1). L'amplitude du moment magnétique à saturation ne varie que très faiblement en fonction du taux de dopage. Par contre, la direction du moment magnétique évolue par rapport aux axes cristallographiques, se rapprochant de l'axe pseudo-hexagonal c_h lorsque le taux de molybdène augmente (d'environ 13° pour un taux de dopage variant de 0 à 5%). Pour les plus forts taux de dopage où seule la phase métallique est stable dans tout le domaine thermique, aucun ordre magnétique n'a été observé à basse température, *a contrario* de ce qui se produit pour le dopage au titane, ou l'oxydation de V_2O_3 non dopé où un ordre hélicoïdal apparaît (voir chapitre 1).

D'autres caractérisations de propriétés physiques de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ ont été entreprises dans le cadre de ce travail (spectroscopie Raman, pertes diélectriques dans un ventre de champ électrique, ...) mais n'ont pu être menées à leur terme et n'ont donc pas été présentées dans ce mémoire. Certains comportements inattendus ont été repérés dans cette famille de composés, qui attendent confirmation et mériteraient une étude approfondie.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Comme l'a rappelé succinctement le premier chapitre de ce mémoire, la grande famille des sesquioxydes de vanadium dopés a été très étudiée au cours des cinquante dernières années, en raison de la richesse de ses propriétés liée à la transition métal/isolant du composé limite V_2O_3. Face à cette somme de travaux, la découverte d'un nouveau type de dopant de V_2O_3 est quelque peu inattendue et son incidence sur la structure et les propriétés du sesquioxyde de vanadium se devait d'être étudiée plus avant. C'était l'objet de ce travail de thèse.

La seconde partie du mémoire était consacrée à la synthèse et à l'étude cristallographique de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction du taux de dopage x et de la température. Le processus de synthèse en plusieurs étapes a pu être élucidé grâce à cette étude, illustrant sa complexité et la difficulté de préparation des échantillons. D'autres voies plus directes pourraient être envisagées et testées à l'avenir, dans le but de simplifier et d'accélérer la synthèse. L'obtention de monocristaux est aussi un challenge important pour une meilleure caractérisation des propriétés de cette famille. Les quelques essais effectués au cours de ce travail sont restés infructueux, mais d'autres méthodes de préparation sont envisageables et devraient être testées.

L'étude cristallographique a révélé la tendance au rapprochement cationique lorsque le molybdène est introduit dans le sesquioxyde. On peut se demander ce qu'il adviendrait si l'on parvenait à introduire 30 ou 40% de molybdène trivalent dans V_2O_3. La tendance au rapprochement se confirmerait-elle, jusqu'à établir des liaisons métal-métal fortes, comme dans Ti_2O_3 ? Auquel cas qu'adviendrait-il des propriétés de transport ? La réponse passe bien sûr par l'élaboration de tels matériaux, et un des axes possibles de recherches futures serait d'essayer d'accroître le domaine de substitution du vanadium par le molybdène. La tâche est certainement ardue par la technique de synthèse actuelle, mais il ne faut pas préjuger du résultat d'autres méthodes de préparation (notons que $CrMoO_3$ a déjà été synthétisé). Plus généralement, le travail présenté dans ce mémoire ouvre la voie à l'utilisation possible d'éléments de la seconde série de transition comme dopants de sesquioxydes d'éléments de la première série de transition. A commencer par le molybdène lui-même, comme substituant possible du titane dans Ti_2O_3 par exemple. Quel serait par exemple l'effet d'une telle substitution sur les propriétés de Ti_2O_3, en particulier sur la transition métal/isolant observée dans ce composé au dessus de la température ambiante ?

La caractérisation des propriétés de transport s'est révélée être le point le plus délicat de cette étude, en raison des problèmes de frittage et de tenue mécanique des barreaux compactés. Pour ces raisons, les courbes mesurées sur certains échantillons (1%, 2%, 3%) peuvent résulter aussi bien de contacts de mauvaise qualité au niveau des joints de grains que d'une propriété intrinsèque des matériaux. Ce point crucial devra être élucidé à l'avenir, lorsque la préparation de barreaux beaucoup plus compacts par pressage isostatique et/ou l'obtention de monocristaux seront possibles. Un autre point critique réside dans le caractère très abrupt de la transition, qui désolidarise les contacts et rend impossible les mesures sur les phases isolantes des matériaux. On peut toutefois espérer atteindre des grandeurs telles que l'énergies d'activation de ces phases isolantes par mesures de pertes diélectriques aux ventres de champ électrique.

L'étude magnétique sous champ a révélé deux comportements inattendus qui méritent une caractérisation plus poussée. D'une part le moment effectif mesuré dans l'état paramagnétique à température ambiante présente une évolution singulière en fonction du taux de dopage en molybdène : croissant d'abord pour les faibles valeurs, puis décroissant pour les valeurs plus élevées de dopage des échantillons purement métalliques. Nous avons tenté d'expliquer ce comportement par l'établissement d'un fort couplage spin-orbite au niveau des cations, mais ce point reste à confirmer de manière indépendante. D'autre part, une très faible composante ferromagnétique a été détectée en sus d'un comportement globalement antiferromagnétique. L'apparition de ce ferromagnétisme faible est intimement liée à la réoxydation partielle des matériaux à l'air, en particulier au niveau des cations vanadium. Ce phénomène mérite une caractérisation approfondie qui nécessitera un contrôle précis des teneurs en V^{4+} et de l'oxydation en général.

La structure magnétique des composés dopés est du même type que celle de V_2O_3 non dopé, avec toutefois une légère rotation du moment magnétique en fonction du dopage. Contrairement au dopage au titane, aucune mise en ordre magnétique n'a été détectée à basse température dans les composés fortement dopés au molybdène qui sont métalliques dans tout le domaine thermique. Ces deux résultats peuvent s'avérer intéressants pour une analyse théorique des effets de dopage sur les propriétés.

Les caractérisations physiques élémentaires présentées ici sont un premier pas dans l'étude des propriétés de ces matériaux, qui devrait être poursuivie et approfondie selon les axes définis ci-dessus, mais également par l'utilisation d'autres techniques de mesure, sur le modèle de ce qui a été fait dans l'étude d'autres familles de dopants du sesquioxyde de vanadium. La qualité de préparation des matériaux est ici une étape primordiale et critique pour une bonne détermination et une analyse correcte de leurs propriétés ; elle passe par une maîtrise parfaite de la stœchiométrie (oxydation) et de la mise en forme des échantillons. C'est à ce niveau que doit se situer l'apport essentiel du chimiste.

Références

Références

[1] S. Kachi, K. Kosuge and H. Okinaka, *J. Solid State Chem.*, **6**, 258 (1973).

[2] A.C. Gossard, F.J. Di Salvo, L.C. Erich, J.P. Remeika, H. Yasuoka, K. Kosuge and S. Kachi, *Phys. Rev. B*, **10**, 4178 (1974).

[3] M. Foex, *C.R. Acad. Sci.*, **223**, 1126 (1946); **229**, 880 (1949).

[4] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc.*, A **62**, 416 (1949).

[5] N.F. Mott, *Phil. Mag.*, **6**, 287 (1961) ; J. Hubbard, *Proc. Phys. Soc. (London)*, A **276**, 238 (1963).

[6] J. Spalek, A. Datta and J.M. Honig, *Phys. Rev. B.*, **33**, 4891 (1986).

[7] J. Spalek, A. Datta and J.M. Honig, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 728 (1987).

[8] J. Spalek, *J. Solid State Chem.*, **88**, 70 (1990).

[9] D.B. McWhan, A. Menth, J.P. Remeika, W.F. Brinkman and T.M. Rice, *Phys. Rev. B*, **7**, 1920 (1973).

[10] H. Kuwamoto, J.M. Honig and J. Appel, *Phys. Rev. B.*, **22**, 2626 (1980).

[11] D.B. McWhan and T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.*, **22**, 887 (1969).

[12] W.R. Robinson, *Acta. Cryst.*, **B31**, 1153 (1975).

[13] T. Beguemsi, P. Garnier and D. Weigel, *J. Solid State Chem.*, **25**, 315 (1978).

[14] L.W. Finger and R.M. Hazen, *J. Appl. Phys.*, **51**, 5362 (1980).

[15] D.B. McWhan and J.P. Remeika, *Phys. Rev. B.*, **2**, 3734 (1970).

[16] D.B. McWhan, T.M. Rice and J.P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 1384 (1969).

[17] P. Dernier and M. Marezio, *Phys. Rev. B*, **2**, 3771 (1970).

[18] M. Yethiraj, *J. Solid State Chem.*, **88**, 53 (1990).

[19] R. Shiina, F. Mila, F.-C. Zhang and T.M. Rice, *Phys. Rev. B*, **63**, 144422-1 (2001).

[20] J.M. Honig, *J. Solid State Chem.*, **45**, 1 (1982).

[21] J. Feinleib and W. Paul, *Phys. Rev.*, **155**, 841 (1967).

[22] A. Menth, A.C. Gossard and J.P. Remeika,Proceedings of 1970 Grenoble International Conference on Magnetism, Grenoble, France, (1970) : unpublished.

[23] J.B. Goodenough, Les oxydes de métaux de transition, Editions Gauthier-Villars, (1973).

[24] I.G. Austin and C.E. Turner, *Phil. Mag.*, **19**, 939 (1969).

[25] Y. Ueda, K. Kosuge and S. Kachi, *J. Solid State Chem.*, **31**, 171 (1980).

[26] A. Menth and J.P. Remeika, *Phys. Rev. B.*, **2**, 3756 (1970).

[27] R.M. Moon, *J. Apll. Phys.*, **41**, 883 (1970).

[28] R.M. Moon, *Phys. Rev. Lett.*, **25**, 527 (1970).

[29] L. Paolasini, C. Vettier, F. de Bergevin, F. Yakhou, D. Mannix, A. Stunault, W. Neubeck, M. Altarelli, M. Fabrizio, P.A. Metcalf and J.M. Honig , *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 4719 (1999).

[30] A.B. Denison, C. Boekema, RL. Lichti, K.C. Chan, D.W. Cooke, R.H. Heffner, R.L. Hutson, M. Leon and M.E. Schillaci, *J. Appl. Phys.*, **57**, 3743 (1985).

[31] Y.J. Uemera, T. Yamazaki, Y. Kitaoka, M. Tagigawa and H. Yasuoka, *Hyperfine Interact.*, **17-19**, 339 (1984).

[32] G. Parette et L. Madhav Rao, *Solid State Commun.*, **23**, 179 (1977).

[33] C. Castellani, C.R. Natoli and J. Ranninger, *Phys. Rev. B*, **18**, 4945 (1978).

[34] K.E. Smith and V.E. Henrich, *Phys. Rev. B*, **38**, 5965 (1988).

[35] S. Yu. Ezhov, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Letters*, **83**, 4136 (1999).

[36] J.H. Park, L.H. Tjeng, A. Tanaka, J.W. Allen, C.T. Chen, P. Metcalf, J.M. Honig, F.M.F. de Groot and G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, **61**, 11 506 (2000).

[37] F. Mila, R. Shiina, F.C. Zhang, A. Joshi, M. Ma, V. Anisimov and T.M. Rice, *Phys. Rev. Letters*, **85**, 1714 (2000).

[38] A. Joshi, M. Ma and F.C. Zhang, *Phys. Rev. Letters*, **86**, 5743 (2001).

[39] A.J. Mac Millan, Laboratory for Insulation Research, Massachusetts Institute of Technology, October, Technical Report, 172 (1962) : unpublished.

[40] G.K. Wertheim, J.P. Remeika, H.J. Guggenheim and D.N.E. Buchanan, *Phys. Rev. Letters*, **94**, 25 (1970).

[41] G. Shirane, D.E. Cox and S.L. Ruby, *Phys. Rev.*, **125**, 1158 (1962).

[42] Y. Ueda, T. Ohtani, K. Kosuge, S. Kachi, M. Shimada and M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 305 (1978).

[43] S. Chen, J.E. Hahn, C.E. Rice and W.R. Robinson, *J. Solid State Chem.*, **44**, 192 (1982).

[44] S.A. Shivashankar and J.M. Honig, *Phys. Rev. B.*, **28**, 5695 (1983).

[45] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, T. shinjo and T. Takada, *Mater. Res. Bull.*, **12**, 87 (1977).

[46] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi, H. Yasuoka, H. Nishihara and A. Heidemann, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 1281 (1978).

[47] S. Klimm, G. Gerstmeier, H. Paulin, M. Klemm and S. Horn, *Physica B*, **230-232**, 992 (1997).

[48] T. Wolenski, M. Grodzicki and J. Apple, *Phys. Rev. B.*, **58**, 303 (1998).

[49] J. Dumas and C. Schlenker, *J. Magn. Mater.*, **7**, 252 (1978).

[50] Y. Ueda, K. Kosuge, S. Kachi and T. Takada, *J. Phys. (Paris)*, **C2**, 275 (1979).

[51] W. Bao, C. Broholm, S.A. Carter, T.F. Rosenbaum, G. Aeppli, S.F. Trevino, P. Metcalf, J.M. Honig and J. Spalek, *Phys. Rev Lett.*, **71**, 766 (1993).

[52] W.B. Yelon, S.A. Werner, R.E. Word, J.M. Honig and A. Shivashankar, *J. Appl. Phys.*, **52**, 2237 (1981).

[53] P.D. Dernier, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2569 (1970).

[54] E.I. Terukov, W. Reichelt, M. Wolf, H. Hemschik and H. Oppermann, *Phys. Status Solidi A*, **48**, 377 (1978).

[55] M. Wolf, E.I. Terukov, W. Reichelt and H. Oppermann, *Phys. Status Solidi A*, 72, 655 (1982).

[56] A. Jayaraman, D.B. McWhan, J.P. Remeika and P.D. Dernier, *Phys. Rev. B.*, **2**, 3751 (1970).

[57] A.C. Gossard, A. Menth, W.W. Warren and J.P. Remeika, *Phys. Rev. B.*, **3**, 3993 (1971).

[58] M. Rubinstein, *Phys. Rev. B.*, **2**, 4731 (1970).

[59] A.L. Kerlin, H. Nagasawa and D. Jerome, *Solid State Commun.*, **13**, 1125 (1973).

[60] M. Yethiraj, S.A. Werner, W.B. Yelon and J.M. Honig, *Physica B*, **136**, 458 (1986).

[61] J.R. Schneider, HMI-Berlin, personal communication (1984).

[62] S.A. Carter, J. Yang, T.F. Rosenbaum, J. Spalek, J.M. Honig, *Phys. Rev. B.*, **43**, 607 (1991).

[63] S.A. Carter, T.F. Rosenbaum, J.M. Honig and J. Spalek, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3440 (1991).

[64] S.A. Carter, T.F. Rosenbaum, M. Lu, H.M. Jaeger, P. Metcalf, J.M. Honig and J. Spalek, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 7898 (1994).

[65] D.B. McWhan, J.P. Remeika, T.M. Rice, W.F. Brinkman, J.P. Maita and A. Menth, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 941 (1971).

[66] A. Menth, A.C. Gossard and J.P. Remeika, *J. Phys.*, (1970).

[67] D.B. McWhan, A. Menth and J.P. Remeika, Metal-Insulator transitions in transition metal oxides, C1-1079 (1971).

[68] E. Cox, V.J. Takei, R.C. Miller and G. Shirane, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 863 (1962).

[69] P.B. Fabritchnyi, M.I. Afanasov, A.A. Shvyriaev, G. Demazeau, I.A. Presniakov, *Solid State Commun.*, **74**, 337 (1990).

[70] P.B. Fabritchnyi, L. Fournes, G. Demazeau, M.I. Afanasov and I.A. Presniakov, *J. Solid State Chem.*, **96**, 263 (1992).

[71] G. Férey, A.M. Leclerc and R. De Pape, *Solid State Comm.*, **29**, 477 (1979).

[72] Site internet de la société CELES (http://www.celes.fr/).

[73] A.W. Hewat, POWDER : a computer program system for neutron powder diffraction, ILL Internal Report, Grenoble (1977).

[74] J. Pannetier, ILL Grenoble, Formation permanente du CNRS, Nantes (1995).

[75] G.E. bacon, Neutron Diffraction, Second Edition, Oxford (1967).

[76] J. Rodriguez-Carvajal, program : FULLPROF, LLB, CEA Saclay (2001).

[77] P.-E. Werner, L. Ericksson et J. Westdahl, "**TREOR-90**, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries", *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367 (1985).

[78] P.M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.*, **1**, 108 (1968).

[79] G.S. Smith et R.L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 60 (1979).

[80] J. Laugier and A. Filhol, program CELREF (1978).

[81] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, **22**, 151 (1967). H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).

[82] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West et D.N.E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.*, **11**, 1369 (1974).

[83] G. Caglioti, A. Paoletti et F.P. Ricci, *Nucl. Instrum. Methods*, **35**, 223 (1958).

[84] J.-F. Bérar et G. Baldinozzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **26**, 128 (1993).

[85] R.J. Hill et C.J. Howard, *J. Appl. Crystallogr.*, **20**, 467 (1987).

[86] R.L.Carlin, Magnetochemistry, Springer, Berlin (1986).

[87] Ph. Lacorre, étude non publiée.

[88] B-O. Marinder, , *Mater. Res. Bull.*, **10**, 909 (1975).

[89] L. Kihlborg, *Act. Chem. Scand.*, **21**, 2495 (1967).

[90] R.H. Jarman, P.G. Dickens and A.J. Jacobson, *Mater. Res. Bull.*, **17**, 325 (1982).

[91] D.B. McWhan, J.P. Remeika, J.P. Maita, H. Okinaka, K. Kosuge and S. Kachi, *Phys. Rev. B.*, **7**, 326 (1973).

[92] S.A. Shivashankar, R. Aragon, H.R. Harrisson, C.J. Sandberg and J.M. Honig, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2472 (1981).

[93] H.A. Eick and L. Kihlborg, *Act. Chem. Scand.*, **20**, 1658 (1966).

[94] T. Hörlin, T. Niklewski and M. Nygren, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 179 (1973).

[95] A. Paul and F. Assabghy, *J. Materials Science*, **10**, 613 (1975).

[96] G.Hochstrasser, *Physics Chem. Glasses*, **7**, 178 (1966).

[97] F. Theobald and R. Cabala, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **270**, 2138 (1970).

[98] R.D. Shannon, *Acta. Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).

[99] J.S.O. Evans *et al.*, *J. solid State Chem.*, **133**, 580 (1997).

[100] P.A. Cox, Transition Metal Oxides, Oxford University press (1995).

[101] voir par exemple : T. Enoki, K. imaeda, M. Kobayashi and H. Inokuchi, *Phys. Rev. B*, **33**, 1553 (1986) et références citées.

[102] D. Craik, Magnetism : principles and applications, Wiley (1995).

[103] N. Poirot, Thèse : « Y'a t'il un lien entre propriétés magnétiques et électriques dans $La_2NiO_{4+\delta}$?», soutenue le 18/12/1997 à l'Université d'Orléans.

[104] E.F. Bertaut, Magnetism, Vol. III, p.149, édité par G.T. Rado et H. suhl, Academic Press, New York (1963).

[105] W. Opechowski and R. Guccione, Magnetism, Vol. IIA, p.105, édité par G.T. Rado et H. Suhl, Academic Press, New York (1965).

[106] W.B. yelon, S.A. Werner, S. Shivashankar and J.M. Honig, *Phys. Rev. B.*, **24**, 1818 (1981).

Annexes

ANNEXE I

V_2O_3 : Karelianyte, syn

Référence : P.D. Dernier, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 2569 (1970).

Groupe spatial R-3c (n°167)
a = b = 4.9515(3) Å, c = 14.003(1) Å

h	k	l	$d_{calculée}$ (Å)	$I/I_{0\ calculée}$
0	1	2	3.6567	78
1	0	4	2.7118	100
1	1	0	2.4757	85
0	0	6	2.3338	6
1	1	3	2.1871	31
2	0	2	2.0500	62
0	2	4	1.8283	32
1	1	6	1.6982	85
0	1	8	1.6205	1
2	1	1	1.6100	<1
1	2	2	1.5790	5
2	1	4	1.4707	22
3	0	0	1.4293	31
1	2	5	1.4027	<1
2	0	8	1.3559	<1
1	0	10	1.3311	12
1	1	9	1.3173	3
2	1	7	1.2593	<1
2	2	0	1.2378	5
3	0	6	1.2189	4
2	2	3	1.1965	1
1	2	8	1.1892	<1
1	3	1	1.1850	<1
3	1	2	1.1724	8
0	2	10	1.1724	
0	0	12	1.1669	2
1	3	4	1.1261	5
2	2	6	1.0935	10

ANNEXE II

V_2O_3 : Karelianyte

Référence : P.D. Dernier and M. Marezio, *Phys. Rev. B : Solid State, 2, 3771 (1970).*

Groupe spatial I2/a (n°15)

a = 7.255(3) Å, b = 5.002(2) Å, c = 5.548(2) Å, β = 96.75(2) °

h	k	l	$d_{calculée}$ (Å)	$I/I_{0\ calculée}$
1	1	0	4.1088	<1
0	1	1	3.7034	68
2	0	0	3.6023	42
0	0	2	2.7547	59
-2	1	1	2.6906	100
0	2	0	2.5010	46
2	1	1	2.4859	88
-1	1	2	2.3625	<1
-2	0	2	2.3240	8
1	1	2	2.2203	16
-1	2	1	2.2024	16
3	1	0	2.1649	15
2	0	2	2.0738	1
2	2	0	2.0544	7
0	2	2	1.8517	41
4	0	0	1.8011	14
-3	1	2	1.7972	7
0	1	3	1.7239	39
-2	2	2	1.7024	41
-4	1	1	1.6725	41
-2	1	3	1.6265	3
3	1	2	1.6208	2
3	2	1	1.6138	<1
-4	0	2	1.5958	3
0	3	1	1.5958	3
4	1	1	1.5716	5
2	1	3	1.4922	16
-1	2	3	1.4778	13

ANNEXE III

MoO_2

Référence : M. Ghedira, D.C. Do and M. Marezio, *J. Solid State Chem., **59**, 159 (1985).*

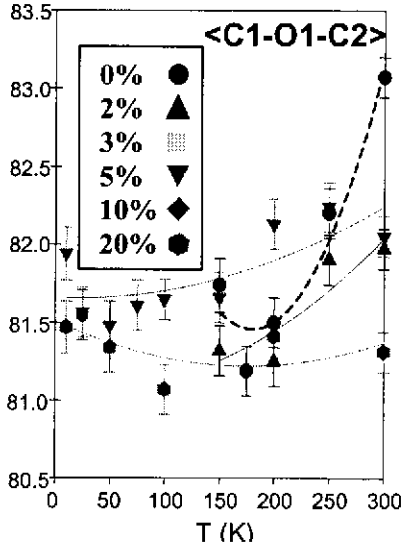
Groupe spatial $P2_1/c$ (n°14)

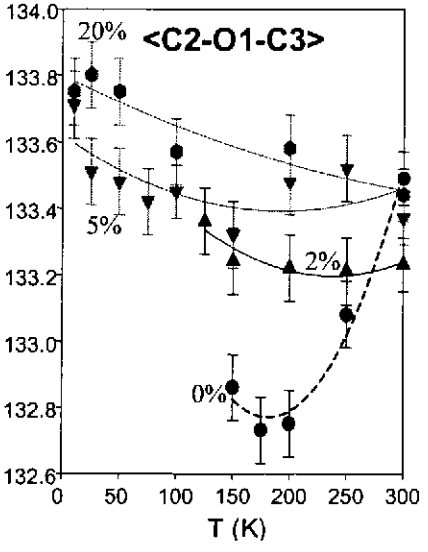
a = 5.609(1) Å, b = 4.86(1) Å, c = 5.628(1) Å, β = 120.940(1) °

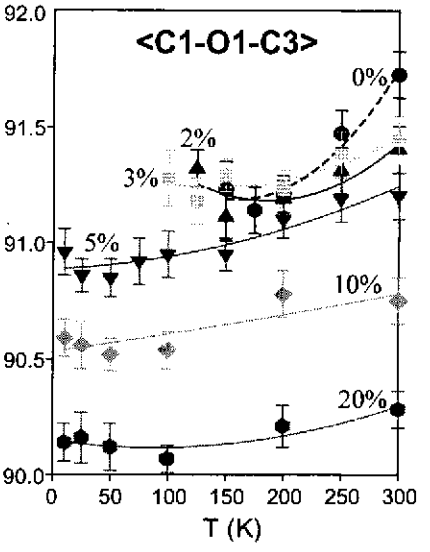
h	k	l	$d_{calculée}$ (Å)	$I/I_{0\ calculée}$
1	0	0	4.8108	2
0	1	1	3.4248	100
1	1	0	3.4248	
-1	0	2	2.8137	2
-2	0	2	2.4443	12
-1	1	2	2.4350	9
0	2	0	2.4287	33
-2	1	1	2.4287	
0	0	2	2.4135	10
1	1	1	2.4054	17
2	0	0	2.4054	
-2	1	2	2.1836	2
-1	2	1	2.1760	1
0	2	1	2.1705	1
1	2	0	2.1705	1
0	1	2	2.1616	
2	1	0	2.1558	<1
-3	0	2	1.8416	2
-1	2	2	1.8390	2
1	2	1	1.8265	2
1	0	2	1.8154	<1
-2	1	3	1.7258	<1
-2	2	2	1.7233	11
-3	1	2	1.7233	13
-1	1	3	1.7176	8
0	2	2	1.7124	19
-3	1	1	1.7124	
2	2	0	1.7095	17

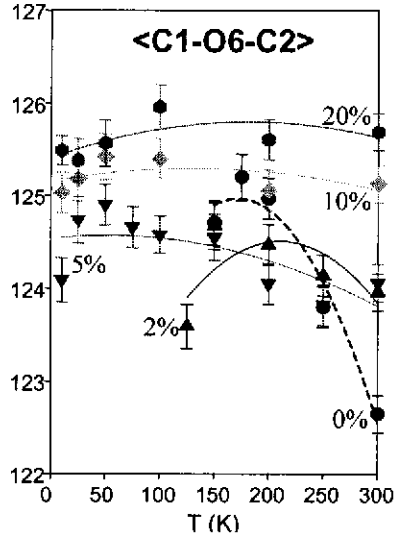
ANNEXE IV

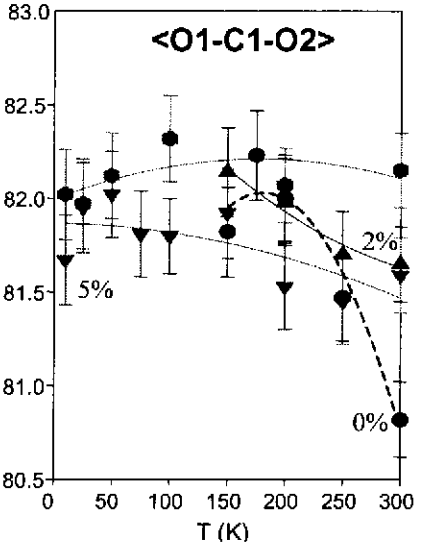
Variations des angles présents dans la phase M de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x et de la température (à partir des enregistrements sur Philips).

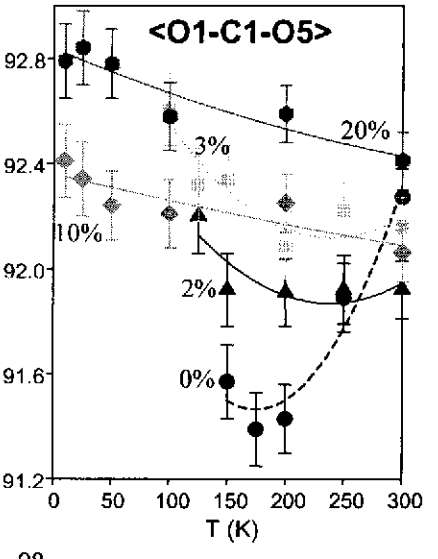


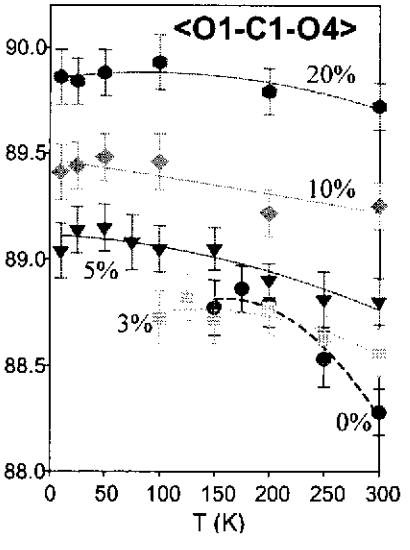


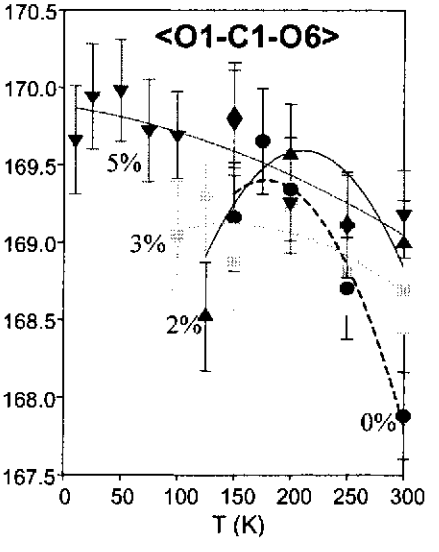


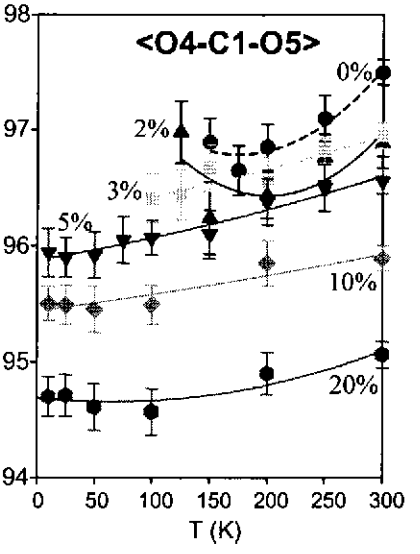






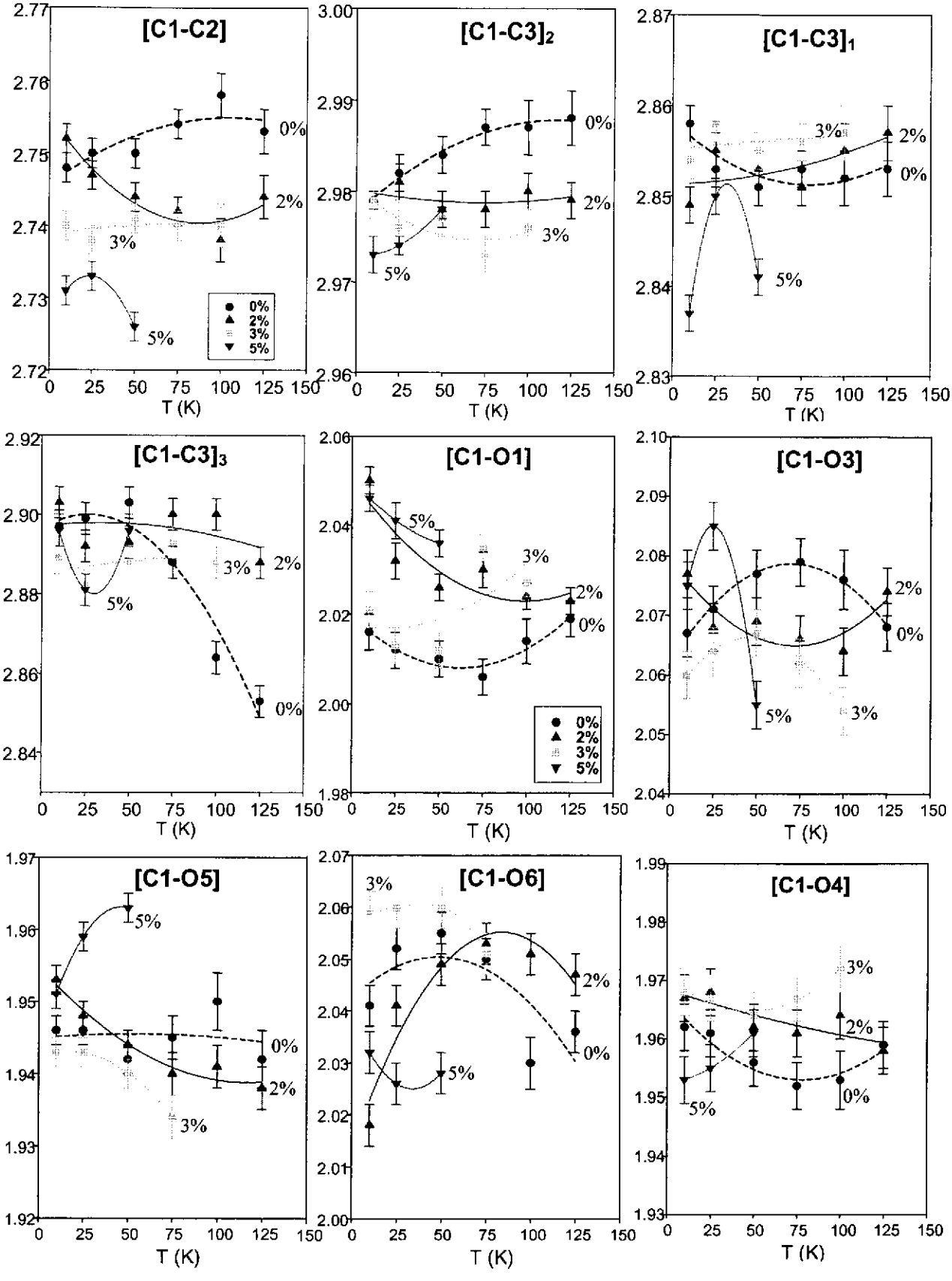


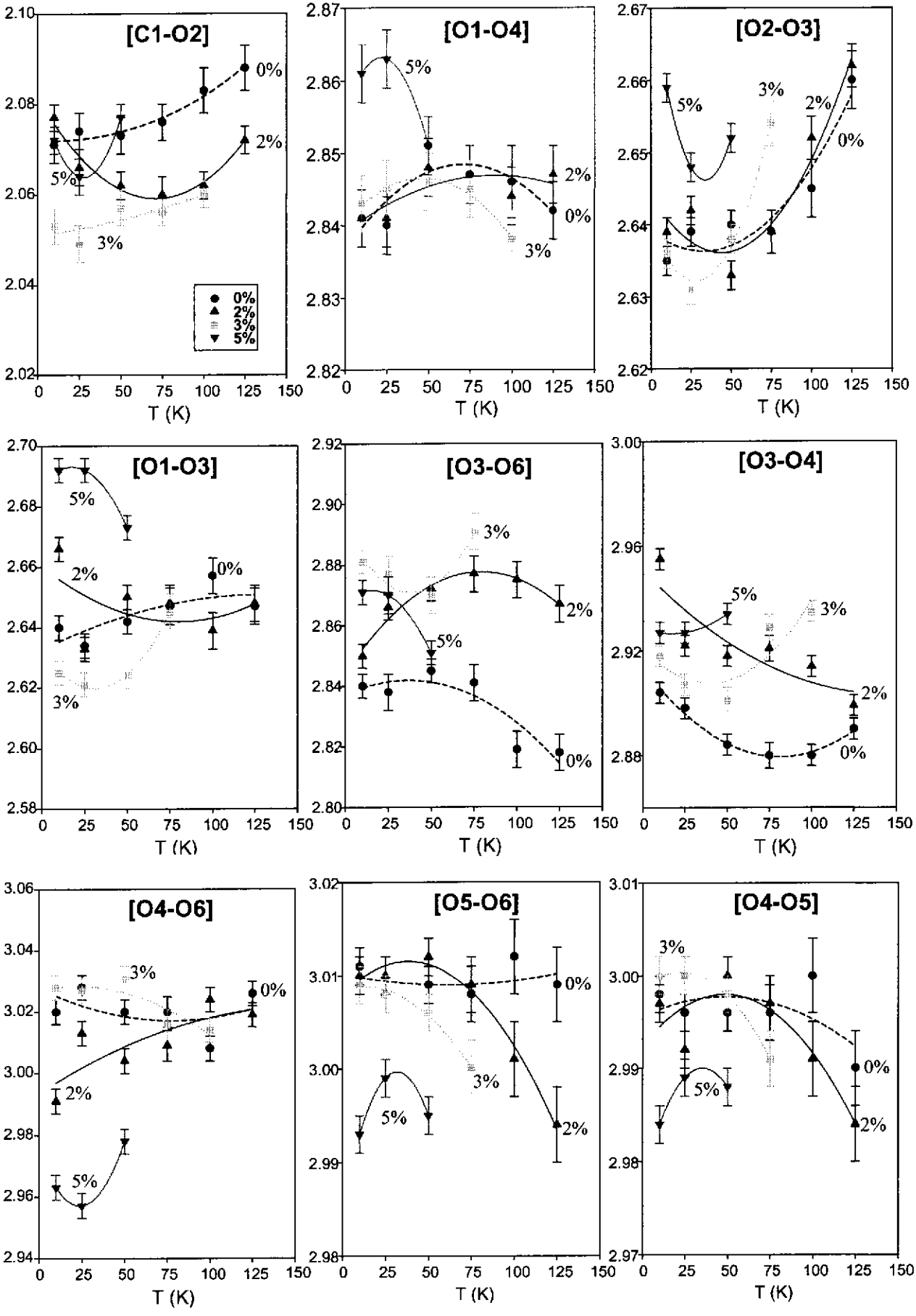


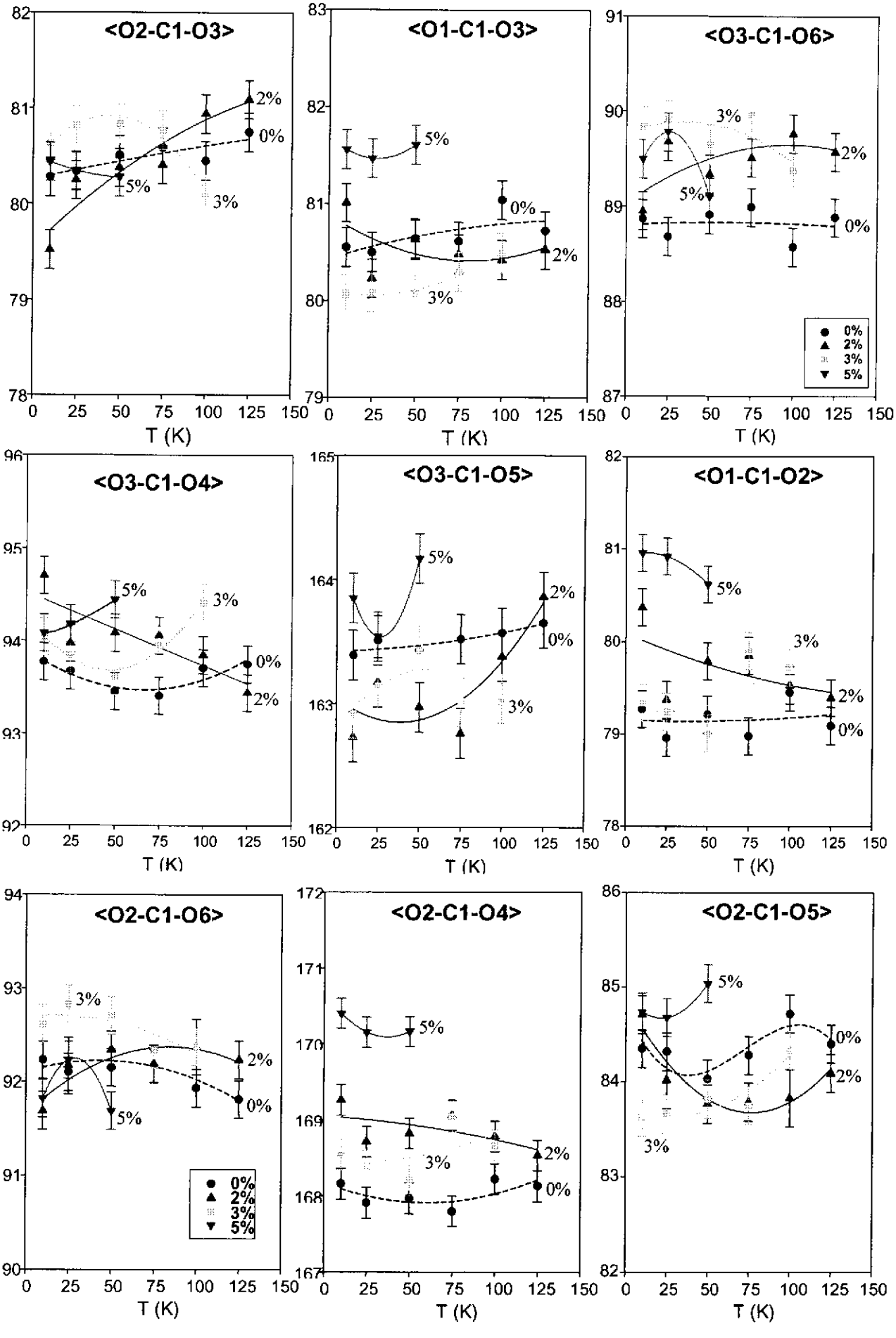


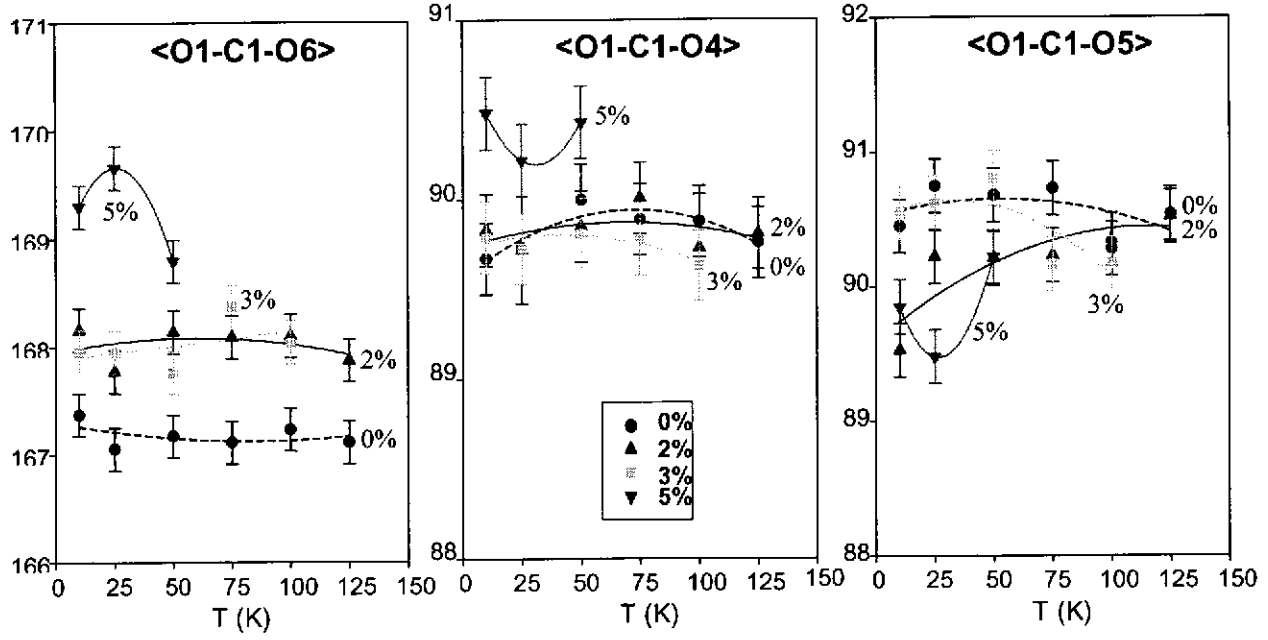
ANNEXE V

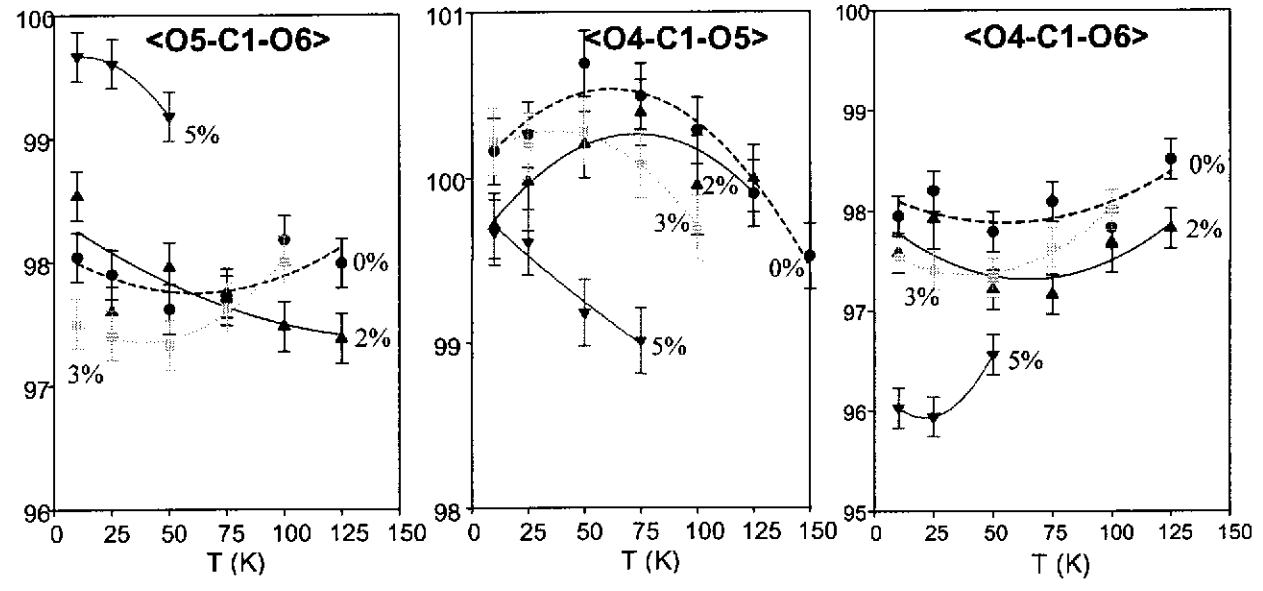
Variations thermiques des distances et angles présents dans la phase I de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$ en fonction de x (à partir des enregistrements sur Philips).

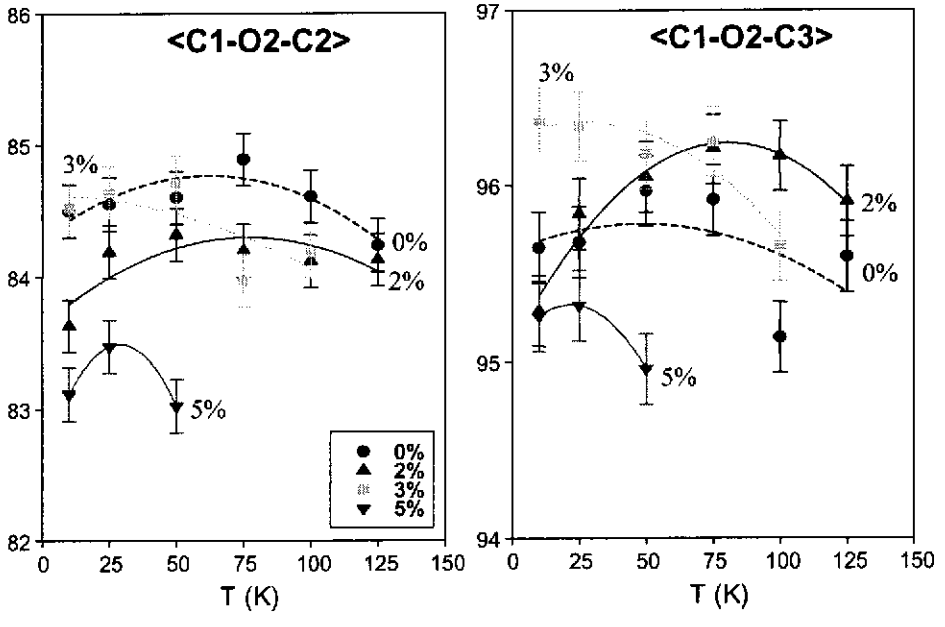


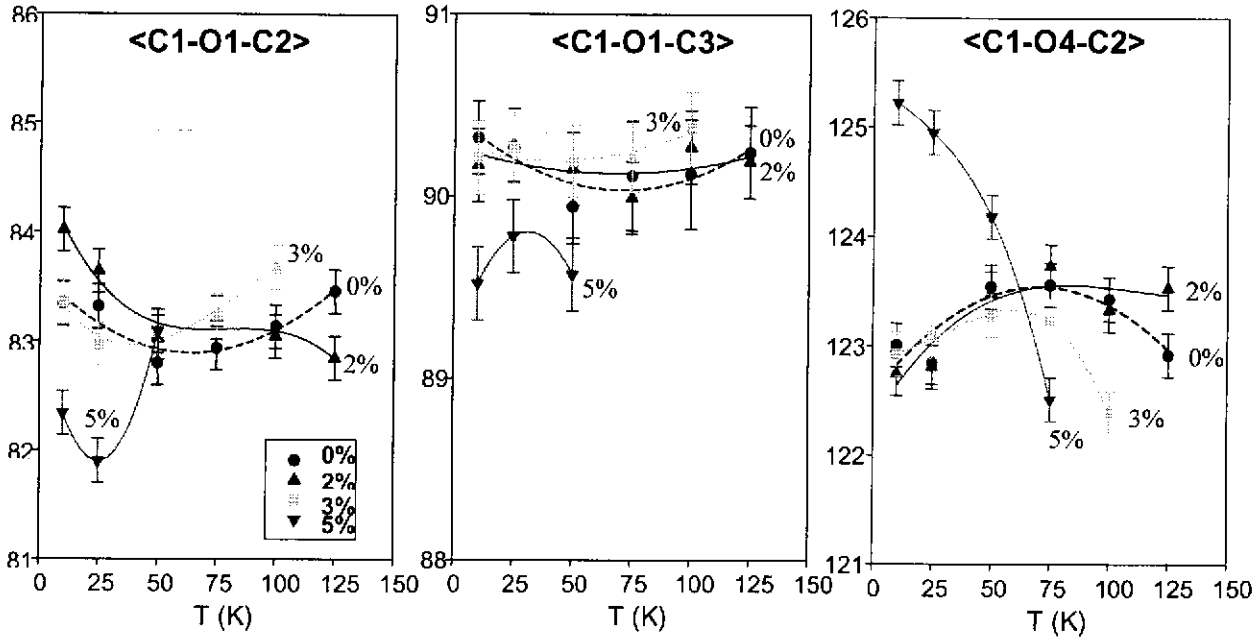

[C1-O2]
[O1-O4]
[O2-O3]
[O1-O3]
[O3-O6]
[O3-O4]
[O4-O6]
[O5-O6]
[O4-O5]
T (K)
0%
2%
3%
5%

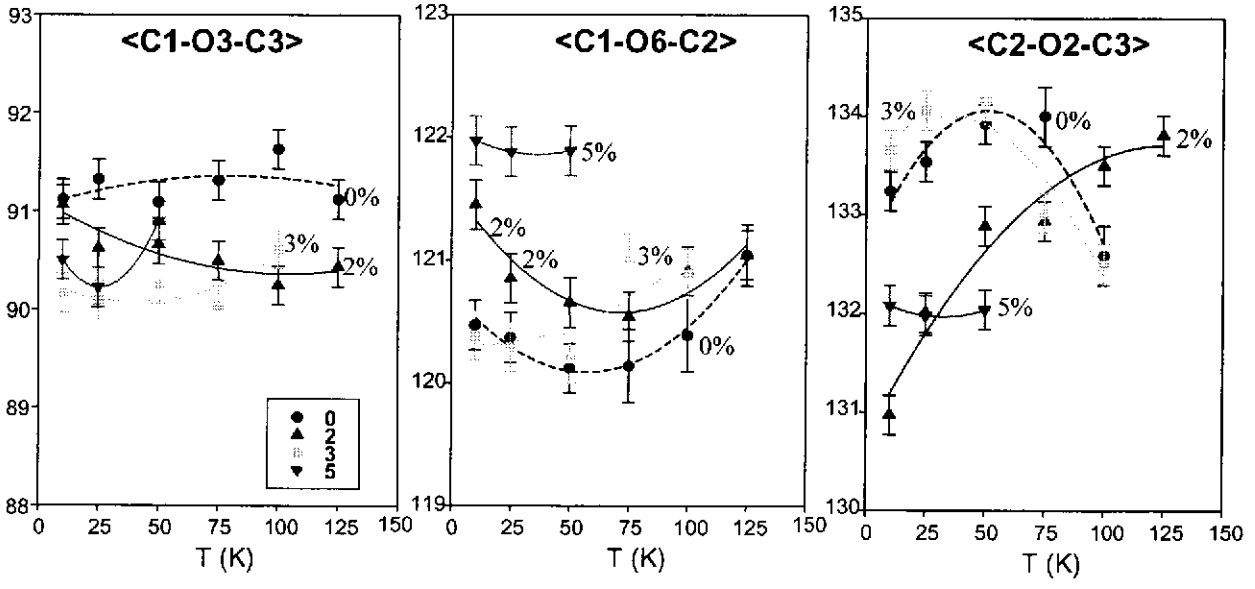

<O2-C1-O3>
<O1-C1-O3>
<O3-C1-O6>
<O3-C1-O4>
<O3-C1-O5>
<O1-C1-O2>
<O2-C1-O6>
<O2-C1-O4>
<O2-C1-O5>
T (K)
0%
2%
3%
5%

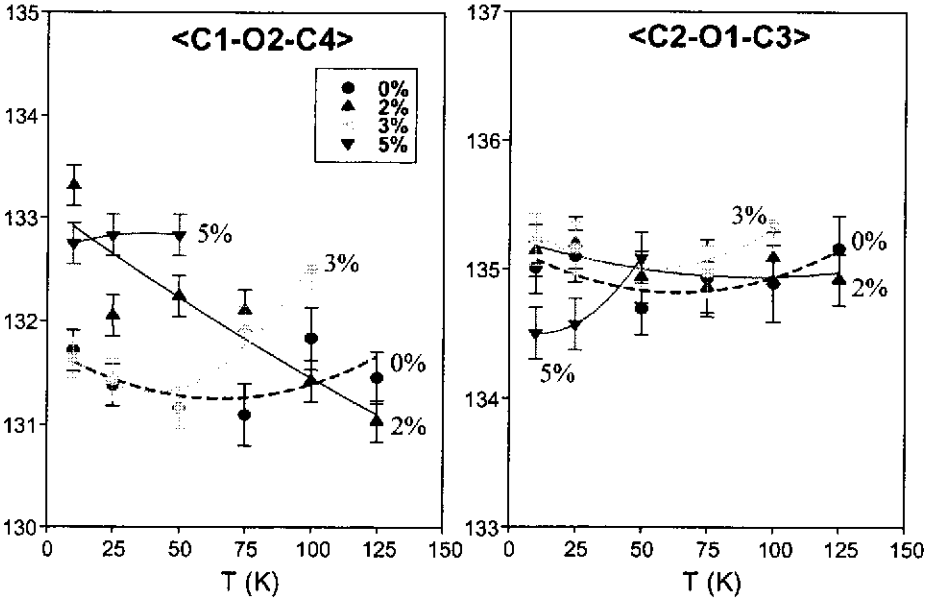

<O1-C1-O6>
<O1-C1-O4>
<O1-C1-O5>
T (K)
0%
2%
3%
5%


<O5-C1-O6>
<O4-C1-O5>
<O4-C1-O6>
T (K)
0%
2%
3%
5%


<C1-O2-C2>
<C1-O2-C3>
T (K)
0%
2%
3%
5%


<C1-O1-C2>
<C1-O1-C3>
<C1-O4-C2>
T (K)
0%
2%
3%
5%


<C1-O3-C3>
<C1-O6-C2>
<C2-O2-C3>
T (K)
0%
2%
3%
5%


<C1-O2-C4>
<C2-O1-C3>
T (K)
0%
2%
3%
5%

Summary

The current work consisted in the synthesis and the characterisation of a new family of doped vanadium sesquioxides, of nominal formula $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. The thesis is divided in three parts as follows.

The first part gives a presentation of the family of the vanadium sesquioxides (chapter 1), and of the various techniques used for the present study (chapter 2). V_2O_3 with corundum-type structure is well known to exhibit a Mott-Hubbard type Metal/Insulator transition at 160 K, accompanied by a symmetry change (from rhombohedral to monoclinic). Several substitutions on the vanadium and the oxygen sites have already been carried out, and their effects on the transition are primarily of two types : stabilizing either the metallic phase or the insulating phase.

The second part deals with the synthesis (chapter 3) and the structural study (chapters 4 and 5) of $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. The very delicate preparation ($x \leq 20\%$) involved the solid state reaction of small batches of V_2O_3 and MoO_2 mixtures. The appearance of an intermediate phase during reaction suggested another synthetic way starting from $Mo_{1-y}V_yO_2$ and V_2O_3. The doped compounds can also be prepared by reduction of $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ under diluted hydrogen. E.P.R. measurements revealed the presence of paramagnetic V^{4+} centers due to oxidation, at a level which is negligible in comparison with the Mo doping level. Chapter 4 is mostly devoted to the influence of substitution on the room temperature crystal structure, as refined from X-ray and neutron powder diffraction patterns. Substitution lowers the octahedral distortion and induces an increase of the cation-oxygen distances, in agreement with a 3+ oxidation state of the molybdenum. The effect of Mo-doping on V_2O_3 is unprecedented since it increases the c/a ratio of hexagonal cell parameters with a decrease of the intercationic distances. It also lowers the Metal/Insulator transition temperature, the rhombohedral metallic phase being stable down to the lowest temperatures for all doped samples with doping rate greater than 6%. The structural evolution with respect to doping of the metallic and insulating phases at low T [10 – 300 K] is presented in the chapter 5. In the monoclinic phase, the doped compounds exhibit a negative thermal expansion coefficient. In the rhombohedral phase, the octahedral distortion increases and decreases with temperature for $x = 0$ and $x = 0.20$, respectively.

The third part of this thesis is devoted to the electronic transport (chapter 6) and magnetic (chapter 7) properties of $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$, which show abrupt variations at the structural transition. At room temperature (metallic phase), resistivity seems to pass through a maximum for $x = 3\%$. Microwave measurements of the conduction have been performed on the $x = 0$ and $x = 2\%$ samples. The magnetic study (susceptibility, magnetic moment) was carried out on powdered samples in the thermal range [2 - 300 K] under magnetic field [0 - 7 T]. In the paramagnetic state, the effective magnetic moment presents a singular evolution (maximum for $x = 5\%$), which could be due to the appearance of a strong spin-orbit coupling. The unexpected presence of a very small ferromagnetic component was detected in the E.P.R. spectra and magnetization curves of all slightly oxidized samples. The low temperature magnetic structure is similar to that of V_2O_3, with a progressive reorientation upon doping of the magnetic moments apart from the pseudo-hexagonal plane. No magnetic ordering has been detected for the highest doping rates.

Keywords

Mott-Hubbard Metal/Insulator transition
Vanadium sesquioxide V_2O_3
Trivalent molybdenum doping
V^{3+}, V^{4+}, Mo^{3+}
X-rays and neutron powder diffraction
Corundum-type structure
Low temperature characterisation
Structure/properties relationships
Electronic paramagnetic resonance
Electronic transport
Susceptibility and magnetisation
Magnetic structure

Résumé

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse et la caractérisation d'une famille inédite de sesquioxydes de vanadium dopés de formulation $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. Le mémoire est structuré en trois parties présentées comme suit.

La première partie présente la famille des sesquioxydes de vanadium (chapitre 1), et les diverses techniques utilisées dans le présent travail (chapitre 2). V_2O_3, de structure type corindon, a été très étudié en raison de la transition Métal-Isolant de type Mott-Hubbard qu'il subit à 160 K, avec changement de symétrie rhomboédrique-monoclinique. Plusieurs substitutions, à la fois sur le site du vanadium et de l'oxygène, ont déjà pu être réalisées et leurs effets sur la transition sont essentiellement de deux types : stabiliser la phase métallique ou la phase isolante.

La seconde partie concerne la synthèse (chapitre 3) et l'étude structurale de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. La préparation des échantillons ($x \leq 20\%$) est très délicate. Elle a été réalisée par petites quantités en voie solide, à partir de mélanges pulvérulents de V_2O_3 et MoO_2. La présence de $Mo_{1-y}V_yO_2$ comme phase intermédiaire de synthèse a suggéré un autre mode de préparation, à partir de cette phase et V_2O_3. La réduction de $(V_{1-x}Mo_x)_2O_{5+z}$ sous hydrogène dilué est une autre voie possible. La spectroscopie R.P.E. a révélé l'existence de centres paramagnétiques V^{4+}, signe d'une légère oxydation des matériaux, négligeable par rapport aux niveaux de dopage étudiés. Le chapitre 4 est principalement consacré à l'étude de l'influence de la substitution sur la structure à température ambiante, déterminée à partir d'enregistrements de diffraction X et neutronique sur poudres. Elle diminue la distorsion octaédrique et s'accompagne d'un accroissement des distances cation-oxygène, consistant avec un degré d'oxydation +3 du molybdène. La substitution par Mo^{3+} a la particularité d'accroître le rapport c/a des paramètres de maille hexagonaux et de diminuer les distances inter-cationiques. Elle abaisse la température de transition Métal/Isolant jusqu'à la faire disparaître pour un taux de dopage supérieur à 6%. L'étude des variations structurales avec la température, de 10 à 300 K, est présentée au chapitre 5. Dans la forme monoclinique, les composés dopés présentent un coefficient d'expansion thermique négatif. Dans la forme rhomboédrique, la distorsion octaédrique diminue au refroidissement pour $x = 0$, mais elle augmente pour $x = 0.20$.

La troisième partie est consacrée à une étude des propriétés de transport (chapitre 6) et magnétiques (chapitre 7), qui montrent une brusque variation à la transition structurale de $(V_{1-x}Mo_x)_{2-\delta}O_3$. L'évolution en fonction de x de la résistivité à température ambiante (phase métallique) semble passer par un maximum pour $x = 3\%$. Des mesures de pertes diélectriques ont permis une mesure indirecte de la conduction pour les échantillons $x = 0\%$ et $x = 2\%$. Les mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation (T variant de 2 à 300 K, H de 0 à 7 T) ont montré que le moment magnétique effectif, dans l'état paramagnétique, présente une évolution singulière en fonction de x (maximum pour $x = 5\%$), pouvant résulter de l'établissement d'un fort couplage spin-orbite. La présence d'une composante ferromagnétique très faible a été détectée par mesures d'aimantation sous champ et par spectroscopie R.P.E. dans les échantillons légèrement oxydés. La structure magnétique à basse température est similaire à celle de V_2O_3, à ceci près que la direction du moment s'éloigne du plan pseudo-hexagonal lorsque le dopage augmente. Aucun ordre magnétique à basse température n'a été observé pour les composés les plus dopés.

Mots clés

Transition Métal/Isolant de Mott-Hubbard
Sesquioxyde de vanadium V_2O_3
Dopage au molybdène trivalent
V^{3+}, V^{4+}, Mo^{3+}
Diffraction X et neutronique sur poudres
Structure cristalline type corindon
Caractérisation à basse température
Relations structure/propriétés
Résonance paramagnétique électronique
Transport électronique
Susceptibilité magnétique et aimantation
Structure magnétique