

## Etude des Phases du Système $\text{FeVO}_4\text{-VO}_2$ , Obtenues par Synthèse Hydrothermale à 70 kbar et 1000°C

J. MULLER, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO

Laboratoire des Rayons X, 166X-25, Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex, France

Received April 19, 1976

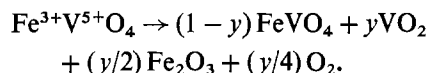
The solid solutions,  $\text{Fe}_x^{3+}\text{V}_x^{5+}\text{V}_{2(1-x)}^{4+}\text{O}_4$ , have been synthesized at 70 kbar and 1000°C under hydrothermal conditions. Their structure is rutile-type when  $x < 0.66$ , whereas it is  $\alpha\text{-PbO}_2$ -type when  $x > 0.66$ . In the latter zone, four different phases have been obtained. For  $x > 0.9$ , these compounds have an orthorhombic symmetry (*O*) if the cations are disordered, while the symmetry lowers to monoclinic (*Mβ*) if the cations are ordered. When  $0.66 < x < 0.75$  only one monoclinic phase (*Mγ*) has been obtained. The transition from *Mβ* to *Mγ* or from *O* to *Mγ* occurs through a triclinic phase *T* which is stable for  $0.75 < x < 0.9$ . A single-crystal structural refinement of this phase has been carried out and seems to indicate that this phase is also disordered.

### I. Introduction

Les seuls travaux concernant le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$  ont, jusqu'à présent, été réalisés à la pression ordinaire. En particulier, Galy *et al.* (1) ont étudié la solution  $\text{Fe}_x^{3+}\text{V}_x^{5+}\text{V}_{2(1-x)}^{4+}\text{O}_4$  pour des valeurs de  $x$  allant de 0 à 0.25. Les composés obtenus ont une structure de type rutile, mais à 300 K, des distorsions abaissent la symétrie par rapport à la symétrie idéale quadratique. Une étude parallèle de la solution  $\text{Cr}_2\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  a montré (2, 3) que lorsque le taux de chrome augmente, apparaissent successivement les phases  $M_1$  ( $P2_1/c$ ), *T* ( $P\bar{1}$ ),  $M_2$  ( $C2/m$ ) et  $M_4$  ( $P2/m$ ); cette dernière phase n'est peut-être qu'une phase  $M_2$  désordonnée (4).

Récemment (5), nous avons montré que l'orthovanadate de fer  $\text{FeVO}_4$  de symétrie triclinique à la pression ordinaire, subit sous l'effet d'une pression supérieure à 15 kbar une diminution de volume de 23% en adoptant soit une structure désordonnée de type  $\alpha\text{PbO}_2$  (*Pbcn*), soit une structure ordonnée isotype de la Wolframite  $\text{NiWO}_4$  ( $P2/c$ ). Dans ces deux phases que nous avons notées respectivement  $\text{FeVO}_4\text{III}$  et  $\text{FeVO}_4\text{IV}$ , les deux types de

cations possèdent une coordination octaédrique. Ces phases ne diffèrent que par la répartition ordonnée ou désordonnée des cations. Lorsque la transformation sous pression est réalisée en l'absence d'agent oxydant, on observe une réduction partielle du vanadium suivant le schéma :



Le dioxyde de vanadium entre alors en solution solide avec  $\text{FeVO}_4$  pour donner un composé de formule  $\text{Fe}_x^{3+}\text{V}_x^{5+}\text{V}_{2(1-x)}^{4+}\text{O}_4$ .

Nous avons donc entrepris la synthèse, sous haute pression, des solutions solides entre  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{VO}_2$  afin de déterminer quel pourcentage de  $\text{VO}_2$  pouvait entrer en solution, en conservant une structure dont l'enchaînement des octaèdres est du type  $\alpha\text{PbO}_2$ .

### II. Techniques expérimentales

Les oxydes de départ sont constitués par  $\text{FeVO}_4$  et  $\text{VO}_2$ . Ce dernier est préparé par réduction ménagée de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en atmosphère d'ammoniac à 400°C et recuit sous vide primaire à 600°C.  $\text{FeVO}_4$  est obtenu par

réaction d'un mélange stoechiométrique de  $V_2O_5$  et  $Fe_2O_3$  à  $750^\circ C$ . La synthèse des solutions solides a été effectuée à une pression de 70 kbar dans un appareillage de type "Belt" modifié et à une température de  $1000^\circ C$ . Afin d'obtenir un meilleur état de cristallisation, nous avons effectué la réaction en milieu hydrothermal en ajoutant une goutte d'eau dans la capsule. Nous avons remarqué que l'addition d'eau, permettait, en plus, d'éviter une réduction du vanadium de l'état  $5+$  à l'état  $4+$ , et par conséquent de conserver le rapport  $FeVO_4/VO_2$  fixé avant réaction. Tous les produits de départ et de réaction ont été contrôlés aux rayons X à l'aide d'une chambre de Guinier, travaillant sous vide à la longueur d'onde  $K\alpha$  du chrome. Seuls les échantillons exempts d'impuretés ont été conservés. Dans certains cas, la valence moyenne du vanadium a été déterminée en oxydant l'échantillon et en mesurant la variation de poids à l'aide d'une thermobalance Sctaram MTB 10-8.

### III. Diagramme de phases relatif aux solutions $Fe_x^{3+}V_x^{5+}V_{2(1-x)}^{4+}O_4$

#### (1) $0.9 < x < 1$

Dans ce domaine, nous avons pu mettre en évidence deux phases, l'une orthorhombique, l'autre monoclinique, toutes deux ayant une structure de type  $\alpha PbO_2$ . Il est logique de penser que la phase orthorhombique, que nous

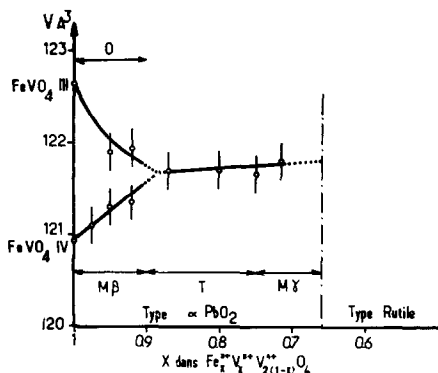


FIG. 1.  $V=f(x)$ . Diagramme des phases haute pression  $Fe_x^{3+}V_x^{5+}V_{2(1-x)}^{4+}O_4$ . O = orthorhombique; T = triclinique; Mβ et Mγ = monoclinique.

appellerons O, constitue le prolongement vers des valeurs  $x$  voisines de 1 de la forme haute pression désordonnée de l'orthovanadate  $FeVO_4$  III. De même la phase monoclinique, que nous noterons Mβ est à rapprocher de la forme haute pression ordonnée  $FeVO_4$  IV et doit donc être une phase partiellement ordonnée. Dans  $FeVO_4$  IV, l'angle monoclinique est, suivant les conventions internationales, l'angle  $\beta$  et vaut  $90.87^\circ$ . Lorsque  $x$  varie de 1 à 0.9, environ, cet angle diminue et tend vers  $90^\circ$ . Par conséquent, la symétrie métrique tend à devenir orthorhombique. La Fig. 1 montre que, à la précision des mesures près, les volumes des mailles élémentaires des phases O et Mβ tendent vers une même valeur.

#### (2) $0.75 < x < 0.9$

Une seule phase apparaît dans cet intervalle. Le spectre de diffraction d'un échantillon polycristallin s'indexe dans une maille orthorhombique de type  $\alpha PbO_2$ . Cependant, nous verrons par la suite qu'une étude sur monocristal a abouti à l'adoption d'une symétrie triclinique. C'est pourquoi cette phase est notée T.

#### (3) $0.66 < x < 0.75$

On observe dans cette zone une seule phase, de symétrie monoclinique, la structure restant de type  $\alpha PbO_2$ . Le Tableau I rassemble les paramètres de maille des différentes phases lorsque  $x$  varie de 1 à 0.66. Il y apparaît, en particulier, l'évolution des trois angles de la maille lorsqu'on garde les paramètres  $a, b, c$ , dans les mêmes directions que dans la phase  $FeVO_4$  III. Dans la zone  $0.66 < x < 0.75$ , la solution solide est notée Mγ et il semble logique, pour plus de clarté, de la décrire de façon non conventionnelle. Le Tableau II contient l'indexation et les paramètres de maille d'un échantillon polycristallin de composition  $Fe_{0.716}^{3+}V_{0.716}^{5+}V_{0.586}^{4+}O_4$  ( $x=0.716$ ). D'après cette indexation, les groupes d'espace possible sont du type P. D'autre part, la structure Mγ se déduisant de la structure  $\alpha PbO_2$  par un abaissement de symétrie, les éléments de symétrie présents dans Mγ doivent déjà exister dans Pbcn, groupe d'espace de  $\alpha PbO_2$ . Ce groupe d'espace s'écrit de manière complète:  $P2_1/b2/c2_1/n$ . Le miroir n, per-

TABLEAU I

EVOLUTION DES PARAMÈTRES DE MAILLE DES DIFFÉRENTES PHASES ISOTYPES DE  $\alpha$ PbO<sub>2</sub>

Phase	$x$	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
FeVO <sub>4</sub> III	1	4.470	5.587	4.911	90°	90°	90°
$M\beta$	>0.9	~4.49	~5.54	~4.87	90°	~91°	90°
$T$	$0.75 \leq x \leq 0.9$	~4.49	~5.55	~4.88	90°	90°	90°
$M\gamma$	$0.66 < x < 0.75$	~4.49	~5.54	~4.90	90°	90°	~91°

pendiculaire à  $c$ , ne peut exister dans le système monoclinique, il est donc supprimé et le seul groupe d'espace possible est alors  $P2_1$ .

(4)  $x < 0.66$

Pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0.66 et 0, c'est à dire jusqu'au dioxyde VO<sub>2</sub>, la structure n'est plus du type  $\alpha$ PbO<sub>2</sub>, mais du type rutile. Nous retrouvons des phases

identiques à celles qui ont été synthétisées à la pression ordinaire.

(5)  $x = 0.66$

Comme nous venons de le voir, cette valeur constitue la limite d'existence des solutions de structure  $\alpha$ PbO<sub>2</sub>. Il n'a jamais été possible de synthétiser à l'état pur la phase ayant cette composition, c'est à dire FeV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. En effet, il se produit une dismutation aboutissant à la coexistence d'une solution de type  $M\gamma$  ( $x > \frac{2}{3}$ ) et d'une solution de type rutile déformé ( $x < \frac{2}{3}$ ). Nous avons donc renoncé à étudier la zone entourant la valeur  $\frac{2}{3}$  (Fig. 1).

TABLEAU II

DIAGRAMME DE DIFFRACTION ( $\lambda$ CrK $\alpha$ ) DE  
Fe<sub>0.716</sub><sup>3+</sup>V<sub>0.716</sub><sup>5+</sup>V<sub>0.568</sub><sup>4+</sup>O<sub>4</sub> ( $M\gamma$ )<sup>a</sup>

$hkl$	$d_{obs}$	$d_{cal}$	$I_{obs}^b$
1 0 $\bar{1}$	3.523	3.519	<i>M</i>
1 0 1	3.457	3.452	<i>F</i>
1 1 $\bar{1}$	2.859	2.859	<i>FF</i>
1 1 1	2.823	2.823	<i>FF</i>
0 0 2	2.767	2.767	<i>M</i>
0 2 0	2.453	2.452	<i>M</i>
0 1 2	2.411	2.410	<i>M</i>
2 0 0	2.243	2.243	<i>ff</i>
1 2 0	2.152	2.152	<i>F</i>
1 1 $\bar{2}$	2.138	2.138	<i>M</i>
1 1 2	2.109	2.108	<i>F</i>
1 2 $\bar{1}$	2.011	2.011	<i>f</i>
1 2 1	1.999	1.999	<i>f</i>
0 2 2	1.834	1.835	<i>M</i>
2 0 $\bar{2}$	1.760	1.760	<i>ff</i>
2 0 2	1.726	1.726	<i>ff</i>
1 0 $\bar{3}$	1.718	1.718	<i>M</i>
1 0 3	1.695	1.695	<i>M</i>
2 2 0	1.655	1.655	<i>FF</i>

<sup>a</sup>  $a = 4.487$  (2) Å;  $b = 5.536$  (2) Å;  $c = 4.903$  (2) Å;  $\gamma = 91.12^\circ$ .

<sup>b</sup> *FF* = très forte, *F* = forte, *M* = moyenne, *f* = faible, *ff* = très faible.

#### IV. Détermination de la structure de la phase $T$

(1) Affinement et détermination de la symétrie

Pour la composition Fe<sub>0.75</sub><sup>3+</sup>V<sub>0.75</sub><sup>5+</sup>V<sub>0.5</sub><sup>4+</sup>O<sub>4</sub>, de petits monocristaux de 0.015 cm de côté ont été obtenus. D'après le diagramme de poudre, la symétrie est orthorhombique et aucune raie de surstructure n'est visible. L'étude d'un monocristal par la méthode de précession de Buerger avec des temps de pose très longs (>100 h) nous a apporté trois résultats:

- la symétrie métrique est orthorhombique;
- il apparaît sur les photographies, des taches de diffraction très faibles pour les couples  $hkl$  suivants:

$$hk0: h + k = 2n + 1 \text{ (1 tache)}$$

$$0kl: k = 2n + 1$$

$$h0l: l = 2n + 1$$

Ces relations impliquent que, par rapport au groupe d'espace  $Pbcn$  de  $\alpha$ PbO<sub>2</sub>, il y a suppression des miroirs  $b$ ,  $c$  et  $n$ .

— Dans les plans  $hk1$  et  $hk2$ , les raies très faibles ont des intensités telles que

$$I_{hk1,2} = I_{\bar{h}\bar{k}1,2}$$

$$I_{\bar{h}\bar{k}1,2} = I_{hk1,2}$$

$$I_{hk1,2} \neq I_{h\bar{k}1,2}$$

Cette dernière relation implique que la symétrie réelle est au plus monoclinique et que  $c$  est l'axe monoclinique. Le groupe d'espace doit être un sous groupe de  $Pbcn$  et le seul groupe envisageable est alors  $P2_1$ .

Un monocristal suffisamment gros nous a permis de tailler une sphère de 0.012 cm de diamètre moyen. En explorant la sphère d'Ewald dans toutes les directions, 2100 réflexions ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100. La longueur d'onde utilisée était celle de la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Les corrections d'absorption pour la sphère ( $\mu R = 0.56$ ) et de Lorentz-Polarisation ont été appliquées. Après avoir moyenné les intensités en respectant la symétrie monoclinique, et après avoir éliminé les raies telles que  $F < 2.5 \sigma$ ,<sup>1</sup> 958 réflexions ont été retenues pour l'affinement. Celui-ci a été mené à l'aide du programme ORFLS modifié, en considérant les facteurs de diffusion des atomes neutres (6) et en tenant compte de la dispersion anormale relative à la radiation du molybdène (7). Les paramètres initiaux des positions atomiques sont ceux de  $\alpha\text{PbO}_2$ . L'affinement converge rapidement et, en considérant des facteurs de température anisotropes, le résidu cristallographique  $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_0|$  se stabilise à la valeur 0.039, et le résidu pondéré  $wR$  à 0.025. Cependant, l'affinement ne nous a pas semblé satisfaisant à cause des grandes erreurs obtenues sur les positions atomiques. Le Tableau III, qui rassemble les erreurs relatives aux cations, fait apparaître en particulier que l'incertitude sur la valeur  $z$  des cations est trop forte. Dans le groupe  $P2_1$  (axe monoclinique  $c$ ), les atomes sont nécessairement en position  $2a$ .

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

<sup>1</sup>  $\sigma$  est l'erreur commise sur la valeur de  $F$ .

TABLEAU III

COMPARAISON DES INCERTITUDES SUR LES POSITIONS DES CATIONS DANS LA PHASE  $T$  EN ENVISAGEANT LES GROUPES D'ESPACE  $P2_1$  ET  $P\bar{1}$

Atome	Incertitude	Valeur de l'incertitude	
		$P2_1$	$P\bar{1}$
(V, Fe) (1)	$\Delta x$	0.00068	0.00023
	$\Delta y$	0.00047	0.00018
	$\Delta z$	0.00159	0.00015
(V, Fe) (2)	$\Delta x$	0.00066	0.00023
	$\Delta y$	0.00043	0.00019
	$\Delta z$	0.00157	0.00015

La présence de l'axe hélicoïdal impose donc une différence de  $\frac{1}{2}$  entre les cotes des deux positions équivalentes. Nous avons alors pensé que cette contrainte entraînait une grande erreur  $\Delta z$ , sur les positions des cations, sans empêcher le résidu  $R$  de tomber à une valeur correcte parce que la différence des cotes de deux cations en position équivalente était en réalité proche de  $\frac{1}{2}$  mais non rigoureusement égale à cette valeur. D'autre part certains coefficients de température  $\beta_{ii}$  avaient une valeur assez forte.

Afin de supprimer la contrainte due à l'axe hélicoïdal, il était nécessaire d'envisager le groupe d'espace triclinique  $P\bar{1}$ . Les intensités collectées ont alors été moyennées en respectant cette symétrie et l'affinement a été repris en traitant 960 réflexions. Le résidu  $R$  se stabilise à la valeur 0.048 et le résidu  $wR$  à la valeur 0.029, qui sont des valeurs analogues à celles obtenues précédemment.<sup>2</sup> Mais les erreurs  $\Delta z$  sur les cotes des cations sont dix fois plus faibles en envisageant  $P\bar{1}$  qu'en envisageant  $P2_1$  (Tableau III) et les coefficients d'agitation thermique ont des valeurs plus convenables. Il nous paraît donc évident que les solutions solides synthétisées pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0.9 et 0.75 environ ont une symétrie réelle triclinique, même si les diffractogrammes de poudres correspondants s'indexent dans une maille orthorhombique.

<sup>2</sup> Un tableau des facteurs de structure observés et calculés a été déposé sous le NAPS.

TABLEAU IV

PARAMÈTRES DE POSITION ET D'AGITATION THERMIQUE DE LA PHASE  $T\text{Fe}_{0.75}^{3+}\text{V}_{0.75}^{5+}\text{V}_{0.5}^{4+}\text{O}_4$ 

	(V,Fe)(1)	(V,Fe)(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
<i>x</i>	0.9996(2)	0.4997(2)	0.2659(7)	0.2306(7)	0.2658(7)	0.7635(7)
<i>y</i>	0.1700(2)	0.6697(2)	0.3790(6)	0.1190(6)	0.6215(6)	0.1206(6)
<i>z</i>	0.2524(2)	0.2475(2)	0.4160(6)	0.9151(6)	0.9154(6)	0.5848(6)
$\beta_{11}$	0.0134(4)	0.0134(4)	0.008(1)	0.014(1)	0.014(1)	0.009(1)
$\beta_{22}$	0.0096(4)	0.0106(4)	0.0072(9)	0.0065(9)	0.0059(9)	0.008(1)
$\beta_{33}$	0.0094(3)	0.0093(3)	0.009(1)	0.007(1)	0.008(1)	0.008(1)
$\beta_{12}$	0.0002(4)	-0.0003(4)	-0.0000(9)	0.0008(9)	-0.0018(9)	-0.0001(9)
$\beta_{13}$	0.0013(3)	-0.0006(3)	0.0002(9)	0.0003(9)	0.0022(9)	0.0001(9)
$\beta_{23}$	-0.0015(3)	0.0022(4)	0.0008(8)	-0.0007(8)	-0.0007(8)	0.00018(8)

TABLEAU V

DISTANCES INTERATOMIQUES DANS LA STRUCTURE DE LA PHASE *T*

Octaèdre (V,Fe) (1)			
	Å		Å
<i>M</i> (1)-O(1)	1.842(3)	<i>M</i> (1)-O(3)	1.848(3)
<i>M</i> (1)-O(2)	1.965(3)	<i>M</i> (1)-O(4)	1.956(3)
<i>M</i> (1)-O(2)	2.071(3)	<i>M</i> (1)-O(4)	2.084(3)
Moyenne <i>M</i> -O = 1.961(3) Å			
O(1)-O(2)	2.842(4)	O(2)-O(3)	2.759(5)
O(1)-O(3)	2.876(5)	O(2)-O(4)	2.780(5)
O(1)-O(4)	2.788(5)	O(2)-O(4)	2.780(5)
O(1)-O(4)	2.769(5)	O(3)-O(4)	2.833(5)
O(2)-O(2)	2.584(7)	O(3)-O(4)	2.639(5)
O(2)-O(3)	2.770(5)	O(4)-O(4)	2.635(7)
Octaèdre (V,Fe) (2)			
	Å		Å
<i>M</i> (2)-O(1)	2.088(3)	<i>M</i> (2)-O(3)	1.949(3)
<i>M</i> (2)-O(1)	1.968(3)	<i>M</i> (2)-O(3)	2.081(3)
<i>M</i> (2)-O(2)	1.858(3)	<i>M</i> (2)-O(4)	1.845(3)
Moyenne <i>M</i> -O = 1.965(3) Å			
O(1)-O(1)	2.617(6)	O(1)-O(4)	2.770(5)
O(1)-O(2)	2.836(5)	O(2)-O(3)	2.796(5)
O(1)-O(3)	2.789(5)	O(2)-O(3)	2.786(5)
O(1)-O(3)	2.785(5)	O(2)-O(4)	2.877(5)
O(1)-O(3)	2.646(5)	O(3)-O(3)	2.622(7)
O(1)-O(4)	2.773(5)	O(3)-O(4)	2.831(5)

La distance moyenne *M*-O dans les deux séries d'octaèdres indépendants de la structure est de 1.961 Å et 1.965 Å (Tableau V). Si nous retranchons la contribution du fer en prenant

une distance Fe-O égale à 2.0305 (8), nous trouvons des distances V-O égales à 1.919 Å et 1.926 Å. La valeur théorique de la distance V-O pour l'ion V<sup>5+</sup> en site octaédrique est

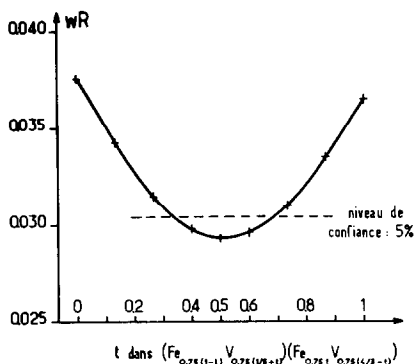


FIG. 2. Variation du résidu pondéré  $wR$  en fonction du paramètre d'ordre  $t$  relatif à la phase triclinique  $T$ .

1.856 Å et dans  $\text{VO}_2$ , la distance  $\text{V}^{4+}-\text{O}$  est de 1.937 Å. Les distances calculées sont bien situées dans l'intervalle 1.856–1.937 Å.

### (2) Etude de l'ordre

Dans la structure  $T$ , il existe deux sites cristallographiques indépendants occupés par les cations. L'existence de ces deux sites ne serait-elle pas due à un ordre partiel entre le fer et le vanadium? La formule s'écrirait alors:  $[\text{Fe}_{0.75(1-t)}\text{V}_{0.75(1-t)}][\text{Fe}_{0.75t}\text{V}_{0.75t}]\text{O}_4$ . Pour  $t=0$ , le fer est entièrement sur le premier site et pour  $t=1$ , il se trouve entièrement sur le second. Nous avons tenté de trancher la question en affinant la structure  $T$  pour plusieurs valeurs du paramètre d'ordre  $t$ . La Fig. 2 représente la variation du résidu pondéré  $wR$  en fonction de  $t$ . Cette fonction passe par un minimum pour  $t=0.5$ , c'est à dire pour le désordre total, mais l'amplitude de variation de  $wR$  est extrêmement faible (2.93 à 3.55%). Cette faible amplitude est normale puisque le fer ne possède que trois électrons de plus que le vanadium, et on ne peut pas conclure avec certitude à un désordre total. Afin de pouvoir exploiter cette courbe, nous avons appliqué le test de Hamilton (9). Celui-ci nous amène à la conclusion suivante: il y a 95 chances sur 100 pour qu'il n'y ait pas plus de 33% des cations répartis de manière ordonnée.

### V. Discussion

Dans le diagramme de phases (Fig. 1), lorsque  $x$  décroît, nous rencontrons successivement les phases  $O$  et  $M\beta$ ,  $T$ ,  $M\gamma$ . Dans le cas

de  $\text{Cr}_2\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ , le passage de  $M_1$  à  $M_2$  s'effectue par l'intermédiaire d'une phase triclinique, donc par l'intermédiaire d'une phase moins symétrique que  $M_1$  et  $M_2$  (2, 3). Nous obtenons le même résultat pour les solutions  $\text{Fe}_x^{3+}\text{V}_x^{5+}\text{V}_{2(1-x)}^{4+}\text{O}_4$  où on passe aussi de  $M\beta$  à  $M\gamma$  par l'intermédiaire d'une phase triclinique. Cependant, le diagramme de phases est compliqué par le fait que pour  $x > 0.9$ ,  $O$  et  $M\beta$  existent simultanément. Le problème qui se pose alors est de savoir comment s'effectuent les transitions  $O \rightarrow T$  et  $M\beta \rightarrow T$ ; y-a-t-il une discontinuité pour  $x = 0.9$ ? Il est difficile de répondre à cette question parce qu'il faudrait un tracé très précis du diagramme, c'est-à-dire qu'il faudrait synthétiser  $O$  et  $M\beta$  à l'état pur. Ceci n'a jamais été possible car les techniques hautes pressions actuelles ne permettent pas un contrôle rigoureux de la température et du potentiel d'oxydo-réduction du milieu réactionnel. Cependant, lors de l'étude de l'ordre dans la phase  $T$ , nous avons vu qu'il y avait de fortes chances pour que cette phase soit désordonnée. Il semble donc logique de supposer que  $T$  est une phase désordonnée et qu'elle constitue le prolongement de  $O$ , phase totalement désordonnée, vers des valeurs  $x < 0.9$ .

Enfin, il est possible que  $O$  ou  $M\beta$  soient en réalité triclinique et seules des études sur monocristal permettraient de lever le doute.

### Remerciements

Nous remercions la D.R.M.E. pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à la réalisation de ce travail.

### Bibliographie

1. J. GALY, A. CASALOT, J. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1**, 227 (1967).
2. M. MAREZIO, D. B. MCWHAN, J. P. REMEIK, AND P. D. DERNIER, *Phys. Rev.* **B5**, 2541 (1972).
3. G. VILLENEUVE, M. DRILLON, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **8**, 1111 (1973).
4. G. VILLENEUVE, Thèse, Bordeaux (1974).
5. J. MULLER ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **14**, 8 (1975).
6. P. A. DOYLE AND P. S. TURNER, *Acta Crystallogr.* **A24**, 390 (1968).
7. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
8. R. L. BLAKE AND R. E. HESSEWICK, *Amer. Mineral.* **51**, 123 (1966).
9. W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).