

## Les Bronzes Oxygénés de Vanadium de Formule $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ : II—Mécanisme de Conduction et Degré D'Oxydation du Cuivre

ANDRÉ CASALOT, DANIELLE LAVAUD, JEAN GALY,  
ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au  
C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33-TALENCE, France*

Received July 6, 1970

The magnetic and electrical properties of the  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$  phase ( $0.85 \leq x \leq 1$ ) are those of localized but mobile carriers. On the basis of the vanadium-oxygen distances the authors show that localized polarons are in the  $\text{V}_1$  and  $\text{V}_3$  sites of the network, the  $\text{V}_1$  subarray being preferentially occupied. They conclude that copper has the oxidation state +I.

### Introduction

L'étude radiocristallographique du système ternaire  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2\text{-Cu}_2\text{O}$  a permis d'identifier trois phases de type "bronze oxygénés de vanadium": une phase  $\alpha$  ( $0 < x \leq 0.02$  à  $620^\circ\text{C}$ ), une phase  $\beta$  ( $0.26 \leq x \leq 0.64$ ) et une phase  $\epsilon$  ( $0.85 \leq x \leq 1$ ) (1).

Dans la phase  $\alpha$  les ions  $\text{Cu}^+$  s'insèrent entre des feuillets de formule  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  dont ils assurent la cohésion. L'apport au réseau de quelques électrons  $d$  entraîne un accroissement sensible de la conductivité.

A. Casalot et P. Hagenmuller ont étudié les propriétés magnétiques et électriques de la phase  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$  en fonction du taux d'insertion  $x$  en cuivre et de la température (2, 3). Ils ont montré que la susceptibilité magnétique suivait une loi de Curie-Weiss au-delà de  $300^\circ\text{K}$  et que la conductivité électrique était du type semiconducteur. De l'étude de la variation avec  $x$  des propriétés magnétiques et électriques, ils concluent toutefois à une évolution progressive avec  $x$  croissant vers des propriétés métalliques; ils proposent finalement un mécanisme de conduction par sauts entre des domaines de délocalisation d'autant plus étendus que  $x$  est plus grand. J. B. Goodenough a approfondi le mécanisme de cette évolution et l'a généralisé à l'ensemble des bronzes  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5\beta$ : les électrons  $d$  provenant des centres  $\text{V}_1$  ("small polarons") se déplacent le long de l'axe  $\text{O}_y$  par l'intermédiaire d'orbitales moléculaires  $\text{V}_3\text{-O}_7\text{-V}_3$  parallèles à cet axe, dont le

nombre est d'autant plus élevé que les ions  $\text{Cu}^+$  insérés ont plus nombreux (4).

Les propriétés magnétiques et électriques de la phase  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$  ont été étudiées par l'un de nous en fonction de la température et de la composition (5). Les résultats mis en évidence étaient très voisins de ceux antérieurement obtenus au laboratoire pour la phase homologue riche en argent  $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5\delta$  ( $0.67 \leq x \leq 0.86$ ) (6). Cette analogie avait permis de ne proposer qu'un seul mécanisme de conduction pour ces deux phases, compte tenu de la proximité prévisible des structures cristallines.

La structure de la phase  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$  ayant été déterminée dans la première partie de cette publication (7), il devenait possible d'en interpréter les propriétés magnétiques et électriques. Notre but était de préciser le mécanisme de conduction et d'en déduire sans ambiguïté le degré d'oxydation du cuivre au sein des tunnels oxygénés.

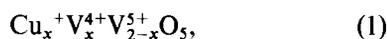
### Propriétés Magnétiques

Les phases  $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5\epsilon$  présentent toutes à basse température des interactions antiferromagnétiques relativement importantes. Celles-ci se caractérisent par une température de Néel pratiquement indépendante de  $x$  ( $T_N \approx 125^\circ\text{K}$ ).

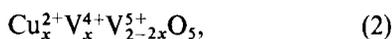
A température plus élevée la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss. Dans le domaine paramagnétique la constante de Curie par atome de vanadium tétravalent (ou constante de Curie

atomique) C<sub>V<sup>4+</sup></sub> ne varie que très légèrement avec  $x$ : elle décroît linéairement de 0.403 (pour  $x = 0.85$ ) à 0.377 (pour  $x = 1$ ).

L'analogie avec la phase Ag<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>δ et la différence sensible de comportement entre le cuivre d'une part, le magnésium, le zinc et le cadmium de l'autre nous amenait à penser que le cuivre était vraisemblablement au degré d'oxydation +I. Mais en fait aucune des deux configurations



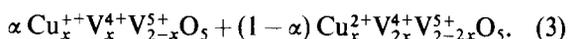
ou



n'était absolument exclue, ni bien entendu leurs intermédiaires. Le moment magnétique total se déduit, lorsque plusieurs ions magnétiques sont présents, de l'additivité des constantes de Curie des atomes isolés porteurs de moment.

La configuration (1), qui ne comporte qu'un seul type d'ions paramagnétiques (V<sup>4+</sup>) conduit à une constante de Curie molaire théorique égale à 0.375  $x$  dans l'hypothèse de la seule contribution de spin. Celle-ci serait de 1.125 $x$  pour la configuration (2) par suite de la présence simultanée des ions Cu<sup>2+</sup> et V<sup>4+</sup>.

Les constantes de Curie molaires expérimentales sont données au Tableau I. Leur comparaison avec les valeurs théoriques peut laisser supposer que dans une grande partie du domaine d'existence de la phase  $\epsilon$  les ions Cu<sup>+</sup> coexistent avec quelques ions Cu<sup>2+</sup>.  $\alpha$  étant la fraction du cuivre qui se trouve à l'état monovalent, Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> $\epsilon$  s'écrit:



Les valeurs de  $\alpha$  et le nombre  $N$  d'atomes de vanadium tétravalent correspondants apparaissent également au Tableau I. L'évolution de la constante de Curie montre qu'au moins au voisinage de  $x = 1$ , le cuivre est essentiellement au degré +I.

TABLEAU I

$x$	C <sub>mot</sub> (exp)	C <sub>mot</sub> (théor) (1)	C <sub>mot</sub> (théor) (2)	$\alpha$	$N$
0.85	0.342	0.318	0.954	0.96	0.89
0.90	0.366	0.338	1.014	0.96	0.94
0.95	0.355	0.356	1.068	1.00	0.95
1.00	0.377	0.375	1.125	1.00	1.00

## Propriétés de Transport

La conductivité électrique des diverses phases  $\epsilon$  varie exponentiellement avec la température selon une relation du type:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon/kT). \quad (4)$$

Les courbes  $\log \sigma = f(T^{-1})$  présentent toutes une discontinuité à une température de 140°K, donc légèrement supérieure au point de Néel.

L'énergie d'activation mesurée est voisine de 0.12 eV; elle est toujours plus élevée à basse température ( $\epsilon_{BT}$ ) qu'à haute température ( $\epsilon_{HT}$ ). L'abaissement observé pour l'énergie d'activation ( $\epsilon_{BT} - \epsilon_{HT} \approx 0.02$  eV) résulte de la disparition des couplages antiparallèles de spins qui apparaissent en dessous de la température de Néel. Il permet d'expliquer, au moins qualitativement, la nature de la discontinuité observée pour la conductivité.

A 300°K le coefficient de Seebeck varie très rapidement avec  $x$ . D'abord négatif ( $\alpha = -10\mu\text{V/K}$  pour  $x = 0.85$ ), il change de signe et augmente jusqu'à  $+224\mu\text{V/K}$  pour  $x = 1$ . Le coefficient de Seebeck reste indépendant de la température dans tout l'intervalle de température le long duquel il a été mesuré ( $150 < T < 800^\circ\text{K}$ ). Le signe positif de  $\alpha$  traduit le fait que les porteurs majoritaires sont des trous lorsque  $x \geq 0.90$ . Pour  $0.85 \leq x < 0.90$ ,  $\alpha$  semble résulter de la présence simultanée d'électrons et trous.

Comme le pouvoir thermoélectrique est proportionnel au nombre de porteurs de charge, il faut en conclure que la densité des trous  $n_+$  est indépendante également de la température dans l'intervalle de 150–800K. De la relation générale:

$$\sigma = n_+ \mu_+ e \quad (5)$$

on peut alors déduire que l'énergie d'activation  $\epsilon$  mise en évidence par les mesures de conductivité provient d'une activation de la mobilité  $\mu_+$ . Ce résultat est caractéristique d'un mécanisme de transfert dans lequel des porteurs de charge localisés, mais mobiles, sautent d'un cation à un autre équivalent (hopping). De tels porteurs sont souvent appelés polarons de faible amplitude ("small polarons").

Il est donc important de vérifier si les électrons  $d$  sont effectivement localisés dans certains sites du vanadium et d'en préciser la nature.

## Localisation des V<sup>4+</sup>

Nous donnons à la Fig. 1 une représentation idéalisée des octaédres oxygénés du réseau de la phase  $\epsilon$  parallèlement au plan  $xOy$ . L'axe  $Y$  corres-

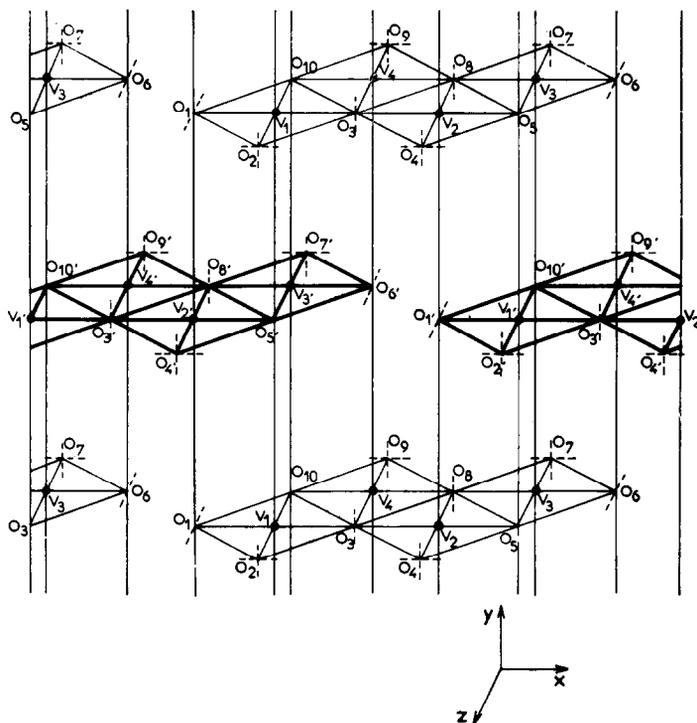


FIG. 1. Chaînes d'octaèdres idéalisés parallèles à l'axe  $b$ . Les pointillés représentent les orbitales  $p$  des oxygènes qui participent nécessairement à des liaisons  $\pi$  avec les orbitales  $t_{2g}$  du vanadium.

pond à l'axe cristallographique  $Oy$ , l'axe  $X$  coïncide sensiblement avec  $Ox$  et l'axe  $Z$  constitue le troisième axe du référentiel cartésien. Dans cette représentation schématique les liaisons  $\sigma$  entre atomes de vanadium et d'oxygène sont donc parallèles aux axes. Les orbitales anioniques  $p$  non actives dans les liaisons cation-anion de type  $\sigma$  sont représentées par des pointillés. Elles participent nécessairement à des liaisons  $\pi$  avec les orbitales  $t_{2g}$  du vanadium. Les principales distances interatomiques cation-anion sont rassemblées au Tableau II.

Le déplacement des atomes de vanadium du centre de symétrie de leurs octaèdres respectifs résulte alors de l'action de deux forces coopératives: les forces de répulsion électrostatiques cation-cation et les interactions cation-anion dont l'importance varie fortement avec la contribution des liaisons  $\pi$  à la liaison vanadium-oxygène.

Dans un oxyde de transition les orbitales anioniques  $p$  sont plus stables que les orbitales  $d$  du métal. Les orbitales  $d$  sont donc antiliantes par rapport aux orbitales  $p$  des anions. Comme l'a montré J. B. Goodenough, le couplage covalent cation-anion stabilise les états  $p$  occupés et déstabilise de ce fait les états  $d$  puisque l'énergie du système se conserve (8). C'est d'ailleurs la raison pour

laquelle il est possible d'utiliser l'état de valence formelle pour représenter le nombre d'électrons  $d$  par cation. Le système stable est celui dans lequel les orbitales  $d$  vides assurent des liaisons fortes avec les anions proches voisins. Il en résulte que les ions

TABLEAU II

$V_1-O_1 = 2.01$	$V_2-O_{1'} = 1.93$
$V_1-O_2 = 1.62$	$V_2-O_3 = 1.74$
$V_1-O_3 = 1.95$	$V_2-O_4 = 1.60$
$V_1-O_{5'} = 1.96$	$V_2-O_5 = 1.99$
$V_1-O_{10} = 2.28$	$V_2-O_8 = 2.35$
$V_3-O_5 = 2.24$	$V_4-O_3 = 2.27$
$V_3-O_6 = 1.89$	$V_4-O_{6'} = 1.89$
$V_3-O_7 = 1.67$	$V_4-O_8 = 1.78$
$V_3-O_8 = 1.87$	$V_4-O_9 = 1.62$
$V_3-O_{10'} = 1.92$	$V_4-O_{10} = 2.16$
$Cu_1-O_2' = 2.03$	$Cu_2-O_2' = 1.94$
$Cu_1-O_4' = 2.50$	$Cu_2-O_4' = 2.50$
$Cu_1-O_7 = 1.99$	$Cu_2-O_7 = 2.02$
$Cu_1-O_{9'} = 2.28$	$Cu_2-O_9 = 2.42$

Distances interatomiques (en Å).

V<sup>5+</sup> tendent à se déplacer du centre de symétrie de leurs sites octaédriques pour former des liaisons doubles et triples qui déstabilisent les orbitales *d* correspondantes. Lorsqu'il se forme une liaison cation-anion de type  $\pi$ , on peut affirmer que l'orbitale *d* engagée dans la liaison est nécessairement vide.

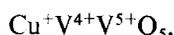
Dans le cas particulier des composés oxygénés du vanadium, les longueurs  $R_{ca}$  des liaisons vanadium-oxygène ont été reliées à la multiplicité de la liaison par J. B. Goodenough (4):

$$\begin{aligned} R_{ca} \leq 1.65 \text{ \AA} & : \text{ triple liaison,} \\ 1.65 < R_{ca} < 1.85 \text{ \AA} & : \text{ double liaison,} \\ R_{ca} > 1.85 \text{ \AA} & : \text{ liaison simple.} \end{aligned}$$

Toutes les distances vanadium-oxygène au sein de la phase Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ε correspondent à des liaisons simples à l'exception de six d'entre elles. Celles-ci sont rassemblées au Tableau III avec la multiplicité correspondante et l'indication des orbitales *d* qui sont déstabilisées du fait des liaisons  $\pi$ .

Nous remarquons incidemment que l'orbitale  $p_z$  de O<sub>6</sub> se trouve partagée identiquement entre deux V<sub>4</sub> le long d'une chaîne parallèle à l'axe *Y*. Elle va donc avoir tendance à déstabiliser l'orbitale  $d_{yz}$  de V<sub>4</sub> et à réduire de ce fait la force de la triple liaison V<sub>4</sub>-O<sub>9</sub>.

L'analyse de ces résultats montre que les seules orbitales *d* qui soient nonliantes et donc susceptibles de contenir un électron *d* sont les orbitales  $d_{xy}$  de V<sub>1</sub> et V<sub>3</sub>. Dans ces conditions il y aura un maximum de deux électrons *d* localisés dans les quatre sites possibles du vanadium. A la limite  $x = 1$  la seule configuration électronique qui puisse être envisagée est alors:



En outre puisque  $V_1\text{-O}_5 = 1.96 \text{ \AA}$  et  $V_1\text{-O}_1 = 2.01 \text{ \AA}$ , alors que  $V_3\text{-O}_{10} = 1.92 \text{ \AA}$  et  $V_3\text{-O}_6 = 1.89$

TABLEAU III

Liaison	Multiplicité	Orbitales déstabilisées	Vanadium concerné
V <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>	3	$d_{yz}$ et $d_{zx}$	V <sub>2</sub>
V <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>	3	$d_{yz}$ et $d_{zx}$	V <sub>1</sub>
V <sub>4</sub> -O <sub>9</sub>	3	$d_{yz}$ et $d_{zx}$	V <sub>4</sub>
V <sub>3</sub> -O <sub>7</sub>	3	$d_{yz}$ et $d_{zx}$	V <sub>3</sub>
V <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	2	$d_{xy}$	V <sub>2</sub>
V <sub>4</sub> -O <sub>8</sub>	2	$d_{xy}$	V <sub>4</sub>

Å, il est clair que l'orbitale  $d_{xy}$  de V<sub>1</sub> est plus stable que l'orbitale  $d_{xy}$  de V<sub>3</sub>. La conduction par trous qu'exprime le coefficient Seebeck se produira donc essentiellement le long des chaînes V<sub>3</sub>-O<sub>10</sub>-V<sub>3</sub>. Il est effectivement possible d'envisager une liaison  $\pi$  le long de cette chaîne, les liaisons  $\sigma$  entre O<sub>10</sub> et les vanadiums V<sub>1</sub> et V<sub>4</sub> étant relativement lâches.

La présence d'atomes de cuivre dans les positions Cu<sub>1</sub> et Cu<sub>2</sub> tend à affaiblir la triple liaison V<sub>1</sub>-O<sub>2</sub> et davantage encore la triple liaison V<sub>3</sub>-O<sub>7</sub>, au point de conférer à celle-ci un certain caractère de double liaison. Une des deux liaisons  $\pi$  possibles entre V<sub>3</sub> et O<sub>7</sub> peut ainsi être considérée comme rompue et remplacée par des liaisons  $\sigma$  (Cu-O).

## Conclusions

L'examen des propriétés chimiques et physiques de la phase Cu<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ε laissait présager la présence de cuivre monovalent dans le réseau de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2). La structure très complexe de cette phase ne permettait pas de trancher définitivement au seul vu de l'environnement des ions cuivre (7).

La comparaison des distances vanadium-oxygène montre en revanche que, sans discussion possible, les électrons *d* sont localisés dans les orbitales  $d_{xy}$  des vanadiums V<sub>1</sub> et V<sub>3</sub>. Une conduction par trous intervient au sein des chaînes V<sub>3</sub>-O<sub>10</sub>-V<sub>3</sub>. Une énergie d'activation de 0.1 eV semble d'ailleurs tout à fait compatible avec un mécanisme de sauts entre atomes de vanadium couplés indirectement par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène. L'existence d'électrons *d* dans les sites V<sub>1</sub> et V<sub>3</sub> explique en outre pourquoi les forces des couplages magnétiques sont relativement fortes. Le fait que la température de Néel soit indépendante de  $x$  doit être rapproché de la variation du nombre *N* d'électrons *d* tel que le laisse apparaître le Tableau I. Tout se passe comme si la stabilité de la structure nécessitait une occupation quasi totale des orbitales  $d_{xy}$  des sites V<sub>1</sub> et V<sub>3</sub> par des électrons *d*.

Le mécanisme de conduction mis en évidence implique donc, sans équivoque possible, que le cuivre présent est essentiellement à l'état monovalent.

## Remerciements

Nous tenons à remercier le Dr. John B. Goodenough du M.I.T. pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués dans cette interprétation des propriétés.

**Bibliographie**

1. A. CASALOT, A. DESCHANVRES, P. HAGENMULLER, ET B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **6**, 1730 (1965).
2. A. CASALOT, thèse Doctorat, Université de Bordeaux, A.O. C.N.R.S. n° 2721.
3. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1341 (1969).
4. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 349 (1970).
5. A. CASALOT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1103 (1969).
6. A. CASALOT, H. CASEMAJOR, P. HAGENMULLER, M. POUCHARD, ET J. ROCH, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 85 (1968).
7. J. GALY, D. LAVAUD, A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **2**, 531 (1970).
8. J. B. GOODENOUGH ET J. M. LONGO, "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite related compounds," Landolt Bornstein Tabellen, Neue Serie III/4a Ed. Springer-Verlag (Berlin) 1970.