

## Propriétés Electriques et Magnétiques des Bronzes Oxyfluorés de Vanadium de Formule $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ ( $0 \leq x \leq 1$ )

ALAIN CARPY, ANDRÉ CASALOT, MICHEL POUCHARD,  
JEAN GALY ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.,  
351 Cours de la libération, 33, TALENCE, France*

Received January 18, 1972

On the basis of the crystal structures, the distribution of the *d* electrons on the vanadium atoms is determined in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  and  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  as well as in the intermediate  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  solid solution ( $0 < x < 1$ ). The statistical distribution of vanadium+IV in the last case is confirmed by conductivity, thermoelectric power and magnetic susceptibility measurements. A slight oxygen-fluorine substitution seems to be sufficient to induce the structural modification.

Les bronzes oxygénés de vanadium de formule  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$  dans lesquels M est un élément d'insertion de degré d'oxydation +I, +II ou +III ont fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire tant sur le plan structural que sur celui des propriétés physiques (1-3). Ces matériaux, généralement semiconducteurs, paraissent riches d'applications en raison de leur grande souplesse de composition qui permet de moduler leurs propriétés physiques. C'est dans cet esprit qu'ont été étudiés plus récemment les bronzes mixtes de formule  $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{T}_y\text{O}_5$  (M = Li, Na; T = Mo, W) (4, 5) et les bronzes oxyfluorés de formule  $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}\text{F}_y$  (M = Li, Na) (6).

### Rappel des Résultats Obtenus dans les Séries

#### $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$

Pouchard et al. avaient mis trois phases en évidence à 600°C dans la série  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (7, 8):

—pour  $0 < x \leq 0.02$  une phase  $\alpha$  orthorhombique isotype de  $\alpha\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  (9), solution solide d'ions  $\text{Na}^+$  dans le réseau de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;

—pour  $0.22 \leq x \leq 0.40$  une phase  $\beta$  monoclinique dont la structure avait été déterminée préalablement par Wadsley pour la composition  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$  (10);

—pour  $0.70 \leq x \leq 1.00$  une phase  $\alpha'$  orthorhombique dont la structure a été précisée (11).

Dans la série  $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ , Galy et Carpy ont pu isoler deux phases à 550°C (12):

—pour  $0.18 \leq x \leq 0.33$  une phase  $\beta$  monoclinique isotype de  $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ;

—pour  $0.95 \leq x \leq 1.00$  une phase  $\alpha'$  orthorhombique dont ils ont déterminé la structure (13);

$\text{NaV}_2\text{O}_5$  constitue la limite supérieure des bronzes oxygénés  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 1$ ), alors que  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  constitue celle des bronzes oxyfluorés  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $x = 1$ ). Les données cristallographiques relatives à ces deux phases sont très voisines, elles sont comparées au Tableau I. Selon Carpy et Galy sur le plan structural, la seule différence est l'existence d'un miroir perpendiculaire à la rangée [100] dans  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ , qui n'existe pas dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (13).

$\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  forment une solution solide continue dont l'existence a été en particulier établie en mesurant l'évolution du point de fusion par ATD. Elle peut s'écrire  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (Fig. 1).

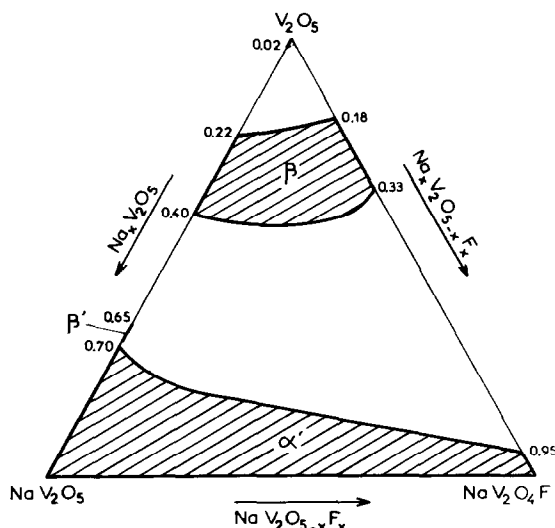
Nous avons étudié l'évolution des propriétés électriques et magnétiques de  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  en fonction du taux de substitution oxygène-fluor.

Les échantillons sont préparés par synthèse directe à partir de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  (7, 12), à 550°C en tube scellé d'or. De longs recuits de plusieurs jours à 550°C sont nécessaires pour que tous les microdomaines susceptibles de se

TABLEAU I

COMPARAISON DES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES DE  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ET  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 

Symétrie	$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ orthorhombique	$\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ orthorhombique
Paramètres cristallins	$a = 11.318 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $b = 3.611 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 4.797 \pm 0.003 \text{ \AA}$	$a = 11.318 \pm 0.005 \text{ \AA}$ $b = 3.609 \pm 0.002 \text{ \AA}$ $c = 4.802 \pm 0.003 \text{ \AA}$
Conditions d'existence	$hk0 \quad k + k = 2n$	$hk0 \quad h + k = 2n$
Groupe spatial	$C_{2v}^7, P2_1/m$	$D_{2h}^{13}, Pmmn$
Densité mesurée	$3.42 \pm 0.02$	$3.50 \pm 0.04$
Densité calculée	3.47	3.52
Z	2	2

FIG. 1. Système  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ - $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  à  $550^\circ\text{C}$ .

former disparaissent et que les solutions solides soient parfaitement homogènes.

### Etude des Propriétés de Transport

#### Mesure de la Conductivité Électrique

La conductivité électrique a été mesurée en fonction de la température pour diverses valeurs de  $x$  par la méthode des quatre pointes (14). Les mesures ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques polycristallins obtenus par compression sous une pression de 15 kb à température ambiante, puis par frittage vers  $1000^\circ\text{K}$  en tube scellé d'or. Leur compacité, c'est à dire le rapport entre la densité apparente du barreau et la densité réelle du composé, variait entre 85 et 90%.

Les courbes  $\log \sigma = f(10^3/T^\circ\text{K})$  relatives aux taux de substitution  $x = 0.10, 0.25, 0.50, 0.75$  et  $1.00$  sont données à la Figure 2. Entre  $200$  et  $500^\circ\text{K}$  les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur pour les cinq produits étudiés; elles sont voisines de  $0.3 \text{ eV}$ . Au delà de  $500^\circ\text{K}$ , il apparaît un changement de pente sur les cinq courbes. Ce phénomène, qui apparaissait déjà pour les bronzes oxygénés reste sans explication (8).

L'énergie d'activation de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  était de  $0.12 \text{ eV}$  (8). Les mesures effectuées sur des échantillons de compositions  $x = 0.05, 0.10, 0.15$  et  $0.20$  montrent que l'énergie d'activation croît très rapidement dès l'insertion d'une légère quantité de fluor (pour  $x = 0.05$ ,  $\Delta E$  est déjà de  $0.25 \text{ eV}$ ) et qu'elle reste ensuite sensiblement constante dans tout le domaine de la solution solide (Fig. 3).

A titre de comparaison, citons des mesures récentes sur monocristal effectuées par Bayard et al. sur  $\text{V}_2\text{O}_5$  et sur les oxyfluorures  $\text{V}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 < x \leq 0.025$ ) (15). Les énergies d'activation sont de  $0.2 \text{ eV}$  pour  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $0.23$  et  $0.18 \text{ eV}$  pour  $x = 0.013$  et  $x = 0.025$  respectivement.

#### Mesure du Pouvoir Thermoélectrique

L'étude de la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température a été effectuée pour diverses valeurs de  $x$  à l'aide d'une cellule mise au point au laboratoire (14). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons analogues aux précédents.

La Figure 4 donne les courbes  $\alpha = f(T^{-1}^\circ\text{K})$  relatives aux phases  $\text{Na}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ . Dans ces deux phases 45 et 55% respectivement des vanadiums présents sont à l'état de centres  $\text{V}^{4+}$ , l'écart par rapport à  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (50% de  $\text{V}^{4+}$ )

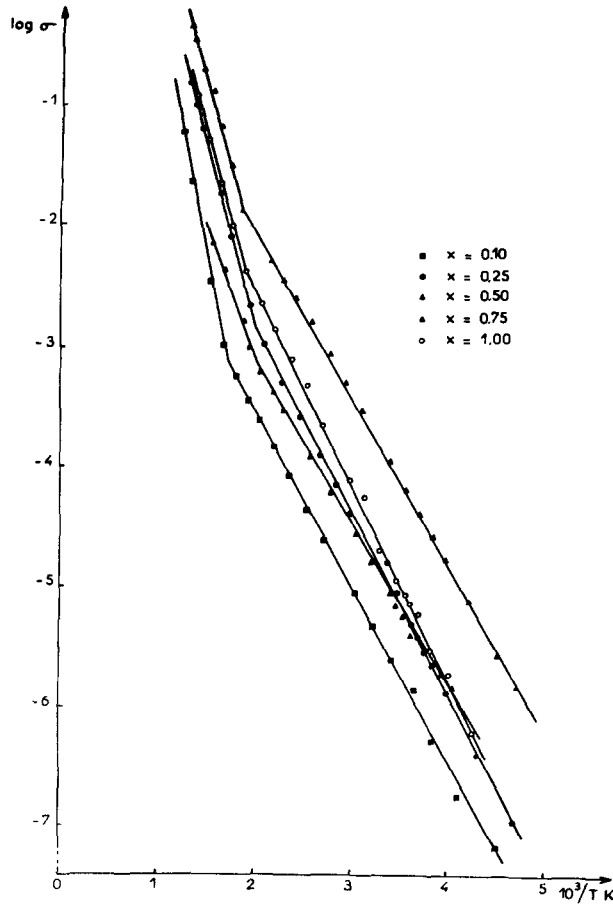


FIG. 2. Variation avec l'inverse de la température du logarithme de la conductivité pour les phases  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ .

est donc le même. Les deux courbes présentent une allure très différente: alors que le coefficient de Seebeck de  $\text{NaV}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$  décroît très rapidement lorsque la température s'élève, celui de  $\text{Na}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$  reste pratiquement constant, propriété analogue à celle mise en évidence pour les bronzes de cuivre  $\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , où elle avait été

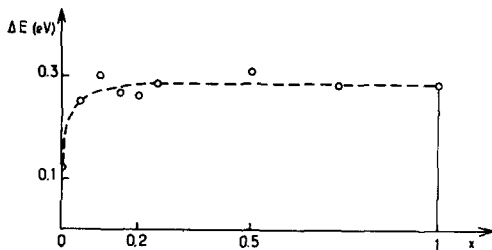


FIG. 3. Variation avec  $x$  de l'énergie d'activation des phases  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ .

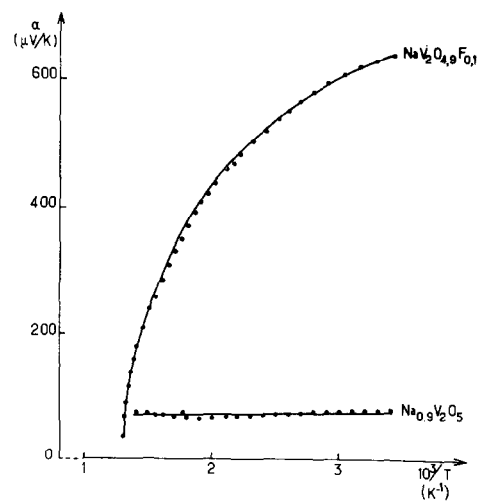


FIG. 4. Pouvoir thermoélectrique des phases  $\text{Na}_{0.9}\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}\frac{1}{2}\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ .

attribuée à un mécanisme de hopping (16). Cette diversité de comportement nous incite à penser que le mécanisme de conduction est profondément modifié selon que le nombre de vanadiums tétravalents présents est inférieur ou supérieur à celui des vanadiums pentavalents. Le fait que dans les deux cas  $\alpha$  soit positif implique cependant que les porteurs de charge sont, au moins pour l'essentiel, des trous et que la conduction est donc de type  $p$ . Nous verrons plus loin que le pouvoir thermoélectrique apporte de précieux

renseignements sur le mode de formation des centres  $V^{4+}$ .

### Etude Magnétique

La variation de la susceptibilité magnétique avec la température a été déterminée pour diverses valeurs de  $x$ , à l'aide d'une balance utilisant la méthode de Faraday (8).

La Figure 5 donne les courbes  $\chi^{-1} = f(T)$  pour les compositions  $x = 0, 0.50, 0.75$  et 1 après

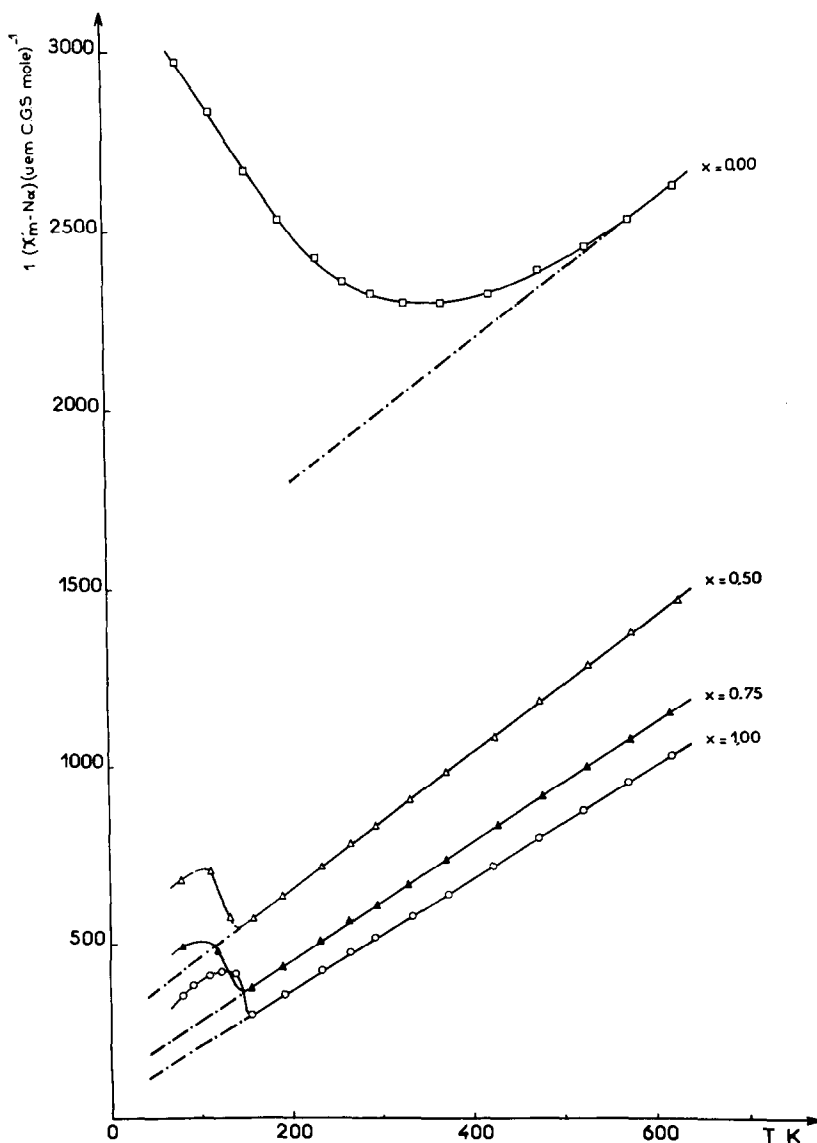


FIG. 5. Variation avec la température de la susceptibilité réciproque pour les phases  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ .

TABLEAU II  
DONNÉES MAGNÉTIQUES POUR QUATRE PHASES  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

Composition	$\Sigma\chi^{\text{diam}}$ $10^{-6}$ cgs	$N\alpha$ $10^{-6}$ cgs	$C_m$	$C_{V^{4+}}$	$T_C$ °K	$T_N$ °K	$P_m$ ( $\mu_B$ )
$\text{NaV}_2\text{O}_5$	-76	120	0.53	0.53	-800	320	2.06
$\text{NaV}_2\text{O}_{4.50}\text{F}_{0.50}$	-77	229	0.53	0.35	-147	140	1.67
$\text{NaV}_2\text{O}_{4.25}\text{F}_{0.75}$	-77	262	0.61	0.35	-75	145	1.67
$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$	-78	344	0.65	0.32	-40	155	1.60

corrections des contributions du diamagnétisme et du réseau. Les données magnétiques sont rassemblées au Tableau II. Tous les composés étudiés sont caractérisés à basse température par des interactions antiferromagnétiques. Ils suivent une loi de Curie-Weiss au-dessus du point de Néel. Dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , la température de Néel  $T_N$  est déterminée avec une certaine imprécision, elle est de l'ordre de  $320 \pm 50^\circ\text{K}$ . Dans les bronzes oxyfluorés, la température de Néel est plus basse et sensiblement constante pour les trois compositions envisagées ( $T_N \simeq 150^\circ\text{K}$ ). Des mesures effectuées pour  $x = 0.10, 0.20$  et  $0.25$  confirment ce résultat. On peut donc en déduire que dès l'insertion de faibles quantités de fluor dans la maille de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , la température de Néel

décroit rapidement pour rester sensiblement constante pour tout le domaine de solution solide envisagé (Fig. 6a). La température de Curie paramagnétique  $T_C$  croît en revanche d'une manière régulière pour atteindre une valeur de  $-40^\circ\text{K}$  pour  $x = 1$  (Fig. 6b).

#### Comparaison des Structures de $\text{NaV}_2\text{O}_5$ et $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$

Nous avons représenté en projection sur le plan (010) les structures des deux phases  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ , compositions limites de la solution solide  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les distances vanadium-anion relatives à ces deux structures sont rassemblées au Tableau III.

Dans le réseau de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  où les atomes de vanadium se répartissent également entre les deux degrés d'oxydation +IV et +V, il existe deux sites bipyramidaux distincts. La bipyramide triangulaire entourant le vanadium  $V_1$  est plus volumineuse que celle relative à  $V_2$  (les distances moyennes  $V_1\text{-O}$  et  $V_2\text{-O}$  sont, respectivement, 1.89 et 1.82 Å). On pouvait en déduire que les atomes de vanadium tétravalent occupaient préférentiellement les sites  $V_1$  et ceux de vanadium pentavalent les sites  $V_2$  (II). Une propriété analogue a été également mise en évidence par Galy et al. dans la structure du bronze  $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$

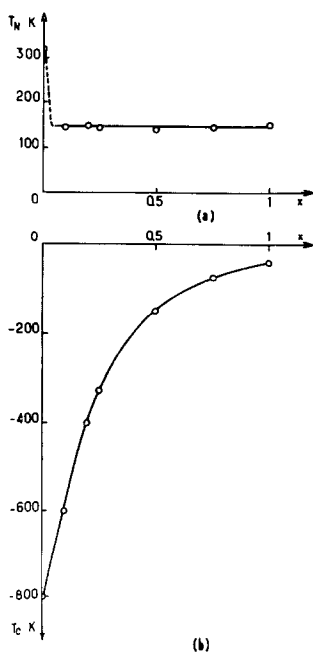


FIG. 6. Variation avec  $x$  du point de Néel et du point de Curie paramagnétique pour les phases  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ .

TABLEAU III  
COMPARAISON DES DISTANCES VANADIUM-OXYGÈNE  
( $\pm 0.05$  Å) DANS  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ET  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$

$\text{NaV}_2\text{O}_5$		$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$
$V_1\text{-O}_{1.1} = 1.69$	$V_2\text{-O}_3 = 1.69$	$V\text{-O}_{1.1} = 1.60$
$V_1\text{-O}_2 = 1.80$	$V_2\text{-O}_4 = 2.02$	$V\text{-O}_2 = 1.99$
$V_1\text{-O}_3 = 1.93$	$V_2\text{-O}_{5.1} = 1.52$	$V\text{-O}_3 = 1.83$
$V_1\text{-O}_4 = 2.01$	$V_2\text{-O}_{2'} = 1.94$	$V\text{-O}_{2'} = 1.92$
$V_1\text{-O}_{1.2} = 3.11$	$V_2\text{-O}_{5.2} = 3.31$	$V\text{-O}_{1.2} = 3.22$

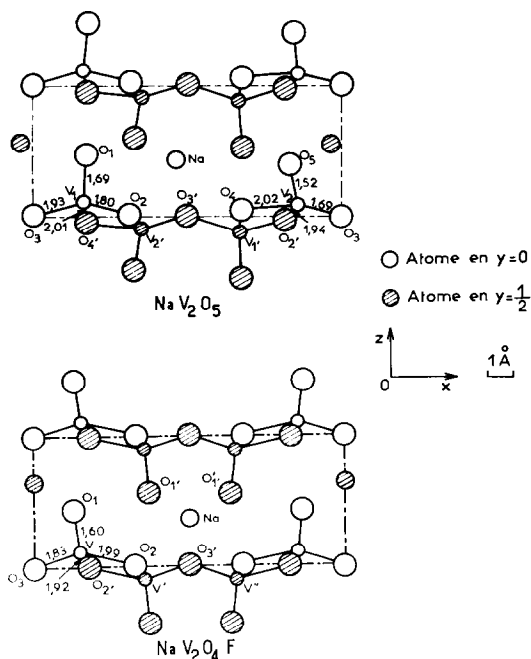


FIG. 7. Projection des structures de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  et  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  sur le plan (010).

(17, 18). Pouchard a donc considéré le réseau comme une structure ordonnée, les atomes de vanadium tétravalent occupant le centre de polyèdres anioniques allongés parallèlement à l'axe  $Oy$  par l'intermédiaire de sommets communs (8). Ces chaînes appelées A sont reliées les unes

aux autres par l'intermédiaire de chaînes parallèles B occupées par les atomes de vanadium pentavalent dans lesquelles les polyèdres anioniques ont eux-mêmes des sommets communs (Fig. 8a).

La structure de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  ayant une symétrie plus élevée que celle de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , tout le vanadium y est présent dans un seul type de site, avec le degré d'oxydation +IV (13). Il en résulte que les chaînes A et B y sont rigoureusement identiques. Le vanadium comporte un environnement proche de celui d'une pyramide à base carrée. Mais aussi bien dans le cas de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  que dans celui de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  les polyèdres anioniques peuvent être considérés comme des octaèdres très déformés (Fig. 8d).

Pour la solution solide deux types de structures peuvent être envisagés: soit une structure ordonnée dérivant de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$  soit une structure désordonnée dérivant de  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ . Dans le premier cas les chaînes A relatives au vanadium +IV étant entièrement occupées comme dans  $\text{NaV}_2\text{O}_5$ , les atomes de vanadium tétravalent supplémentaires introduits par la substitution oxygène-fluor se distribuent statistiquement dans les chaînes B (Fig. 8b). Dans le second, le remplissage préférentiel des chaînes A disparaîtrait, un désordre total s'établirait à l'intérieur des chaînes A et B (Fig. 8c).

La proximité des deux structures limites autorisait difficilement la résolution de ce problème par diffraction X. L'analyse de la localisation des

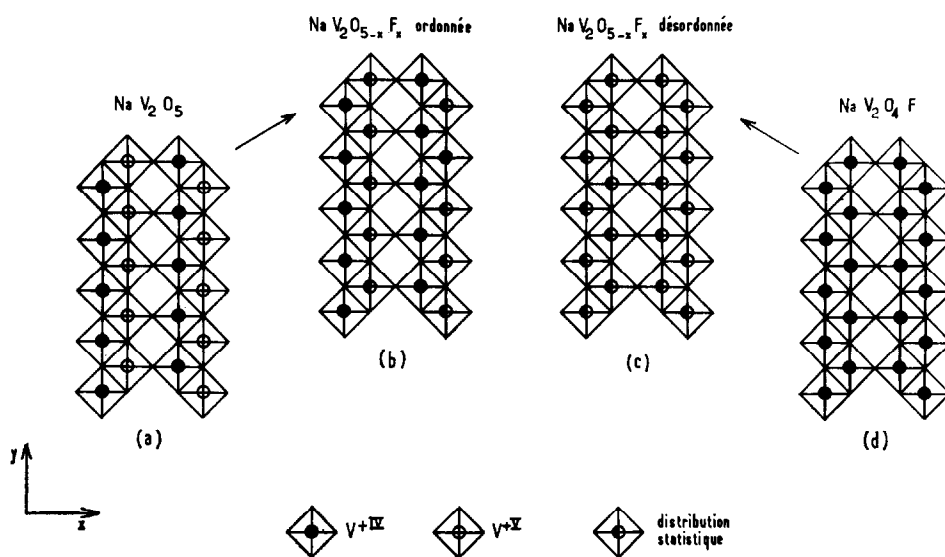


FIG. 8. Développement des chaînes  $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$  le long de l'axe  $Oy$  dans le réseau idéalisé des phases  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$ .

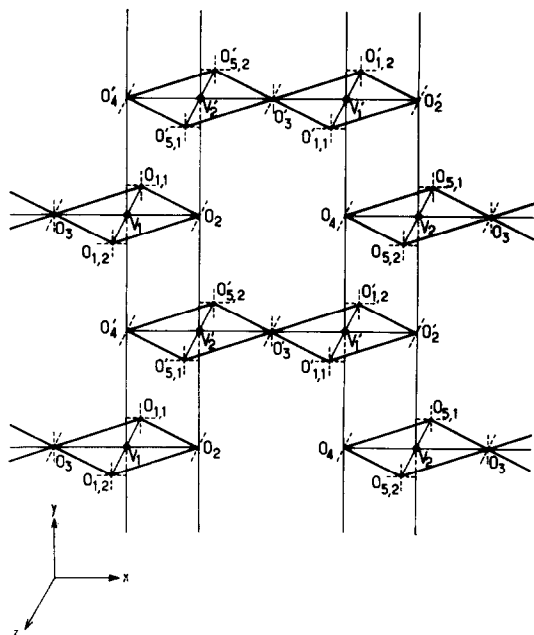


FIG. 9. Représentation schématique des chaînes d'octaédres parallèles à l'axe  $Oy$  dans la structure de  $NaV_2O_5$ .

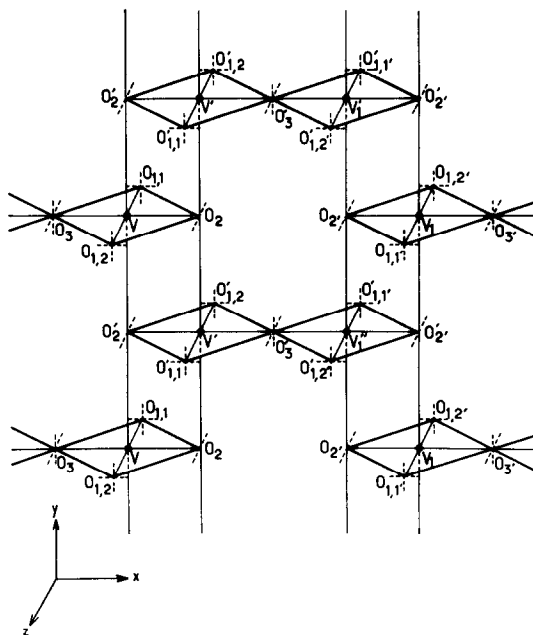


FIG. 10. Représentation schématique des chaînes d'octaédres parallèles à l'axe  $Oy$  dans la structure de  $NaV_2O_4F$ .

électrons  $d$  dans les deux phases limites devait permettre en revanche de lui trouver une solution.

#### Localisation du Vanadium Tétravalent dans les Structures de $NaV_2O_5$ et $NaV_2O_4F$

Nous avons donné aux Figures 9 et 10 une représentation schématique des structures des phases  $NaV_2O_5$  et  $NaV_2O_4F$ . Les polyèdres de coordinence anioniques sont représentés sous formes d'octaédres. Le sixième atome d'oxygène de l'octaèdre ( $O_{1,2}$  pour  $V_1$  et  $O_{5,2}$  pour  $V_2$  dans le cas de  $NaV_2O_5$ ,  $O_{1,2}$  pour  $V$  dans le cas de  $NaV_2O_4F$ ) très éloigné, est situé en fait à 3 Å environ de l'atome de vanadium le plus proche. Cette représentation idéalisée est commode, car elle confond le référentiel cartésien  $xyz$  de l'octaèdre avec les axes cristallographiques de sorte que les liaisons  $\sigma$  entre atomes de vanadium et d'oxygène deviennent parallèles à ces axes. Les orbitales anioniques  $p$  non actives dans les liaisons cation-anion de type  $\sigma$  sont représentées par des pointillés. Elles participent à la formation de liaisons  $\pi$  avec les orbitales  $t_{2g}$  du vanadium (ou de liaisons  $\sigma$  avec les orbitales  $s$  et  $p$  du sodium).

Goodenough a montré comment il était possible de relier la distance cation-anion  $R_{ca}$  au sein des bronzes de vanadium, à la multiplicité

de la liaison vanadium-oxygène c'est à dire à l'indice de liaison  $n$  (19).

$$R_{ca} \leq 1.65 \text{ \AA} \quad \text{triple liaison}$$

$$1.65 \text{ \AA} < R_{ca} < 1.85 \text{ \AA} \quad \text{double liaison}$$

$$R_{ca} \geq 1.85 \text{ \AA} \quad \text{simple liaison}$$

Discutant d'une façon plus générale l'existence de liaisons cation-anion de type  $\sigma$  et  $\pi$ , il a démontré par ailleurs que l'existence d'une liaison  $\pi$  est suffisante pour affirmer que l'orbitale  $d$  qui lui a donné naissance est déstabilisée du fait de la liaison et qu'elle ne contient en principe aucun électron (20).

Nous avons appliqué ces considérations à la localisation du vanadium tétravalent dans  $NaV_2O_5$  et  $NaV_2O_4F$ . Au sein des deux réseaux toutes les distances vanadium-oxygène correspondent à de simples liaisons à l'exception de quatre d'entre elles pour  $NaV_2O_5$  et de deux pour  $NaV_2O_4F$ . Celles-ci sont rassemblées au Tableau IV avec la multiplicité correspondante et l'indication des orbitales  $d$  déstabilisées.

L'analyse des résultats obtenus pour  $NaV_2O_5$  laisse apparaître une double ambiguïté. Quelle orbitale de  $V_1$  est engagée dans la liaison  $\pi$  ( $V_1-O_{1,1}$ )? Compte tenu du fait que l'orbitale  $d_{zx}$  est engagée par ailleurs (liaison  $\pi$  ( $V_1-O_2$ )), nous pouvons admettre qu'il s'agira de l'orbitale

TABLEAU IV

LIAISONS VANADIUM-OXYGÈNE ACCOMPAGNÉES DE LA MULTIPLICITÉ ET DES ORBITALES DÉSTABILISÉES CORRESPONDANTES DANS  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  ET  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ 

	Liaison	Multiplécité	Orbitale déstabilisés	Vanadium concerné
$\text{NaV}_2\text{O}_5$	$\text{V}_2\text{-O}_{5,1}$	3	$d_{yz}$ et $d_{zx}$	$\text{V}_2$
	$\text{V}_1\text{-O}_{1,1}$	2	$d_{yz}$ ou $d_{zx}$	$\text{V}_1$
	$\text{V}_2\text{-O}_3$	2	$d_{xy}$ ou $d_{zx}$	$\text{V}_2$
	$\text{V}_1\text{-O}_2$	2	$d_{zx}$	$\text{V}_1$
$\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$	$\text{V-O}_{1,1}$	3	$d_{yz}$ et $d_{zx}$	$\text{V}$
	$\text{V-O}_3$	2	$d_{zx}$ ou $d_{xy}$	$\text{V}$

$d_{yz}$ . Le même raisonnement conduit à attribuer à  $d_{xy}$  la possibilité de former la liaison  $\pi$  ( $\text{V}_2\text{-O}_3$ ), puisque  $d_{xz}$  est engagée dans une liaison ( $\text{V}_2\text{-O}_{5,1}$ ). Il en résulte que seule l'orbitale  $d_{xy}$  de  $\text{V}_1$  est non-liante, donc susceptible de contenir un électron  $d$ . Le vanadium tétravalent est donc bien localisé en  $\text{V}_1$  comme prévu à partir de considérations cristallographiques (11). Cette conclusion est analogue à celle que donnait l'étude de la phase  $\epsilon\text{-CuV}_2\text{O}_5$ , dans laquelle les électrons n'occupent que la moitié des sites (21).

Dans le cas de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  l'application de la théorie de Goodenough achoppe lorsqu' on essaye de déterminer la nature de la liaison  $\pi$  entre  $\text{V}$  et  $\text{O}_3$ . Le fait que l'oxygène  $\text{O}_3$  soit équidistant des deux atomes de vanadium voisins nous inciterait à penser qu'il existe une orbitale moléculaire  $\text{V-O}_3\text{-V}$  à trois centres, l'orbitale  $d_{xy}$  de chaque vanadium étant à demi-engagée avec l'orbitale  $p_y$  de  $\text{O}_3$  (cette hypothèse reviendrait à admettre qu'elle participe à 50% à une liaison avec chaque vanadium). Dans ces conditions, nous aurions la possibilité de placer 1/2 électron  $d$  par orbitale  $d_{xy}$  de  $\text{V}$ . Nous ne pourrions avoir alors qu'un seul ion  $\text{V}^{4+}$  par groupement formulaire  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ . Il faudrait admettre en compensation que l'atome de sodium n'est pas ionisé, hypothèse absolument en contradiction avec tous les travaux effectués au laboratoire sur les bronzes de vanadium. La seule façon raisonnable de résoudre ce problème consiste à supposer, compte tenu de l'imprécision de  $\pm 0.05$  Å sur les distances interatomiques, que la distance  $\text{V-O}_3$  correspond en fait à une liaison simple ( $R_{ca} = 1.83$  Å  $\approx$  1.85 Å). L'orbitale  $d_{xy}$  de  $\text{V}$  est alors non-liante et peut contenir un électron. Les deux orbitales  $p$  de l'oxygène  $\text{O}_3$  formeraient des liaisons avec les atomes de sodium.

Les compositions intermédiaires de la solution solide doivent respecter cette localisation du vanadium tétravalent. Comme il est impossible de placer un électron supplémentaire dans l'orbitale  $d_{xy}$  de  $\text{V}_1$  et que  $\text{V}_2$  ne peut être un  $\text{V}^{4+}$ , il ne sera pas possible de conserver la structure de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  au delà de cette composition, c'est à dire pour un excès de  $\text{V}^{4+}$ . La localisation électronique dans  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$  permet d'envisager en revanche un taux d'occupation variable de l'orbitale  $d_{xy}$ . On peut en déduire que la solution solide  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  doit avoir une structure semblable à celle de  $\text{NaV}_2\text{O}_4\text{F}$ .

### Discussion des Mesures de Transport

Le signe du pouvoir thermoélectrique nous apporte une éclatante confirmation de cette hypothèse.

Les mesures d'effet Seebeck sur  $\text{Na}_{0,9}\text{V}_2\text{O}_5$  confirment la structure ordonnée des bronzes  $\alpha'\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  proposée par Pouchard (8). Les chaînes B étant entièrement occupées par des atomes de vanadium pentavalent et ne contenant donc aucun électron  $d$ , n'interviennent pas dans le mécanisme de conduction. En revanche 90% des sites A seront occupés par des électrons  $d$ .

La conductivité devra être de type  $p$ , ce que confirme effectivement la valeur positive de  $\alpha$ .

Dans le cas de la solution solide  $\text{NaV}_2\text{O}_{5-x}\text{F}_x$  nous disposons de  $1+x$  électron  $d$  par groupement formulaire. Dans l'hypothèse d'une structure ordonnée dérivant de  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  (Fig. 8b), le site A sera occupé par 1 électron et le site B par  $x$ . Lorsque  $x < 0.5$  (donc en particulier pour la composition  $\text{NaV}_2\text{O}_{4,9}\text{F}_{0,1}$ ) il y aura moins de 50% d'électrons par sites B. La conduction s'effectuerait alors par électrons et serait de type  $n$ .



En revanche, dans l'hypothèse de la Figure 8c, avec une répartition statistique des  $V^{4+}$  ( $0.5 + x/2$  électron  $d$  par vanadium), la conduction sera de type  $p$  et  $\alpha$  devra être positif. Cette seconde hypothèse est effectivement confirmée par les mesures de pouvoir thermoélectrique.

Nous déduisons de ces divers résultats qu'il est nécessaire de distinguer la phase de composition  $NaV_2O_5$  des autres phases obtenues lors de l'étude de la solution solide  $NaV_2O_{5-x}F_x$ . L'introduction d'une faible quantité de fluor suffit à modifier la structure et les propriétés qui lui sont liées. Cette remarque explique la véritable discontinuité que présente la courbe  $\Delta E = f(x)$  dès que  $x$  diffère de zéro.

### Discussion des Résultats Magnétiques

La détermination de la localisation électronique du vanadium+IV ( $d_{xy}$ ) dans les phases  $NaV_2O_5$  et  $NaV_2O_4F$ , ainsi que la répartition du vanadium à ces divers degrés d'oxydation permet de prévoir les divers couplages magnétiques susceptibles d'apparaître au sein du réseau.

La Figure 11 schématise les positions relatives des vanadiums et des anions dans le réseau idéalisé des phases  $\alpha'$ ; nous y avons représenté les orbitales atomiques  $d_{xy}$  et  $d_{x^2-y^2}$  des atomes de vanadium ainsi que les orbitals  $2p_x$  et  $2p_y$  des anions O ou F.

Dans  $NaV_2O_5$ , seuls les atomes  $V_A(V_1)$ ,  $V_B(V_1)$  et  $V_D(V_1)$  possèdent un électron céliba-

taire ( $d_{xy}$ ). Seules seront possibles les interactions magnétiques à  $180^\circ$  de type  $V_A-O-V_B$  ou  $V_B$ , elles correspondent toutes à des couplages par superéchange antiferromagnétiques (délocalisation  $p_\pi$ , corrélations  $p_\sigma$  et  $p_\pi$ ) et doivent conduire d'après Goodenough (22), à une température d'ordre d'environ  $300^\circ K$ , en parfait accord avec la valeur expérimentale  $T_N \simeq 320^\circ K$  observée pour  $NaV_2O_5$ .

Dans le cas de  $NaV_2O_4F$  au contraire, tous les atomes de vanadium possèdent en  $d_{xy}$  un électron célibataire. En plus des couplages antiferromagnétiques à  $180^\circ$   $V_A-O-V_B$  et  $V_C-O-V_D$  de même type que ceux de  $NaV_2O_5$ , vont intervenir des couplages à  $90^\circ$  tels que  $V_A(O)-V_C$  et  $V_B(O)-V_C$ . Si les interactions directes prédominantes  $t_{2g}-t_{2g}$  et par corrélation  $s$  correspondent également à des couplages antiferromagnétiques, les interactions de délocalisation  $t_{2g}-e_g$  et de corrélation  $p_\sigma p_\pi$  et  $p_\sigma p_\sigma$  sont favorables par contre à un alignement ferromagnétique des spins. La résultante de ces divers couplages à  $90^\circ$  correspond généralement à un ordre antiferromagnétique et à une température d'ordre voisine de  $300^\circ K$  (22); elle entraîne cependant un accroissement de la température de Curie paramagnétique  $T_C$ , celui précisément que montre très clairement la Figure 6b.

En fait, l'impossibilité de coupler antiferromagnétiquement deux à deux trois atomes de vanadium tels que  $V_A$ ,  $V_B$  et  $V_C$  provoque un affaiblissement notable de ces couplages suggérant même la formation d'une structure ma-

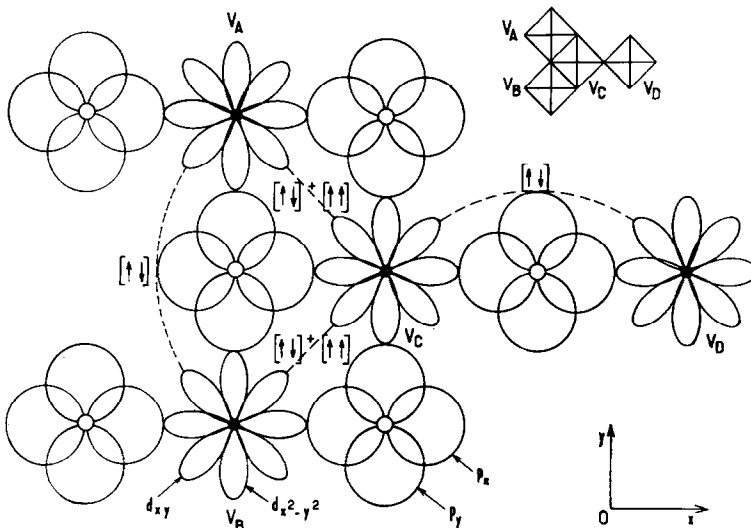


FIG. 11. Couplages magnétiques au sein des phases  $NaV_2O_{5-x}F_x$ .

gnétique non-colinéaire, dès lors que l'un d'eux  $V_A-O-V_B$  ou  $V_A-(O)-V_C$  n'est pas prédominant. Seul le couplage  $V_C-O-V_D$  n'est pas perturbé et peut conserver suffisamment d'importance. Alors qu'un couplage de type  $V_A-O-V_B$  concerne dans  $NaV_2O_5$  une chaîne infinie de vanadiums, il n'affecte plus dans  $NaV_2O_4F$  que des chaînons  $V_C-O-V_D$  isolés; il doit donc lui correspondre une température d'ordre beaucoup plus basse, conformément d'ailleurs à nos résultats expérimentaux (Fig. 5).

Le passage d'une structure ordonnée telle que celle de  $NaV_2O_5$  à la structure désordonnée qu'entraîne une substitution anionique même légère, affaiblit donc immédiatement les interactions de type  $V_A-O-V_B$  pour ne laisser subsister que les interactions  $V_C-O-V_D$  plus faibles; c'est ce que montre clairement la courbe de la Figure 6a.

### Conclusion

Connaissant les structures cristallines de  $NaV_2O_5$  et de  $NaV_2O_4F$ , nous avons pu déterminer en analysant les distances V-O à l'aide de considérations dues à Goodenough, la distribution électronique au sein des deux phases. Les mesures de conductivité, d'effet Seebeck et de susceptibilité magnétique nous ont permis de nous prononcer sans ambiguïté en faveur d'une répartition désordonnée du vanadium tétravalent au sein de la solution solide intermédiaire  $NaV_2O_{5-x}F_x$ . Les profondes modifications, qu'entraînent pour les propriétés électriques et magnétiques de légères substitutions de l'oxygène par le fluor dans la maille de  $NaV_2O_5$ , ont été expliquées.

### Bibliographie

1. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD, ET A. CASALOT, *Mater. Res. Bull.* **1**, 45 (1966).

2. P. HAGENMULLER, J. GALY, M. POUCHARD, ET A. CASALOT, *Mater. Res. Bull.* **1**, 95 (1966).
3. J. GALY, A. CASALOT, ET M. POUCHARD, "Liaisons Interatomiques et Propriétés Physiques des Composés Minéraux," Vol. 1, p. 125. Ed. Sedes, Paris (1967).
4. J. DARRIET, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 596 (1971).
5. J. DARRIET, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 604 (1971).
6. A. CARPY, Thèse de Doctorat 3<sup>e</sup> cycle, Univ. Bordeaux (1970).
7. M. POUCHARD, A. CASALOT, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **11**, 4343 (1967).
8. M. POUCHARD, Thèse de Doctorat, Univ. Bordeaux (1967).
9. J. GALY, Thèse de Doctorat, Univ. Bordeaux (1966).
10. A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **8**, 695 (1955).
11. J. GALY, A. CASALOT, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **262 C**, 1055 (1966).
12. J. GALY ET A. CARPY, *C.R. Acad. Sci.* **268 C**, 2195 (1969).
13. A. CARPY ET J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 24 (1971).
14. A. CASALOT, Thèse de Doctorat, Univ. Bordeaux (1968).
15. M. L. F. BAYARD, T. G. REYNOLDS, M. VLASSE, H. L. MCKENZIE, R. J. ARNOTT, ET A. WOLD, *J. Solid State Chem.* **3**, 484 (1971).
16. A. CASALOT ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1341 (1969).
17. J. GALY ET A. HARDY, *Acta Crystallogr.* **19**, 432 (1965).
18. J. GALY, J. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Mineral.* **8**, 509 (1971).
19. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **1**, 349 (1970).
20. J. B. GOODENOUGH ET J. M. LONGO, "Crystallographic and Magnetic Properties of Perovskite and Perovskite-related Compounds, Landolt-Börnstein Tabellen," Neue Serie III/4a, Ed. Springer-Verlag Berlin/New York (1970).
21. A. CASALOT, D. LAVAUD, J. GALY ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **2**, 544 (1970).
22. J. B. GOODENOUGH "Magnetism and the Chemical Bond," Interscience New York (1963).