

## Synthese et Structure Cristalline D'un Nouvel Oxyde Mixte "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" (Fe<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>; x ≈ 0.25)

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

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S. 166X, 38042 Grenoble-Cedex-France

Received February 21, 1978; in revised form May 25, 1978

Single crystals of a new oxide "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" (Fe<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>; x ≈ 0.25) have been synthesized by slowly cooling a melted mixture with the composition, 8VO<sub>2</sub>, 3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The chemical formula has been determined by electron microprobe analysis. The compound, isostructural with AlNbO<sub>4</sub> and VO<sub>2</sub>(B), has a monoclinic symmetry, space group *C2/m*; the unit cell dimensions are *a* = 12.13 Å, *b* = 3.679 Å, *c* = 6.547 Å, β = 106.85°. A structural refinement based on single crystal data has been carried out. It gave an *R*-factor of 1.9%. This refinement indicated that the iron and vanadium cations are partially ordered, although the average cation-oxygen distances for the two six-coordinated cations were exactly the same (1.961 Å). This conjecture was supported by the calculation of the cation valences.

### I. Introduction

Le système pseudo-binaire FeVO<sub>4</sub> - VO<sub>2</sub> a fait l'objet de nombreuses études en raison de la grande variété de phases qu'il contient; cependant les recherches ont surtout été consacrées à des échantillons contenant de faibles concentrations en fer.

Kosuge a effectué les premières études de VO<sub>2</sub> dopé au fer (1). Depuis, plusieurs phases ont été mises en évidence dans un domaine très étroit au voisinage de VO<sub>2</sub>. Pollert *et al.* (2) ainsi que Kosuge et Kachi (3) ont montré que lorsque le taux de fer augmente, apparaissent successivement les phases M<sub>1</sub>, T, M<sub>2</sub>, M<sub>4</sub>. Ces dernières sont analogues à celles rencontrées dans le système Cr<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, étudié principalement par Marezio *et al.* (4) et Villeneuve *et al.* (5). En augmentant la concentration en fer, Kosuge et Kachi ont synthétisé les nouvelles phases O (0.11 < x < 0.13) et X (0.13 < x < 0.25). Les structures des phases M<sub>1</sub>, T, M<sub>2</sub>, M<sub>4</sub>, O sont basées sur des distorsions différentes de la structure de type rutile,

tandis que la structure de la phase X n'est pas connue actuellement.

Burdese a signalé l'existence d'un composé auquel il avait attribué la formule FeV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et dont il a donné le diffractogramme sans l'indexer (6). Nous avons voulu répéter la synthèse de cette phase afin d'en déterminer la structure. Nous avons alors constaté que le composé "FeV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>" obtenu par Burdese avait une formule proche de FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (Fe<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>; x ≈ 0.25). Cette étude porte sur la synthèse et la détermination de la structure de la phase FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, qui est différente de la phase X mise en évidence par Kosuge et Kachi.

### II. Synthèse et Caractérisation de "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>"

La phase synthétisée ayant une composition très proche de FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, par commodité, nous la noterons par la suite "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>".

La réaction à l'état solide du mélange stoechiométrique FeVO<sub>4</sub> + VO<sub>2</sub> n'aboutit pas à

la formation d'un composé unique, mais à la coexistence de  $\text{FeVO}_4$  et de la phase signalée par Burdese. Il est donc presque impossible que celle-ci ait pour formule  $\text{FeV}_2\text{O}_6$  car le rapport V/Fe doit être supérieur à 2. Des monocristaux de cette phase de composition initialement inconnue ont pu être obtenus en partant du mélange  $8\text{VO}_2 + 3\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  chauffé à  $800^\circ\text{C}$  en tube scellé d'or. Les cristaux se forment dans un flux à base de  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{VO}_2$ , la vitesse de refroidissement étant de  $2^\circ\text{C}/h$  entre  $800^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . Ils se présentent sous la forme d'aiguilles noires de 1 à 2 mm de longueur et de 1/10 à 2/10 mm de côté.

Le premier problème qui se posait était donc de déterminer la composition chimique du vanadate de fer obtenu. Pour le résoudre, nous avons choisi d'analyser des monocristaux à l'aide d'une microsonde électronique. Cette méthode a déjà été appliquée par Taylor et Radtke à un minéral de fer et de vanadium, la nolanite (7). Le fer et le vanadium ont été dosés par rapport à des échantillons de fer et de vanadium à l'état métallique, tandis que l'oxygène est dosé par différence. Les intensités mesurées ont été corrigées du fond continu et des effets de fluorescence, d'absorption et de numéro atomique. Toute phase du système  $\text{FeVO}_4 - \text{VO}_2$  peut s'écrire  $m\text{FeVO}_4 + n\text{VO}_2$ ; le pourcentage atomique d'oxygène vaut donc  $4m + 2n/6m + 3n$ , c'est-à-dire  $2/3$  quels que soient  $m$  et  $n$ . Il suffit donc de connaître le rapport V/Fe pour déterminer la formule.

TABLEAU I

ANALYSE CHIMIQUE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE DE MONOCRISTAUX DE " $\text{FeV}_3\text{O}_8$ "

	Composition mesurée (% atomique)		Rapport V/Fe	Formule
	Fe	V		
Cristal 1	9.4	25.7	2.73	$\text{Fe}_{1.08}\text{V}_{2.92}\text{O}_8$
Cristal 2	8.1	22.9	2.83	$\text{Fe}_{1.05}\text{V}_{2.95}\text{O}_8$
Moyenne	8.75	24.30	2.78	$\text{Fe}_{1.06}\text{V}_{2.94}\text{O}_8$

Les résultats de l'analyse sont rassemblés dans le Tableau I. D'après cette analyse, la formule retenue est  $\text{Fe}_{1.06}\text{V}_{2.94}\text{O}_8$ , ce qui correspond à une composition très proche de  $\text{FeV}_3\text{O}_8$ .

Une étude sur une chambre de précession nous a permis de préciser les paramètres de maille et la symétrie. Celle-ci est monoclinique et les conditions d'existence des raies diffractées sont:

$$hkl \quad h + k = 2n$$

$$h0l \quad (h = 2n)$$

$$0k0 \quad (k = 2n)$$

Les groupes d'espace possibles sont donc  $C2/m$ ,  $Cm$  et  $C2$ . Les paramètres de maille ont été affinés en indexant le diagramme de diffraction  $X$  d'une poudre obtenue en broyant des monocristaux. L'indexation est portée dans le Tableau II. Nous avons fait apparaître dans ce tableau les distances interréticulaires données par Burdese (6); celles-ci correspondent aux raies fortes de notre diagramme. Le vanadate de fer signalé par Burdese possède donc une composition proche de  $\text{FeV}_3\text{O}_8$ .

En comparant les paramètres de maille trouvés avec les données de la littérature, nous avons remarqué que ceux-ci étaient très proches des paramètres de  $\text{AlNbO}_4$  (8), ainsi que des paramètres de  $\text{VO}_2$  (B), nouvelle variété allotropique du dioxyde de vanadium récemment mise en évidence par Théobald *et al.* (9). Ces données, rassemblées dans le Tableau III, suggèrent une isotypie structurale entre  $\text{AlNbO}_4$ ,  $\text{VO}_2$  (B) et " $\text{FeV}_3\text{O}_8$ ".

Les solutions solides  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  présentent, à une température variant de  $65^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$ , une transition cristallographique lorsque  $x$  est inférieur à 0.25. Au-dessous du point de transition, la structure est de type rutile déformé tandis qu'au-dessus elle est de type rutile non déformé (symétrie quadratique). Pour  $x = 0.25$  ( $\text{FeV}_3\text{O}_8$ ), Kosuge et Kachi n'ont détecté aucune transition (3). Ceci est confirmé par les mesures de résis-

TABLEAU II  
DIAGRAMME DE DIFFRACTION (λCrKα) DE  
"FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>"

<i>hkl</i>	<i>d</i> <sub>obs.</sub>	<i>d</i> <sub>cal.</sub>	<i>I</i> <sub>obs.</sub>	Distances données par Burdese (σ)
0 0 1	6.264	6.265	F	6.18
2 0 0	5.813	5.803	F	5.71
2̄ 0 1	5.063	5.051	ff	
2 0 1	3.754	3.749	f	
1 1 0	3.511	3.507	FF	3.48
2̄ 0 2	3.169	3.168	f	
0 0 2	3.136	3.133	M	3.10
4̄ 0 1	2.985	2.984	F	2.96
1 1 1	2.953	2.952	f	
4 0 0	2.903	2.902	F	2.87
3 1 0	2.668	2.666	F	
3̄ 1 1	2.652	2.652	F	2.63
4̄ 0 2	2.526	2.525	M	
2 0 2	2.472	2.473	f	
1̄ 1 2	2.447	2.445	ff	
4 0 1	2.383	2.382	ff	
1 1 2	2.241	2.241	f	
0 0 3	2.088	2.088	f	
6̄ 0 1 } 5̄ 1 1 }	2.022	2.021 } 2.020 }	F	2.07
5 1 0	1.963	1.963	FF	2.01
6 0 0	1.934	1.934	f	
6̄ 0 2	1.913	1.913	f	
1̄ 1 3	1.868	1.868	f	
0 2 0	1.839	1.839	f	
3̄ 1 3	1.832	1.831	FF	1.829
2 0 3	1.806	1.805	ff	
0 2 1	1.765	1.765	ff	
5 1 1 } 2 2 0 }	1.754	1.754 } 1.753 }	M	
1 1 3 } 2̄ 2 1 }	1.728	1.729 } 1.728 }	M	
6 0 1	1.713	1.713	M	
6̄ 0 3	1.683	1.684	M	
2 2 1	1.651	1.652	ff	

FF = très forte; F = forte; M = moyenne; f = faible;  
ff = très faible

tivité que nous avons faites tant à basse qu'à haute température: "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" présente un comportement semi-conducteur sans discontinuité de 60°K à 750°K. La Fig. 1 représente la variation de la résistivité avec la température, au-dessus de l'ambiante, d'un échantillon monocristallin.

TABLEAU III  
COMPARAISON DES PARAMÈTRES DE MAILLE DE  
AlNbO<sub>4</sub>, VO<sub>2</sub>(B) ET FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

	AlNbO <sub>4</sub> ; C2/m VO <sub>2</sub> (B); C2/m	"FeV <sub>3</sub> O <sub>8</sub> "
<i>a</i> (Å)	12.13	12.03
<i>b</i> (Å)	3.726	3.693
<i>c</i> (Å)	6.46	6.42
β (°)	107.20	106.6
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	278.9	273.3

III. Détermination de la Structure de "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>"

1. Affinement de la Structure Désordonnée

Les cristaux synthétisés ayant la forme d'aiguilles, il était assez difficile de les tailler en forme de sphère pour minimiser les effets d'absorption. Néanmoins, nous avons pu obtenir un ellipsoïde ayant le même volume qu'une sphère de 0.12 mm de diamètre.

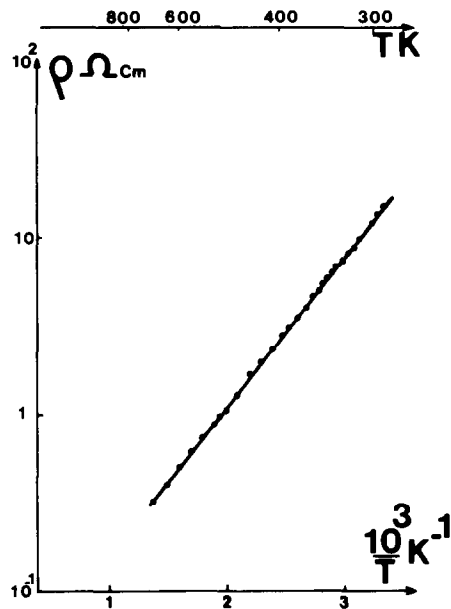


FIG. 1. "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>". Variation de la résistivité d'un échantillon monocristallin avec la température. Energie d'activation = 0.17 eV.

En explorant le réseau réciproque dans toutes les directions, 1728 intensités ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips, équipé d'un monochromateur en graphite. La longueur d'onde utilisée était celle de la radiation  $K\alpha$  de l'argent. Les corrections d'absorption pour la sphère équivalente ( $\mu R = 0.26$ ) et les corrections de Lorentz-polarisation ont été appliquées. Après avoir moyenné les intensités compte tenu de la symétrie de Laue  $2/m$ , 501 réflexions indépendantes ont été retenues pour effectuer l'affinement. Celui-ci a été mené à l'aide du programme LINEX en considérant les facteurs de diffusion des atomes neutres donnés par Doyle et Turner (10) et en tenant compte de la dispersion anormale du fer et du vanadium (11). Chaque facteur de structure observé a été pondéré par  $w = 1/\sigma^2$ .

En se basant sur les positions atomiques de  $\text{AlNbO}_4$  (8) et de  $\text{VO}_2(B)$  (9), nous avons placé tous les atomes dans les positions particulières  $4i$  du groupe d'espace  $C2/m$ , c'est-à-dire dans le miroir perpendiculaire à l'axe  $b$ . Les cations occupent alors deux positions cristallographiques indépendantes: nous avons supposé initialement que le fer et le vanadium étaient répartis de manière désordonnée sur ces deux sites. Dans les premiers cycles, le facteur d'échelle, le coefficient d'extinction secondaire isotrope, 12 paramètres de positions et 6 paramètres de vibration thermique isotrope ont été débloqués. L'affinement converge rapidement: de 14% au départ, le résidu cristallographique conventionnel  $R(F)$  se stabilise à 5%. Certaines raies fortes sont très affectées par l'extinction secondaire et nous avons tenu compte de ce phénomène puisque le programme LINEX le permet. En introduisant dans l'affinement les facteurs de température anisotropes pour tous les atomes, le résidu  $R(F)$  et le résidu pondéré  $WR(F)$  se stabilisent à 2.3%.

## 2. Etude de l'ordre Entre le Fer et le Vanadium

Les positions atomiques et par conséquent les distances interatomiques étant déterminées avec une bonne précision ( $\approx 2 \times 10^{-3}$  Å), nous avons voulu étudier la répartition du fer et du vanadium sur les deux sites cristallographiques, bien que le fer ne possède que trois électrons de plus que le vanadium. Si on suppose une répartition inégale du fer et du vanadium sur les deux sites indépendants, on peut écrire la formule sous la forme:



$t$  étant le paramètre d'ordre. Le fer est entièrement sur le premier site si  $t = 0$ , et entièrement sur le second si  $t = 1$ . Nous avons alors défini deux facteurs de diffusion atomique correspondant à chaque site:

$$f_1 = \frac{1}{2}[(1-t)f_{\text{Fe}} + (1+t)f_{\text{V}}]$$

$$f_2 = \frac{1}{2}[tf_{\text{Fe}} + (2-t)f_{\text{V}}].$$

Lorsque  $t$  varie de 0 à 1, le résidu pondéré  $WR(F)$  passe par un minimum pour  $t = 0.75$  comme l'indique la Fig. 2. Au voisinage de ce minimum, l'amplitude de variation de  $WR$  est faible, ce qui implique que nous ne devons retenir la valeur 0.75 qu'avec un

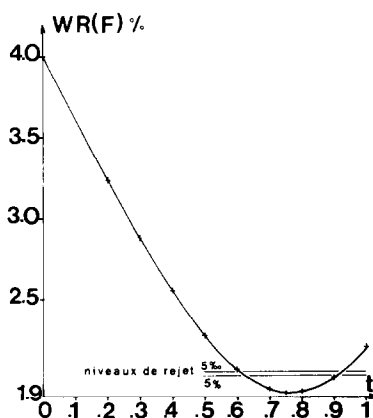


FIG. 2. Variation du résidu pondéré  $WR(F)$  avec le paramètre d'ordre  $t$ .  $[\text{Fe}_{0.5(1-t)}\text{V}_{0.5(1+t)}][\text{Fe}_{0.5t}\text{V}_{0.5(2-t)}]\text{O}_4$ .

certain taux de crédibilité. D'après le test de Hamilton (12), il y a 95 chances sur 100 pour que  $0.66 < t < 0.91$ . Si on fixe le niveau de rejet à 0.5%, il y a 99.5 chances sur 100 pour que  $0.63 < t < 0.94$ .

Les résidus cristallographiques  $R(F)$  et  $WR(F)$  valant 1.9% (au minimum;  $t = 0.75$ ), nous n'avons pas tenté de reprendre l'affinement avec les groupes d'espace  $C2$  et  $Cm$ . Les paramètres définitifs de position et d'agitation thermique sont rassemblés dans le Tableau IV. Les distances interatomiques et les angles de liaison sont portés dans le Tableau V.<sup>1</sup>

#### IV. Discussion

La structure de "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" est représentée à la Fig. 3, en projection sur le plan ( $a, c$ ). L'empilement des atomes d'oxygène est cubique compact lacunaire: l'absence périodique d'atome d'oxygène dans l'empilement cubique compact engendre l'existence de cavités. Andersson et Wadsley (13) ont synthétisé le composé Na<sub>x</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>8</sub> ( $x \approx 0.8$ ) qui possède une structure très semblable: le sodium est situé à l'intérieur des cavités et possède une coordination 12.

<sup>1</sup> La liste des facteurs de structure observés et calculés peut être obtenue sur simple demande aux auteurs.

La structure de "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" peut être décrite de plusieurs manières. Les octaèdres occupés par les cations  $M_1$  et  $M_2'$  (Fig. 3) constituent une chaîne infinie en zig-zag s'étendant parallèlement à l'axe  $b$ . Les octaèdres occupés par  $M_2$  et  $M_1'$  constituent la même chaîne. Ces deux chaînes, reliées par des arêtes, forment une double chaîne infinie dans la direction  $b$ . Les doubles chaînes sont reliées entre elles par des arêtes dans la direction  $a$  (Fig. 4). Dans cette direction, l'enchaînement des octaèdres constitue une unité notée D par Andersson et Wadsley (13). Dans la structure de "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>", on rencontre par conséquent la séquence -D-D-D-. Une unité D est engendrée par l'association de deux unités simples S (Fig. 4).

L'affinement de la structure nous indique que le fer est inégalement réparti sur les deux sites cristallographiques indépendants. A première vue, ceci est en contradiction avec les distances moyennes cation-oxygène calculées. En effet, les distances moyennes  $M-O$  ont rigoureusement la même valeur sur les deux sites: 1.961(2) Å (Tableau V). Ces distances ne varient pratiquement pas lorsque le paramètre d'ordre  $t$  varie de 0.5 à 1 et semblent indiquer un désordre total du fer et du vanadium sur les deux sites. Nous

TABLEAU IV

"FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>". PARAMÈTRES DE POSITION ET D'AGITATION THERMIQUE. POUR TOUS LES ATOMES:  $y = 0$ .

$B(EQ) =$  FACTEUR D'AGITATION THERMIQUE ISOTROPE ÉQUIVALENT (Å<sup>2</sup>).

LES PARAMÈTRES  $\beta$  SONT DÉFINIS PAR L'EXPRESSION:

$$T = \exp - [\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl]$$

A CAUSE DE LA SYMÉTRIE:  $\beta_{12} = \beta_{23} = 0$ .

	$M(1)$	$M(2)$	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)
$x$	0.30749(4)	0.39847(4)	0.3678(2)	0.2323(2)	0.4404(2)	0.1389(2)
$z$	0.72232(7)	0.30474(7)	0.9882(3)	0.3438(3)	0.6308(3)	0.7108(3)
$B(EQ)$	0.67	0.80	1.11	0.87	0.88	0.86
$\beta_{11}$	0.00122(3)	0.00105(3)	0.0023(2)	0.0016(2)	0.0016(2)	0.0015(2)
$\beta_{22}$	0.0087(3)	0.0106(3)	0.0231(14)	0.0121(12)	0.0185(13)	0.0152(13)
$\beta_{33}$	0.0056(1)	0.0080(1)	0.0052(4)	0.0071(4)	0.0050(4)	0.0064(4)
$\beta_{13}$	0.00082(4)	0.00099(4)	0.0007(2)	0.0011(2)	0.0009(2)	0.0013(2)

TABLEAU V

"FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES DE LIAISON (±0.07°) LES PARAMÈTRES DE MAILLE DU MONOCRISTAL CHOISI POUR L'ÉTUDE STRUCTURALE VALENT:  $a = 12.09$  Å,  $b = 3.668$  Å,  $c = 6.522$  Å,  $\beta = 106.64^\circ$

Octaèdre $M(1)$	Octaèdre $M(2)$
$M_1-O_1 = 1.678(2)$	$M_2-O_1 = 1.990(2)$
$M_1-O_2 = 2.374(2)$	$M_2-O_2 = 2.096(2)$
(2) $M_1-O_2 = 1.914(1)$	$M_2-O_3 = 2.041(2)$
$M_1-O_3 = 1.867(3)$	$M_2-O_3 = 1.871(2)$
$M_1-O_4 = 2.018(2)$	(2) $M_2-O_4 = 1.885(2)$
Moyenne: $\overline{M_1-O} = 1.961(2)$	Moyenne: $\overline{M_2-O} = 1.961(2)$
(2) $O_1-O_2 = 2.831(2)$	$O_1-O_2 = 3.199(4)$
$O_1-O_3 = 2.716(4)$	$O_1-O_3 = 2.872(3)$
$O_1-O_4 = 2.839(3)$	(2) $O_1-O_4 = 2.705(3)$
(2) $O_2-O_2 = 2.684(3)$	(2) $O_2-O_4 = 2.496(2)$
$O_2-O_3 = 2.672(3)$	$O_2-O_3 = 2.671(3)$
$O_2-O_4 = 2.924(4)$	$O_3-O_3 = 2.530(3)$
(2) $O_3-O_2 = 2.819(3)$	(2) $O_3-O_4 = 2.833(2)$
(2) $O_4-O_2 = 2.496(2)$	(2) $O_3-O_4 = 2.946(2)$
(2) $O_1-M_1-O_2 = 103.85$	$O_1-M_2-O_2 = 103.02$
(2) $O_2-M_1-O_2 = 76.65$	$O_1-M_2-O_3 = 96.07$
$O_1-M_1-O_3 = 99.87$	$O_2-M_2-O_3 = 80.45$
$O_1-M_1-O_4 = 100.00$	$O_3-M_2-O_3 = 80.47$
$O_2-M_1-O_3 = 77.07$	(2) $O_1-M_2-O_4 = 88.50$
$O_2-M_1-O_4 = 83.06$	(2) $O_3-M_2-O_4 = 92.29$
(2) $O_2-M_1-O_3 = 96.43$	(2) $O_2-M_2-O_4 = 77.48$
(2) $O_2-M_1-O_4 = 78.78$	(2) $O_3-M_2-O_4 = 103.30$
$O_1-M_1-O_2 = 176.94$	$O_1-M_2-O_3 = 176.54$
$O_2-M_1-O_2 = 146.83$	$O_2-M_2-O_3 = 160.92$
$O_3-M_1-O_4 = 160.13$	$O_4-M_2-O_4 = 153.39$
Distances métal-métal	
$M_1-M'_1 = 3.376(1)$	
$M_1-M'_2 = 3.216(1)$	
$M_1-M'_2 = 3.057(1)$	
$M_2-M'_1 = 3.057(1)$	
$M_2-M'_2 = 2.989(1)$	

avons cherché à lever le doute en calculant la valence des cations sur chaque site.

Récemment, Zachariasen (14) a appliqué aux oxydes des métaux de transition 3d une relation empirique donnant la force de liaison  $s_i$  (au sens de Pauling) entre un cation et un oxygène en fonction de la distance  $d_i$  entre ces deux atomes:

$$d_i = d_0(1 - k \ln s_i); \quad k = 0.171 \quad (I)$$

In  $s_i$  représente le logarithme naturel de  $s_i$ .  $d_0$  est une constante caractéristique de la nature du cation; Zachariasen donne 1.792 pour le vanadium et 1.798 pour le fer. Pour le vanadium, Waltersson (15) a appliqué la relation  $d_i = 1.791 (1 - 0,175 \ln s_i)$  et par conséquent a déterminé des valeurs de  $d_0$  et de  $k$  quasiment identiques à celles déterminées par Zachariasen. Cette relation est semblable à celle proposée par Pauling pour les métaux et les alliages (16). La valence approximative  $v_c$  d'un cation entouré par  $n$  oxygène est telle que  $v_c = \sum_{i=1}^n s_i$ ; la valence approximative  $v_a$  d'un oxygène ayant  $p$  cations voisins est telle que  $v_a = \sum_{j=1}^p s_j$ .

En appliquant la relation (I), nous avons calculé les forces de liaison des différents cations pour un paramètre d'ordre  $t = 0.75$  (Tableau VI). Ce calcul indique que la valence du cation  $M(1)$  vaut 4.22(3), tandis que celle du cation  $M(2)$  vaut 3.61(3). Le même calcul fait avec les distances correspondant à  $t = 0.5$  donne une valence de 4.24(3) pour le site 1 et 3.62(3) pour le site 2, c'est-à-dire les mêmes valeurs aux erreurs expérimentales près. Le fait que l'on trouve pratiquement, les mêmes valences pour les deux valeurs 0.5 et 0.75 du paramètre d'ordre  $t$ , est lié au faible écart existant entre les 2 valeurs de  $d_0$  trouvées pour le fer et le vanadium. En résumé:

—l'égalité des distances moyennes  $\overline{M-O}$  sur les deux sites semblerait indiquer que le fer et le vanadium sont répartis de manière totalement désordonnée,

—l'affinement du paramètre d'ordre  $t$  implique que le taux de fer est plus élevé sur le site 2 que sur le site 1,

—le calcul des charges portées par  $M(1)$  et  $M(2)$  est compatible avec l'hypothèse d'un taux de fer plus élevé sur le site 2 que sur le site 1.

D'après les distances cation-oxygène, les deux octaèdres indépendants sont extrêmement différents. Les six distances  $M(2)-O$  s'écartent relativement peu de la valeur moyenne 1.961 Å. Par contre, le

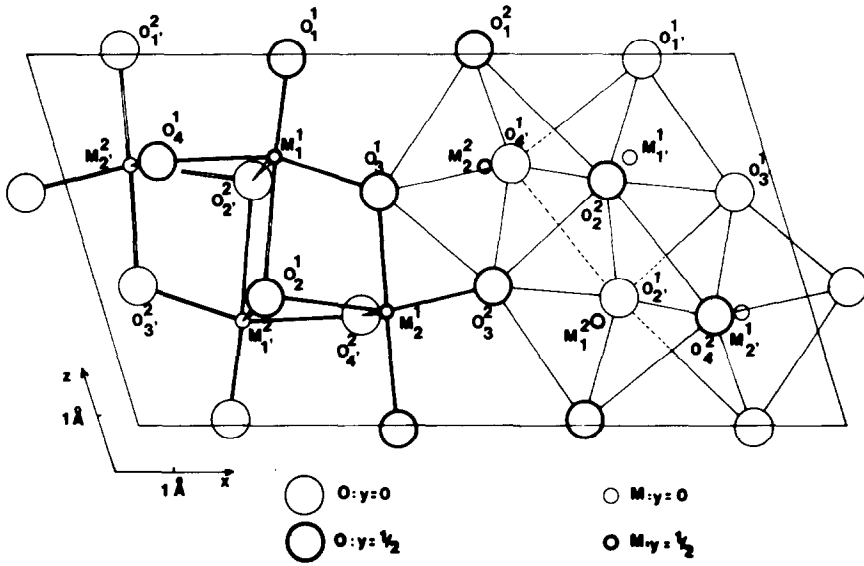


FIG. 3. “ $\text{FeV}_3\text{O}_8$ ”. Projection de la structure sur le plan (a, c).  $\text{O}_i^j$  ou  $\text{M}_i^j$  = atome  $i$  en position  $j$ ;  $\text{O}_i^j$  et  $\text{M}_i^j$  se déduisent respectivement de  $\text{O}_i^i$  et  $\text{M}_i^i$  par la translation  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ .

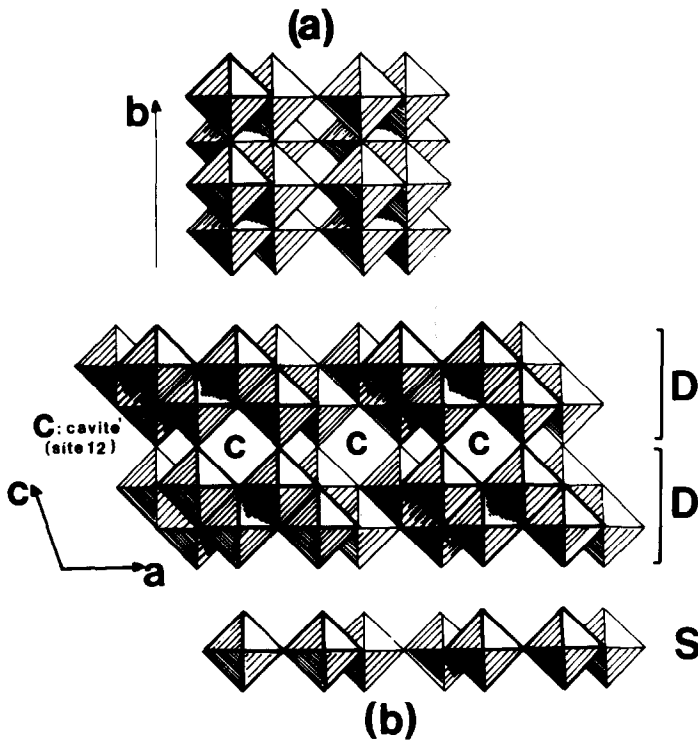


FIG. 4. (a) “ $\text{FeV}_3\text{O}_8$ ”. Enchaînement des octaèdres dans la direction  $b$ . (b) “ $\text{FeV}_3\text{O}_8$ ”. Enchaînement des unités  $D$ . Une unité  $D$  est engendrée par l’enchaînement de deux unités  $S$  mettant des arêtes en commun.

TABLEAU VI

CALCULS DES CHARGES PORTÉES PAR LES CATIONS ET LES ANIONS DANS "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" ( $t = 0.75$ )  
 $M(1)$ :  $d = 1.793(1 - 0.171 \ln s)$ ;  $M(2)$ :  $d = 1.794(1 - 0.171 \ln s)$

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	Valence $M(i)$
	$s_i$	$s_i$	$s_i$	$s_i$	
$M(1)$	1.46	0.15	0.79	0.48	4.22(3)
		0.67			
		0.67			
$M(2)$	0.53	0.37	0.45	0.74	3.61(3)
			0.78	0.74	
Valence O( $i$ )	1.99	1.86	2.01	1.96	7.82

cation  $M(1)$  est très décentré dans son octaèdre: en effet, il existe une distance très courte (1.678 Å) et une distance très grande (2.374 Å). Ce décentrement peut être chiffré par l'écart quadratique moyen sur les six distances cation-oxygène. Pour les deux cations  $M_1$  et  $M_2$  nous avons:

$$\sigma(M_1-O_i) = 0.211 \text{ \AA}$$

$$\sigma(M_2-O_i) = 0.087 \text{ \AA}$$

Shannon (17) a montré que pour de nombreux cations en site octaédrique (et en particulier  $V^{5+}$ ), la distance moyenne  $\overline{M-O}$  croît avec le décentrement du cation. Il semble donc que la distance moyenne  $\overline{M(1)-O}$  soit anormalement élevée parce que le cation  $M(1)$  est très décentré. Une situation analogue se rencontre dans l'oxyde  $V_6O_{13}$  dont la structure a été affinée par Wilhelmi *et al.* (18). La structure de cet oxyde présente des analogies avec celle de "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" puisqu'on peut la décrire par la séquence -S-D-S-D-S- (les unités S et D sont définies à la Fig. 4). Cette relation structurale a été mise en évidence par microscopie électronique. Horiuchi *et al.* (19) ont montré que  $V_6O_{13}$  peut être réduit en VO<sub>2</sub>(B) (9) et ont interprété cette transformation par un mouvement coopératif des octaèdres. Le Tableau VII rassemble les caractéristiques

TABLEAU VII

DISTANCE MOYENNE, DÉCENTREMENT ET CHARGES DES TROIS CATIONS INDÉPENDANTS DANS LA STRUCTURE DE  $V_6O_{13}$ . LES CHARGES Z ONT ÉTÉ CALCULÉES EN UTILISANT LA RELATION  $d = 1.792(1 - 0.171 \ln s)$

	V(1)	V(2)	V(3)	Référence
$\overline{V-O}$ Å	1.923(3)	1.930(3)	1.942(3)	18
$\sigma(V-O_i)$ Å	0.096	0.204	0.181	
Z	4.11	4.65	4.36	Relation (I)

des 3 sites octaédriques indépendants de la structure de  $V_6O_{13}$ . Les cations V(2) et V(3) sont très décentrés et les distances moyennes V(2)-O et V(3)-O sont plus grandes que V(1)-O alors que les charges de V(2) et V(3) sont supérieures à la charge de V(1). La contradiction entre les charges calculées et les distances moyennes mesurées est donc encore plus marquée dans  $V_6O_{13}$  que dans "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>".

En définitive, l'affinement du paramètre d'ordre et le calcul des charges portées par les cations nous incitent à considérer le fer et le vanadium comme partiellement ordonnés dans la phase "FeV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>" et l'égalité des distances moyennes  $M-O$  doit être tout à fait fortuite.

## Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur Zachariasen de nous avoir fait part, lors de sa visite au laboratoire, de sa méthode de calcul des forces de liaison interatomiques.

## References

1. K. KOSUGE, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 551 (1967).
2. E. POLLERT, G. VILLENEUVE, F. MENIL, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 159 (1976).
3. K. KOSUGE ET S. KACHI, *Mater. Res. Bull.* **11**, 255 (1976).
4. M. MAREZIO, D. B. MCWHAN, J. P. REMEIK, ET P. D. DERNIER, *Phys. Rev. B* **5**, 2541 (1972).
5. G. VILLENEUVE, M. DRILLON, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1111 (1973).



6. A. BURDESE, *Ann. Chim. Roma* **47**, 817 (1957).
7. C. M. TAYLOR ET A. S. RADTKE, *Amer. Mineral.* **52**, 734 (1967).
8. B. F. PEDERSEN, *Acta Chem. Scand.* **16**, 421 (1962).
9. F. THEOBALD, R. CABALA, ET J. BERNARD. *J. Solid State Chem.* **17**, 431 (1976).
10. P. A. DOYLE ET P. S. TURNER, *Acta Crystallogr. A* **24**, 390 (1968).
11. D. T. CROMER, *Acta Crystallogr.* **18**, 17 (1965).
12. W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
13. S. ANDERSSON ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **15**, 201 (1962).
14. W. H. ZACHARIASEN, *Communication privée* (1976).
15. K. WALTERSSON, *Chem. Commun.* **7** (1976).
16. L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).
17. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
18. K. A. WILHELMI, K. WALTERSSON, ET L. KIHNBORG, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2675 (1971).
19. S. HORIUCHI, M. SAEKI, Y. MATSUI, ET F. NAGATA *Acta Crystallogr. A* **31**, 660 (1975).