

## Comportement dynamique des ions d'impureté d'étain et phénomènes magnétiques associés à la transformation structurale dans $V_2O_3$ étudiés par spectrométrie Mössbauer de $^{119}\text{Sn}^1$

P. B. FABRITCHNYI, L. FOURNES,\* G. DEMAZEAU,\*  
M. I. AFANASOV, ET I. A. PRESNIAKOV

*Chaire de Radiochimie, Faculté de Chimie, Université Lomonosov, 119889  
Moscou V-234, U.R.S.S.; et \*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS,  
Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex,  
France*

Received May 15, 1991

$^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra of tin impurity ions located both on the surface ( $\text{Sn}^{2+}$ ) and in the bulk ( $\text{Sn}^{4+}$ ) of  $V_2O_3$  particles have been investigated over the temperature range  $4.2 \leq T \leq 300$  K. The dynamical behavior of  $\text{Sn}^{2+}$  ions is found to be similar to that of divalent tin in  $\text{SnO}$  lattice and practically not influenced by the monoclinic to rhombohedral phase transition occurring in  $V_2O_3$  at  $T_1 \approx 160$  K. This transition has been clearly observed, however, for  $\text{Sn}^{2+}$  ions via abrupt disappearance of magnetic hyperfine interactions within the same temperature range ( $155 < T_1 \leq 170$  K) as for bulk located  $\text{Sn}^{4+}$  ions. It is shown that the recoil-free fraction  $f$  for  $\text{Sn}^{4+}$  exhibits an anomalously strong temperature dependence in the monoclinic phase but remains nearly constant in the rhombohedral one. The variation of magnetic hyperfine field at  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  in the low-temperature phase is found to be consistent with the fictitious Néel temperature  $T_N \approx 200$  K previously determined from Mössbauer spectra of  $^{57}\text{Fe}^{3+}$ . The value of  $T_N$  detected by two quite different probe ions ( $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Sn}^{4+}$ ) being nearly the same, this value may be considered as an intrinsic characteristic of the monoclinic  $V_2O_3$  phase. The charge compensation mechanism in this oxide seems to be particular for each valence state of tin impurity atoms. © 1992

Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Les spectres Mössbauer des atomes d'étain ( $^{119}\text{Sn}$ ) introduits au sein des oxydes  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $V_2O_3$  ont permis de montrer que le recuit des hydroxydes précurseurs, dopés avec  $\text{Sn}^{4+}$ , effectué sous hydrogène conduisait à la réduction des ions  $\text{Sn}^{4+}$  en  $\text{Sn}^{2+}$ ,

ces derniers étant localisés à la surface des particules de l'oxyde formé (1, 2).

L'aspect dynamique du comportement des atomes d'étain dans ces oxydes n'étant pas auparavant étudié, il nous a paru intéressant de préciser dans quelle mesure l'état superficiel de ces atomes est susceptible d'affecter leurs vibrations thermiques.

Pour la présente étude, nous avons choisi un échantillon de  $V_2O_3$  avec les ions  $\text{Sn}^{2+}$  à la surface et ceux  $\text{Sn}^{4+}$  dans le volume des particules de cet oxyde, les spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  permettant de distinguer faci-

<sup>1</sup> Ce travail est dédié au Professeur Paul Hagenmüller à l'occasion de son soixante-dixième anniversaire en remerciement de ses efforts pour accroître la coopération scientifique franco-soviétique.

lement ces deux types d'étain. Cette même caractérisation était également susceptible d'apporter des renseignements supplémentaires concernant aussi bien le mécanisme de compensation de charges associé au dopage de  $V_2O_3$  avec de l'étain que l'influence éventuelle de l'élément dopant sur la transformation de la structure rhomboédrique de  $V_2O_3$  en celle monoclinique à  $T_i = 155$  K (3, 4).

## II. Partie expérimentale

Les échantillons de  $V_2O_3$  dopés avec Sn (0,5% at. d'étain enrichi à 90% en  $^{119}\text{Sn}$ ) ont été préparés par coprécipitation des hydroxydes de vanadium et d'étain à partir d'une solution chlorhydrique de  $V^{3+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ . Après lavage avec une solution concentrée d'ammoniaque, le précipité a été traité pendant 3 h à  $850^\circ\text{C}$  sous courant d'hydrogène. L'analyse radiocristallographique à 295 K du produit résultant a révélé l'existence d'une seule phase correspondant à  $V_2O_3$  rhomboédrique. Afin d'éviter toute oxydation à l'air de la surface de l'échantillon destiné à l'étude par spectrométrie Mössbauer, le traitement thermique sous courant d'hydrogène a été effectué au sein d'un réacteur original comportant une cellule de mesure "in situ" à parois minces de quartz. Le traitement thermique achevé, la cellule a été isolée du réacteur, tout en maintenant l'atmosphère réductrice, et installée dans un cryostat permettant d'effectuer les mesures à diverses températures entre 4, 2 et 300 K.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à accélération constante de type Halder avec une source constituée par  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$  à 293 K et ensuite analysés par ordinateur. Tous les déplacements isomériques sont relatifs à  $\text{CaSnO}_3$  à 293 K.

## III. Résultats et discussion

Les spectres mesurés à température croissante à partir de 4, 2 K (Fig. 1) confir-

ment les résultats récemment obtenus: ils mettent en évidence le transfert de champs magnétiques hyperfins au niveau des ions  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  à basse température (2). Ce transfert, traduisant l'ordre antiferromagnétique au sein de la phase monoclinique (5) et se manifestant sous forme d'une perturbation magnétique des spectres de  $^{119}\text{Sn}$ , n'est plus observable dans la phase rhomboédrique magnétiquement non ordonnée. La température de transition évaluée à partir des spectres de  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  se situe entre 155 et 170 K. Ce résultat est en très bon accord avec la température de transition déterminée à partir d'une étude radiocristallographique pour  $V_2O_3$  non dopé ( $155 \pm 5$  K) (3, 4). Il peut en être déduit que la transformation structurale dans l'échantillon étudié n'est donc pas perturbée par les ions étain utilisés en tant que sondes Mössbauer.

Les vibrations thermiques des ions étain peuvent être caractérisées par les valeurs du facteur Lamb-Mössbauer  $f$ , représentant la fraction de transitions  $\gamma$  sans recul pour les ions  $\text{Sn}^{2+}$  ( $f_{\text{Sn}^{2+}}$ ) ou  $\text{Sn}^{4+}$  ( $f_{\text{Sn}^{4+}}$ ),

$$f = \exp \left[ - \frac{4\pi^2 \langle u^2 \rangle}{\lambda^2} \right], \quad (1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement Mössbauer et  $\langle u^2 \rangle$  la moyenne sur les carrés d'amplitudes vibrationnelles de l'atome résonnant dans la direction de propagation du rayonnement  $\gamma$ .

Dans l'approximation de haute température, les valeurs de  $f$  peuvent être calculées à partir des relations (6)

$$\begin{aligned} \frac{d \ln f}{dT} &= \frac{d \ln A}{dT} = - \frac{3E_0^2}{k_B M c^2 \theta_M^2} \\ &= - \frac{3E_0^2}{k_B M_{\text{eff}} c^2 \theta_M'^2}, \quad (2) \end{aligned}$$

où  $A$  est l'aire normalisée de la composante du spectre correspondant aux ions  $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $E_0$  l'énergie de transition Mössbauer (23,8 keV),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $c$

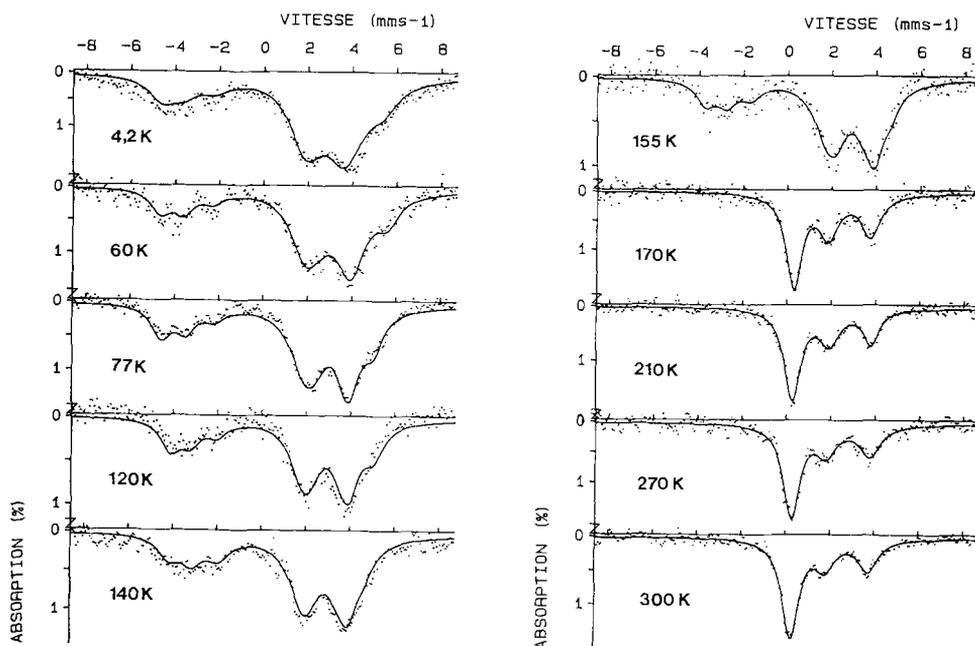


FIG. 1. Spectres Mössbauer de l'échantillon  $\text{V}_2\text{O}_3$ : 0,5% at. Sn mesurés aux températures croissant de 4,2 à 300 K.

la vitesse de la lumière dans le vide,  $M$  la masse atomique de  $^{119}\text{Sn}$ ,  $\theta_M$  la température de réseau,  $\theta'_M$  la température de réseau associée à la masse effective vibrante de l'étain ( $M_{\text{eff}}$ ) définie à partir de la variation thermique du déplacement isomérique  $\delta$ ,

$$M_{\text{eff}} = - \frac{3E_0 k_B}{2c^2(d\delta/dT)}. \quad (3)$$

Les spectres de  $^{119}\text{Sn}$  correspondant à la phase rhomboédrique de  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $T > T_I$ ) sont suffisamment bien résolus. Ils ne comportent qu'un singlet central de  $\text{Sn}^{4+}$  et qu'un doublet quadrupolaire de  $\text{Sn}^{2+}$  dans le domaine de vitesses positives et permettent de calculer facilement les paramètres Mössbauer caractéristiques des deux ions étain.

Les valeurs calculées de  $\text{Ln } A(T) / \text{Ln } A(170 \text{ K})$  relatives aux températures de mesure différentes sont présentées sur la figure 2,  $\text{Ln } A$  à 170 K étant choisi comme constante de normalisation. La variation lin-

éaire de  $\text{Ln } A$  en fonction de la température observée pour les ions  $\text{Sn}^{2+}$  confirme la validité de l'approximation de haute température dans le cas considéré et permet donc de déterminer la valeur de  $\theta_M$  ( $\theta_M = 210 \pm 10 \text{ K}$ ) relative à l'étain divalent. En revanche, pour les ions  $\text{Sn}^{4+}$  les valeurs de  $A$  dans cet intervalle de température restent sensiblement constantes et ne permettent donc pas de calculer le paramètre  $\theta_M$ . L'absence de changement notable de  $A_{\text{Sn}^{4+}}$  souligne toutefois le comportement dynamique très différent des ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$  dans le cas de la phase rhomboédrique.

Le dépendance thermique de  $\delta$  est également différente pour les deux ions étain. Dans le cas de  $\text{Sn}^{2+}$  le déplacement isomérique croît de  $2,77 \pm 0,02 \text{ mm/s}$  à 300 K jusqu'à  $2,86 \pm 0,02 \text{ mm/s}$  à 170 K, le nombre limité de points expérimentaux ne permet toutefois pas d'évaluer d'une façon fiable la masse effective vibrante et, par conséquent,  $\theta'_M$ . En ce qui concerne les ions  $\text{Sn}^{4+}$

les valeurs de  $\delta$  ne semblent pas subir aucun changement significatif dans ce domaine de température ( $\delta_{\text{Sn}^{4+}} = 0,26 \pm 0,02$  mm/s).

L'éclatement quadrupolaire pour  $\text{Sn}^{2+}$  et la largeur à mi-hauteur du singlet de  $\text{Sn}^{4+}$  restent constants entre 170 et 300 K:  $\Delta = 1,96 \pm 0,05$  mm/s et  $\Gamma = 0,92 \pm 0,05$  mm/s, respectivement.

Pour la phase monoclinique ( $T < T_t$ ) la déconvolution des spectres s'avère plus compliquée. Les difficultés sont surtout dues à la présence du doublet asymétriquement élargi de  $\text{Sn}^{2+}$  qui traduit la concomitance des interactions hyperfines magnétique et quadrupolaire, celle quadrupolaire restant cependant prépondérante. Etant donné la présence simultanée de la composante Zeeman mal résolue associée aux ions  $\text{Sn}^{4+}$ , les spectres observés sont trop complexes pour permettre un traitement numérique basé sur l'utilisation de l'hamiltonien complet d'interactions hyperfines. Toutefois, les valeurs de  $A_{\text{Sn}^{4+}}$  et  $A_{\text{Sn}^{2+}}$ , considérées proportionnelles à celles de  $f_{\text{Sn}^{4+}}$  et  $f_{\text{Sn}^{2+}}$ , dans le cas de l'échantillon étudié contenant moins de  $0,2$  mg  $^{119}\text{Sn}/\text{cm}^2$ , peuvent être évaluées sans traitement direct de la composante de  $\text{Sn}^{2+}$ . En effet, l'absorption dans le domaine de vitesses négatives associée aux ions  $\text{Sn}^{4+}$  n'étant pas sensiblement perturbée par celle due aux ions  $\text{Sn}^{2+}$ , l'analyse de cette partie du spectre permet de reconstituer d'une façon suffisamment précise le sextuplet hyperfin complet des ions  $\text{Sn}^{4+}$ . Ensuite par soustraction de la valeur trouvée de  $A_{\text{Sn}^{4+}}$  de l'aire totale du spectre expérimental on obtient alors  $A_{\text{Sn}^{2+}}$ .

L'évolution de  $\text{Ln}[A(T)/A(170\text{ K})]$  en fonction de la température relative aux deux sondes Mössbauer dans le cas de la phase monoclinique est montrée sur la figure 2.

On peut constater que le comportement dynamique des ions  $\text{Sn}^{2+}$  au-dessous de  $T_t$  reste analogue à celui observé au-dessus de la température de transition: la dépendance thermique de  $\text{Ln}[A(T)/A(170\text{ K})]$  est linéaire

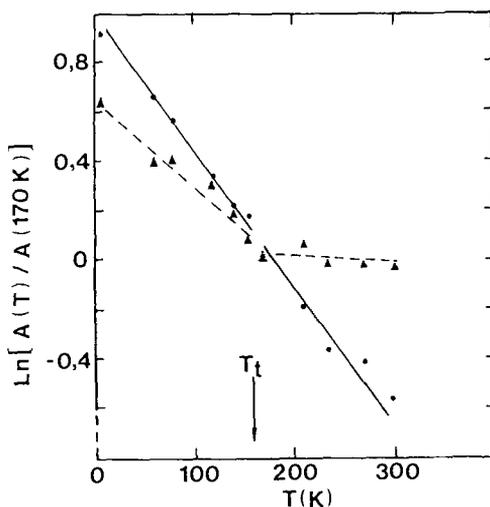


FIG. 2. Dépendance thermique de  $\text{Ln}[A(T)/A(170\text{ K})]$  pour les ions  $\text{Sn}^{2+}$  (●) et  $\text{Sn}^{4+}$  (▲).

avec un coefficient de proportionnalité conduisant à la valeur de  $\theta_M = 190 \pm 10$  K qui n'est que légèrement inférieure à celle déterminée à  $T > T_t$ .

Etant donné une certaine incertitude due au changement de la méthode de dépouillement des spectres correspondant à la phase monoclinique, les valeurs de  $f_{\text{Sn}^{2+}}$ , figurant au tableau I, ont été calculées à partir de l'équation (2) en utilisant la valeur moyenne de  $\theta_M = 200$  K. Celle-ci permet de décrire correctement, dans tout le domaine de température étudié, le comportement des ions  $\text{Sn}^{2+}$  dont les amplitudes de vibrations ne semblent pas être sensiblement influencées par la transformation structurale dans le coeur des particules de  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

D'après (1, 2) le polyèdre de coordination des ions  $\text{Sn}^{2+}$  à la surface de  $\text{V}_2\text{O}_3$  est similaire à celui des ions étain au sein de  $\text{SnO}$  orthorhombique (pyramide triangulaire [ $\text{SnO}_3$ ]) (7). Toutefois, faute de valeurs connues de  $f$  ou de  $\theta_M$  pour cette dernière phase, elle ne peut pas servir d'étalon. En revanche, pour  $\text{SnO}$  de structure quadratique, comportant les groupements pyramidaux [ $\text{SnO}_4$ ],

TABLEAU I  
DÉPENDANCE THERMIQUE DU FACTEUR LAMB-  
MÖSSBAUER DE  $\text{Sn}^{2+}$  ET  $\text{Sn}^{4+}$  POUR  $\text{V}_2\text{O}_3$

$T, \text{K}$	$f_{\text{Sn}^{2+}}$	$f_{\text{Sn}^{4+}}$
300	0,26	0,52
270	0,30	0,52
235	0,35	0,52
210	0,39	0,53
170	0,47	0,53
(↑)	phase rhomboédrique	
155	0,50	0,58
140	0,54	0,61
120	0,59	0,65
77	0,71	0,76
60	0,77	0,81
4,2	0,98	0,98
(↑)	phase monoclinique	

les valeurs de  $\theta_M$  ont été déterminées au cours de deux études  $\theta_M = 203 \text{ K}$  selon (8) et  $229 \text{ K}$  selon (6). On peut constater que ces valeurs sont en bon accord avec celle calculée pour les ions superficiels dans le cas de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Par ailleurs, la dissymétrie du doublet quadrupolaire relatif à  $\text{Sn}^{2+}$  —le rapport entre les aires de deux pics de ce doublet est au maximum égal à 1,2 (Fig. 1)—montre que l'anisotropie de vibration de ces ions superficiels ne diffère pas non plus d'une façon significative de celle caractérisant  $\text{Sn}^{2+}$  dans le volume de  $\text{SnO}$  quadratique (6).

Ainsi, le comportement dynamique des ions  $\text{Sn}^{2+}$  mis en évidence dans le cas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  semble résulter plutôt de la configuration électronique particulière de  $\text{Sn}^{2+}$  comportant un doublet non engagé que d'une participation de ces ions à un mode vibrationnel spécifique à la surface.

Si pour  $\text{Sn}^{2+}$  la variation de  $\text{Ln}[A(T)/A(170 \text{ K})]$  n'est pas notablement affectée par la transformation structurale, en revanche les résultats obtenus pour  $\text{Sn}^{4+}$  (Fig. 2) révèlent un changement drastique de la dépendance thermique de  $f_{\text{Sn}^{4+}}$  dans la phase monoclin-

ique. En effet, la diminution observée de  $\text{Ln}[A(T)/A(170 \text{ K})]$  en fonction de la température s'avère presque aussi forte que celle pour les ions  $\text{Sn}^{2+}$  et correspond à  $\theta_M = 225 \pm 15 \text{ K}$  bien que l'aire de la composante de  $\text{Sn}^{4+}$  soit pratiquement constante pour sensiblement la même plage de température à  $T > T_t$ . Un tel comportement de  $f$  n'a jamais, à notre connaissance, été observé pour les ions  $\text{Sn}^{4+}$  au sein d'un oxyde cristallisé. En revanche, l'absence de changements notables de  $f_{\text{Sn}^{4+}}$  au-dessus de  $T_t$  est en bon accord avec la valeur de  $\theta_M = 350 \text{ K}$  (9) reportée pour les ions  $\text{Sn}^{4+}$  au sein de l'oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$  isotype de la phase rhomboédrique  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Une très faible dépendance thermique de  $f_{\text{Sn}^{4+}}$  a été également signalée pour l'étain tétravalent dans les sites octaédriques de divers composés oxygénés tels que  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{SrSnO}_3$  (10), ou  $\text{SnO}_2$  (8). La variation de  $f_{\text{Sn}^{4+}}$  dans le cas de  $\text{V}_2\text{O}_3$  rhomboédrique semble ainsi traduire un phénomène commun aux matrices oxygénées mentionnées. D'après les travaux de Kagan (11), la faible dépendance thermique de  $f$  peut être attribuée au rôle prépondérant du mode vibrationnel optique à phonons de haute énergie et par conséquent difficilement excitable lors de l'absorption du rayonnement  $\gamma$  résonnant.

Selon les résultats de ces mêmes travaux théoriques (11), la diminution de la contribution du mode optique au spectre de vibrations d'une impureté lourde ( $\text{Sn}^{4+}$ ) dans un réseau comportant plusieurs types d'atomes serait alors corrélée à l'affaiblissement des interactions entre les atomes métalliques de masse plus élevée ( $\text{V}^{3+}$ ). Une part accrue du mode acoustique, qui résulte de cet affaiblissement, traduirait alors une dépendance thermique de  $f$  plus accentuée. Une telle interprétation est compatible avec les résultats de l'étude radiocristallographique de  $\text{V}_2\text{O}_3$  qui ont mis en évidence une brusque augmentation de la distance interatomique pour certains ions  $\text{V}^{3+}$  lors de la transformation structurale: phase rhomboédrique  $\rightarrow$  phase

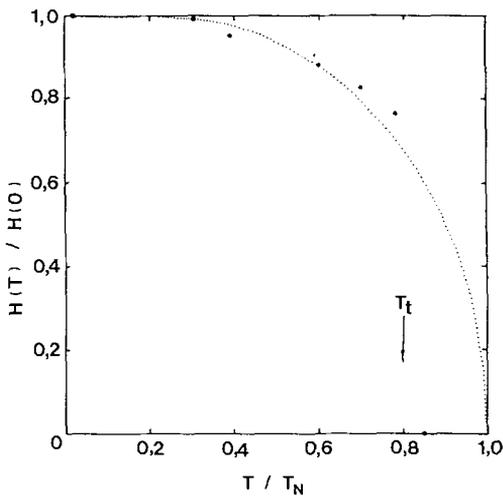


FIG. 3. Variation de la valeur normalisée du champ hyperfin  $H(T)/H(0)$  en fonction de  $T/T_N$  pour les ions  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  dans le volume de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Les valeurs utilisées de  $H(0) = 75,8$  kOe et de  $T_N = 200$  K sont respectivement le champ hyperfin calculé à partir du spectre de  $^{119}\text{Sn}$  mesuré à 4,2 K et la température de Néel déterminée antérieurement à partir des spectres Mössbauer des ions  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  (12). La courbe en pointillé correspond à la fonction de Brillouin pour  $S = 1$  ( $V^{3+}: 3d^2$ ).

monoclinique (4). L'origine du comportement dynamique anormal observé par les ions  $\text{Sn}^{4+}$  reste toutefois à préciser.

Les résultats de cette étude permettent de caractériser les phénomènes magnétiques liés à la transformation structurale observée pour  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Ainsi, la variation thermique du champ magnétique transféré  $H(T)$  pour  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  montre qu'entre 155 et 170 K ce champ devient brusquement égal à 0 tandis qu'aux températures inférieures à 155 K son évolution est relativement lente (Fig. 3). Un tel comportement anormal de  $H$ , qui est analogue à celui signalé auparavant pour les ions  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  également introduits dans le volume de  $\text{V}_2\text{O}_3$  (11), suggère que la température de Néel (fictive) de la phase monoclinique de cet oxyde devrait être nettement supérieure à celle de transformation structurale. La valeur de  $T_N \approx 200$  K déterminée par extrapolation à partir des spectres Möss-

bauer de  $^{57}\text{Fe}^{3+}$  (12) est compatible avec la variation de  $H$  observée pour les ions  $^{119}\text{Sn}^{4+}$ , pourtant très différents (en particulier,  $\text{Sn}^{4+}$  est diamagnétique tandis que  $\text{Fe}^{3+}$  est paramagnétique). On peut en conclure que  $T_N \approx 200$  K constitue une caractéristique intrinsèque de la phase monoclinique. La non coïncidence très marquée entre les valeurs de  $T_N$  et  $T_t$  confirmée par les spectres de  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  souligne donc le fait que les interactions responsables de l'état magnétiquement ordonné de  $\text{V}_2\text{O}_3$  ne puissent être la cause principale de la transformation structurale dans cet oxyde.

Dans le cas des ions superficiels  $\text{Sn}^{2+}$ , la transformation structurale est également observée à une température comprise entre 155 et 170 K. La disparition de la phase monoclinique magnétiquement ordonnée se manifeste pour ces ions par l'affinement drastique des composantes du doublet magnétiquement élargi ( $\Gamma \approx 1,6$  mm/s) qui devient purement quadrupolaire pour la phase rhomboédrique ( $\Gamma \approx 1,0$  mm/s). Or cette transformation n'a pas été décelée dans l'oxyde de vanadium non stoechiométrique correspondant à la formule  $\text{V}_2\text{O}_{3,06}$  (13).

Dans l'hypothèse où les ions  $\text{V}^{4+}$  inhibaient la transformation structurale dans l'oxyde de vanadium non stoechiométrique, ceux-ci ne devraient donc pas être présents dans la couche superficielle qui subit cette transition dans l'échantillon étudié de  $\text{V}_2\text{O}_3$  d'après les spectres de  $^{119}\text{Sn}^{2+}$ . En effet, une étude par méthode ESCA d'un échantillon de  $\text{V}_2\text{O}_3$ : 0,5% Sn préparé dans les mêmes conditions expérimentales a montré un enrichissement en étain très important de la surface des particules ( $[\text{Sn}] = 7\%$  at. dans la couche de 20 Å d'épaisseur) (2). Si la compensation de charge due à la présence d'ions  $\text{Sn}^{2+}$  était assurée par les ions  $\text{V}^{4+}$  ces derniers auraient dû être présents en quantité équivalente à celle des ions  $\text{Sn}^{2+}$  et donc supprimer l'apparition de la phase monoclinique. Ainsi, les résultats obtenus, qui semblent exclure un tel mécanisme, sug-

gèrent plutôt que les ions  $\text{Sn}^{2+}$  participeraient à la surface des cristallites de  $\text{V}_2\text{O}_3$  préférentiellement sous forme d'espèces neutres (de type  $\text{SnO}$ ) sans provoquer la rupture des liaisons  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}$ .

Les spectres Mössbauer ayant montré que dans les échantillons traités différemment le rapport  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ , pouvait varier en assez larges proportions sans affecter d'une façon notable les paramètres du sextuplet hyperfin des ions  $^{119}\text{Sn}^{4+}$ , le mécanisme basé sur la compensation réciproque des charges de  $\text{Sn}^{4+}$  et  $\text{Sn}^{2+}$  paraît peu vraisemblable et par ailleurs difficilement compatible avec la répartition particulière de ces ions au sein de l'oxyde étudié. La compensation indépendante de l'excès de charge dû aux ions  $\text{Sn}^{4+}$  pourrait donc consister en la formation d'une quantité équivalente d'ions  $\text{V}^{2+}$  dans le volume des particules. Cette hypothèse est compatible avec l'élargissement important des composantes du sextuplet de  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  observé à 4,2 K ( $\Gamma_{4,2\text{K}}/\Gamma_{60\text{K}} \approx 1,5$ ), effet qui suggère l'apparition d'une distribution de champs magnétiques transférés et donc des environnements cationiques non équivalents autour des ions  $^{119}\text{Sn}^{4+}$ . La diffusion atomique dans ce domaine de température ne pouvant jouer qu'un rôle très limité, cet effet refléterait l'existence, aux températures plus élevées, d'un processus de type "hopping" électronique entre les ions  $\text{V}^{2+}$  et  $\text{V}^{3+}$  et la formation, d'associations d'ions  $\text{Sn}^{4+}-\text{V}^{2+}$  par piégeage à très basse température d'un électron à proximité de  $\text{Sn}^{4+}$ .

#### IV. Conclusions

Le comportement dynamique des ions  $\text{Sn}^{2+}$  localisés à la surface des particules de  $\text{V}_2\text{O}_3$  traduit essentiellement la coordinence réduite de ces ions comportant un doublet non engagé et ne semble pas être affecté par leur position à la surface de cet oxyde. Par ailleurs, la transformation structurale de  $\text{V}_2\text{O}_3$  est pratiquement sans effet sur les amplitudes de vibrations thermiques des ions

$\text{Sn}^{2+}$ ; elle n'est décelée pour ceux-ci qu'au travers de la disparition de la perturbation magnétique dans leur spectre à  $T > T_t$ .

La variation du facteur Lamb-Mössbauer en fonction de la température pour les ions  $\text{Sn}^{4+}$  localisés dans le volume des particules subit, en revanche, un changement radical à  $T_t$  qui peut refléter le rôle accru du mode acoustique dans les vibrations des ions  $\text{Sn}^{4+}$  au sein de la phase monoclinique magnétiquement ordonnée.

La température de Néel (fictive) déterminée à partir des spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  ( $T_N \approx 200$  K) peut être considérée comme une caractéristique intrinsèque de la phase monoclinique.

Le mécanisme de compensation de charge associé au dopage de  $\text{V}_2\text{O}_3$  avec de l'étain semble être indépendant pour les ions  $\text{Sn}^{2+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ .

#### Bibliographie

1. P. B. FABRITCHNYI, A. N. PROTSKY, V. P. GORKOV, T. M. DUC, G. DEMAZEAU, ET P. HAGENMULLER, *Sov. Phys. JETP Engl. Transl.* **54**, 608 (1981).
2. P. B. FABRITCHNYI, M. I. AFANASOV, A. A. SHVYRIAEV, G. DEMAZEAU ET I. A. PRESNIAKOV, *Solid State Commun.* **74**, 337 (1990).
3. E. P. WAREKOIS, *J. Appl. Phys.* **31**, 346S (1960).
4. P. D. DERNIER ET M. MAREZIO, *Phys. Rev. B* **2**, 3771 (1970).
5. R. M. MOON, *J. Appl. Phys.* **41**, 883 (1970).
6. R. H. HERBER, *Phys. Rev. B* **27**, 4013 (1983).
7. A. J. F. BOYLE, D. S. P. BUNBURY, ET C. EDWARDS, *Proc. Phys. Soc. A* **79**, 416 (1962).
8. G. S. COLLINS, T. KACHNOWSKI, N. BENCZER-KOLLER, ET M. PASTERNAK, *Phys. Rev. B* **19**, 1369 (1979).
9. E. REALO ET A. LIYN, en "Proceedings of 5th International Conference on Mössbauer Spectroscopy, Prague, 1975," p. 151.
10. F. Z. HIEN, V. S. SHPINEL, A. S. VISKOV, ET Y. N. VENEVTSEV, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **44**, 1889 (1963).
11. Y. KAGAN, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **41**, 659 (1961).
12. T. SHINJO ET K. KOSUGE, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 2622 (1966).
13. M. NAKAHIRA, S. HORIUCHI, ET H. OOSHIMA, *J. Appl. Phys.* **41**, 836 (1970).