

MISE EN EVIDENCE PAR R.P.E. DE L'ANISOTROPIE DANS LE GEL DE V_2O_5

N. CHARBI et J. LIVAGE*

École normale supérieure de Bizerte (Tunisie)

* Laboratoire de Spectrochimie du Solide T.44 2^e E. 4, Place Jussieu - 75005 Paris Cedex 05 (France).

RÉSUMÉ : L'étude R.P.E. du gel déposé V_2O_5 ($1,6 \pm 0,2$) H_2O a permis de mettre en évidence l'existence d'une anisotropie. Cette anisotropie a une influence certaine sur les propriétés physiques de ce matériau et en particulier sur sa conductivité électrique. L'ordre local autour des ions vanadium (IV) ne dépend ni des espèces orientées, ni des espèces désorientées. Les pourcentages en espèces orientées et en espèces désorientées ont été déterminés par simulation sur ordinateur.

I. Introduction

Notre travail avait pour objet essentiel d'étudier les propriétés anisotropiques des couches obtenues par dépôt et séchage de gels ou de solution colloïdale d'oxyde de vanadium. Cette étude a été effectuée par Résonance Paramagnétique Electronique. Une étude structurale antérieure (1) (2) (3), effectuée par microscopie électronique et diffraction des électrons, des rayons X et des neutrons, a permis de mettre en évidence la structure polymérique du gel qui se présente sous forme de longs rubans plats (2). Ces rubans s'orientent en donnant naissance à un empilement turbostratique qui confère à la couche des propriétés anisotropiques marquées. Nous avons mis en évidence cette anisotropie par Résonance Paramagnétique Electronique.

II. Partie expérimentale et interprétation

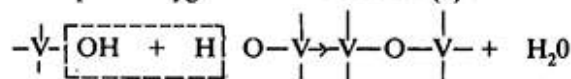
a. Élaboration

Les gels d'oxyde de vanadium peuvent être obtenus de différentes façons : acidification d'un vanadate (4), hydrolyse d'un ester (8), trempe de l'oxyde fondu directement dans l'eau (6), action de l'eau oxygénée (7), dissolution de V_2O_5 amorphe (8). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux gels obtenus par polycondensation d'acides vanadiques (4).

Le produit de départ est une solution aqueuse de métavanadate de sodium $NaVO_3$ que l'on fait passer sur une résine échangeuse de protons H^+ (résine Dowex 50 WX₂, 50 - 100 mesh). À la sortie de la résine on obtient une solution limpide jaune clair.

Cette solution évolue spontanément, en quelques heures, à température ambiante, pour donner un produit rouge sombre dont la viscosité dépend de la concentration initiale en vanadium (4).

La polymérisation des acides vanadiques s'effectue selon un processus de polycondensation au cours duquel il y a élimination de molécules d'eau et formation de ponts oxygène selon le schéma (9) :



D'après J. LEMERLE et Col. (4), cette réaction est catalysée par la présence d'ions V (IV) en faible quantité. Les gels d'acide polyvanadiques sont constitués de polymères dans lesquels le vanadium se trouve à deux états d'oxydation. Nous sommes donc en présence d'un composé à valence mixte dans lequel on peut avoir transfert électronique entre ions V (IV) et V (V). Notre étude portera essentiellement sur le xérogel.

Un xérogel est obtenu par séchage d'un gel. Le grand intérêt de ce gel réside dans sa viscosité particulière qui permet de l'étaler facilement sur un support quelconque afin de réaliser des couches semi-conductrices de grande surface.

L'élaboration d'une couche à partir d'un gel d'acide polyvanadique est extrêmement simple. Il suffit d'étaler le gel, (ou la solution colloïdale) et de le laisser sécher à l'air. Au bout de 24 heures, on obtient un film relativement dur, de couleur brun-rouge et dont l'épaisseur peut varier entre 0,5 μ et quelques dizaines de microns.

La teneur en eau d'un tel produit, déterminée par

analyse thermique, est de 1,6 mole d'eau par mole de V_2O_5 .

b. Étude par Résonance Paramagnétique Electronique

1. Théorie R.P.E. et simulation des spectres de poudre

a) "facteurs" g et hyperfin A

Une poudre est généralement constituée d'une multitude de petits cristallites dont l'orientation par rapport à un champ magnétique appliqué varie d'un cristallite à l'autre. Ceci fait que le spectre est la somme de tous les spectres obtenus pour un angle donné.

On se place dans le cas d'une symétrie axiale, et on considère d'abord un ion ne présentant pas de structure hyperfine. Le spectre R.P.E. sera étalé sur tout le domaine de champ H déterminé par les valeurs principales du tenseur g du système.

Les raies ne sont pas uniformément distribuées sur tout le spectre ce qui permet d'observer un signal.

Considérons donc une poudre, on s'attend à ce que toutes les orientations de l'axe de symétrie soient également probables. Il existe des cristallites dont le champ de résonance H_r est compris entre H_{\perp} (champ correspondant à g_{\perp}) et H_{\parallel} (champ correspondant à g_{\parallel}) ; H_r est donné par :

$$[1] \quad H_r = \frac{h\nu}{g\beta} = \frac{h\nu}{\beta} (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

où θ est l'angle entre un axe (axe Z dans notre cas, qui est l'axe de distorsion) de symétrie axiale et le champ magnétique. Comme toutes les orientations sont également probables, cela veut dire que le nombre d'axes de symétrie contenues dans un angle solide valant l'unité est le même pour toute région de l'espace. Soit donc une sphère de rayon R, l'angle solide correspondant à une surface A de la sphère est par définition le rapport de cette surface à la surface de la sphère :

$$\Omega = \frac{A}{4\pi r^2}$$

Soit un élément de surface circulaire pour lequel l'axe Z est colinéaire au champ magnétique. L'aire d'un tel élément est égal à $2\pi r^2 \sin \theta$ l'angle solide Ω sous tendu par cet élément vaut :

$$\Omega = \frac{2\pi r^2 \sin \theta d\theta}{4\pi r^2} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$$

Or l'angle solide vu par les cristallites dont l'axe de symétrie est compris entre θ et $\theta + d\theta$ mesure la

probabilité $P(H) dH$ pour un système d'être à un champ de résonance compris entre H_r et $H_r + dH$, est :

$$P(H) dH \propto \sin \theta d\theta$$

on peut écrire : $P(H) \propto \frac{\sin \theta}{dH/d\theta}$

La proportionnalité de $P(H)$ à $\sin \theta$ reflète le grand nombre de symétries dont l'axe de symétrie est perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Par contre il y a peu de symétries dont l'axe sera aligné

avec ce champ. Si $\frac{dH}{d\theta}$ est petit $P(H)$ est grand, ce qui

implique que l'on a plus de chances de trouver une raie près des champs H_{\perp} et H_{\parallel} qui sont par conséquent

des points tournants du spectre. Calculons $\frac{dH}{d\theta}$

à partir de l'expression de H_r , ce qui donne :

$$P(H) \propto \frac{\beta}{h\nu} \cdot \frac{(g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{3/2}}{(g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta}$$

d'après la relation (1) $P(H)$ peut s'écrire :

$$P(H) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \cdot \frac{1}{H_r^3 (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) \cos \theta}$$

Pour $\theta = 0$, $P(H)$ est fini, alors que $P(H) \rightarrow 0$ lorsque $\theta \rightarrow \pi/2$. La figure (1a et 1b) montre la variation

de $P(H)$ en fonction de θ ainsi que celle de $\frac{dP(H)}{dH}$.

On y remarque bien que la courbe dérivée possède des maximums à H_{\perp} et H_{\parallel} .

Lorsque l'ion paramagnétique possède un spin nucléaire, et un tenseur hyperfin anisotrope on observe la superposition de $(2I + 1)$ spectres élémentaires analogues à celui décrit auparavant. Dans notre cas (^{51}V , $I = 7/2$), on observe la superposition de huit spectres élémentaires ce qui correspond en fait à un ensemble de 16 raies.

L'hamiltonien représentant l'interaction des deux spins, s'écrit : $\hat{H} = A \hat{S} \cdot \hat{I}$ où

A : est la constante de couplage hyperfin qui est une grandeur tensorielle.

\hat{S} : est l'opérateur de spin électronique

\hat{I} : est l'opérateur de spin nucléaire

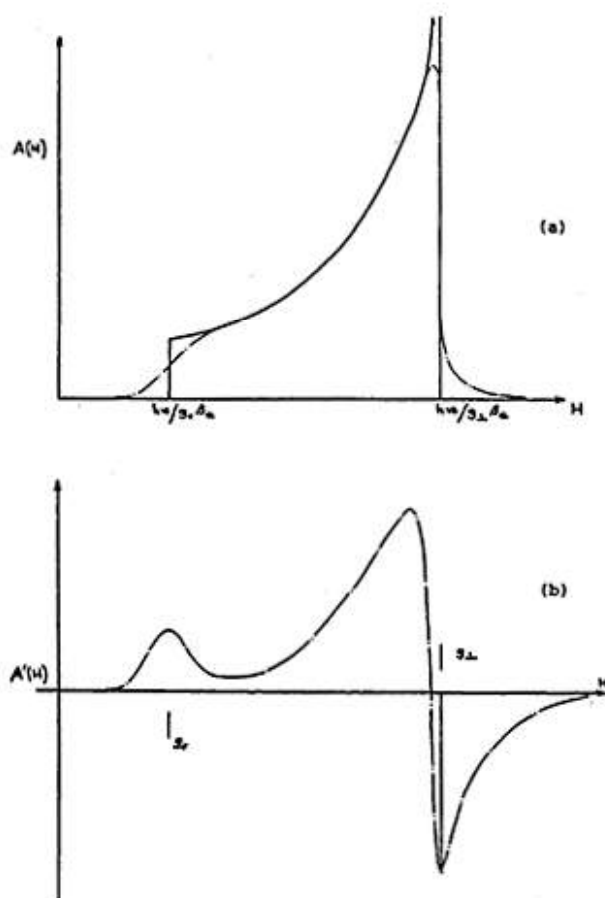


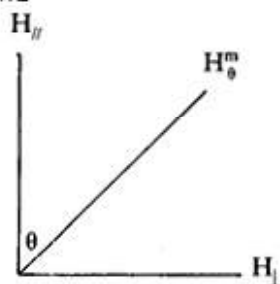
Fig. 1 : Spectres R.P.E. de poudre

- (a) courbe d'absorption
- (b) courbe dérivée

A partir de l'hamiltonien de spin décrivant le système, nous pouvons calculer la position des raies.
on obtient

$$H_0^m = H_0^* - K(\theta) \cdot m - \frac{A_{\perp}^2}{4H_0^*} \times \frac{A_{\parallel}^2 + K^2(\theta)}{K^2(\theta)} (I(I+1) - m^2)$$

avec I : spin nucléaire du vanadium ^{51}V (7/2).
m : valeurs quantifiées de la projection du spin nucléaire sur l'axe de distorsion
 $-7/2 < m < 7/2$



$$H_0^* = \frac{h\nu}{\beta g(\theta)}$$

H_0^* = champ central pour la direction θ

$$K^2(\theta) = \frac{A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}{g^2(\theta)}$$

θ est l'angle que fait le champ magnétique extérieur avec l'axe de distorsion du site V (IV).

Lorsque les tenseurs g et A sont fortement anisotropes, et c'est le cas qui nous concerne, les raies parallèles extérieures sont relativement bien séparées tandis que le centre du spectre correspond à un recouvrement de composantes parallèles et perpendiculaires.

Pour l'orientation parallèle $\theta = 0$, on retrouve :

$$H_{\parallel}^m = H_{\parallel}^0 - A_{\parallel} \cdot m - \frac{A_{\perp}^2}{2H_{\parallel}^0} (I(I+1) - m^2)$$

A est déterminée expérimentalement à partir de la position des raies :

$$A_{\parallel} = \frac{H(-7/2) - H(+7/2)}{7} \quad \text{et} \quad g_{\parallel} = \frac{h\nu}{\beta < H_{\parallel}^0 >}$$

b. Simulations des spectres de poudre

Pour simuler un spectre de poudre, il faut donc faire la somme de tous les spectres élémentaires, obtenus pour un angle θ donné sur une sphère. Pour ce faire, il faut disposer d'un sous programme permettant de découper la sphère en un certain nombre d'angles et ceci de manière uniforme de façon à pouvoir faire la sommation.

C'est le sous-programme Thêta qui permet ce découpage en fournissant : 9, 27, 93, 345, ou 1329 orientation par octant. Notre choix s'est porté sur 345. Thêta sort le résultat sous forme d'un tableau où sont stockés les angles correspondant à chaque orientation.

Pour faire la simulation on calcule donc pour chaque angle θ de ce tableau les positions en champ des raies et le sous-programme F Ø R M E permet pour cet angle de stocker le spectre correspondant en adoptant une forme Gaussienne. On parcourt ainsi le premier tableau et à la fin on obtient le spectre somme.

2. Description des spectres

Les spectres de Résonance Paramagnétique Electronique ont été enregistrés en bande X sur un spectromètre Varian E 109. Le gel est déposé sur un support en plexiglas dont la surface plane forme un rectangle d'environ 10 x 5 mm². Après séchage à l'air, on

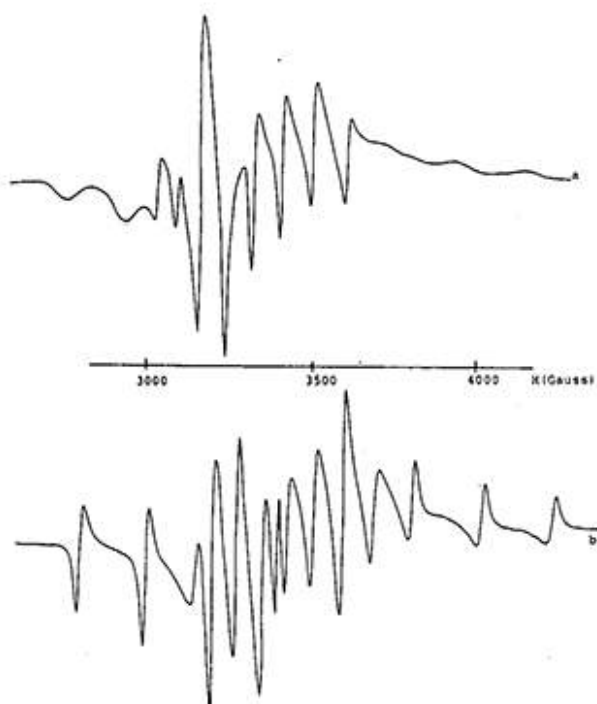


Fig. 2 : Spectres R.P.E. du xérogel en couche :

a - $\alpha = \pi/2$

b - $\alpha = 0$.

obtient une couche de xérogel dont la composition est $V_2O_5 (1,6 \pm 0,2) H_2O$.

A basse température (Fig. 2a et 2b), l'allure du spectre obtenu selon l'orientation du film de xérogel dans le champ magnétique dépend de celle-ci. Cette orientation est définie par l'angle α que fait le champ magnétique par rapport à la normale au plan du film.

On constate que pour $\alpha = \frac{\pi}{2}$, le spectre pré-

sente l'allure habituelle d'un spectre de poudre d'un ion V (IV) en symétrie axiale. On discerne aisément les composantes hyperfines parallèles et perpendiculaires du spectre. Une analyse rapide donne les valeurs suivantes :

$$A_{//} = (-203 \pm 1) \text{ Gauss}$$

$$g_{//} = (1,930 \pm 0,001)$$

L'allure du spectre est moins classique lorsque $\alpha = 0$, c'est-à-dire lorsque le champ magnétique est perpendiculaire au film. On retrouve globalement un spectre caractéristique d'un ion V (IV) en symétrie axiale, mais la forme et l'intensité des composantes parallèles sont nettement modifiées. On obtient les valeurs suivantes des paramètres magnétiques relevés directement sur le spectre :

$$A_{//} = (-195 \pm 2) \text{ Gauss}$$

$$g_{//} = (1,925 \pm 0,001)$$

La figure 2 montre la variation du spectre de Résonance Paramagnétique Electronique en fonction de α . Elle met clairement en évidence une anisotropie du matériau avec deux positions extrêmes correspondant à $\alpha = 0$ et à $\alpha = \frac{\pi}{2}$.

Nous avons essayé d'analyser plus finement les spectres obtenus dans ces deux orientations en nous appuyant sur des résultats analogues obtenus dans la littérature avec des systèmes fortement anisotropes.

3. Analyse du spectre pour $\alpha = 0$

Les anomalies observées pour cette orientation se manifestent essentiellement pour les composantes parallèles.

- La forme des raies est modifiée. Elle semble être intermédiaire entre une raie de monocristal qui serait symétrique par rapport à la ligne de base et une raie de poudre qui ne traverserait pas la ligne de base.

- L'intensité des composantes parallèles semble être aussi nettement plus importante que pour un système totalement désorienté.

On peut donc penser que la couche de xérogel étudiée présente une certaine anisotropie résultant de l'orientation des particules colloïdales (rubans) lors du dépôt et du séchage du gel.

Cette orientation ne peut être totale car on aurait un spectre composé uniquement de 8 raies d'égale intensité écartées de $A_{//}$ dans la direction $\alpha = 0$ et A_{\perp} dans la direction $\alpha = \pi/2$.

Un modèle simple, pour analyser le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique, consisterait à le décrire comme la superposition de deux spectres :

- L'un correspondant à des espèces parfaitement orientées et donnant un spectre de type monocristal décrit, dans la direction $\alpha = 0$, par l'Hamiltonien.

$$\mathcal{H}_{\text{orienté}} = g_{//} H \cdot S + A_{//} S_x \cdot I_x$$

où l'axe principal z des tenseurs g et A est perpendiculaire au plan du film.

- L'autre correspondant à des espèces orientées statistiquement dans toutes les directions et décrit par l'Hamiltonien classique :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{désorienté}} = & g_{//} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + \\ & + A_{//} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \end{aligned}$$

Nous avons analysé le spectre de Résonance Paramagnétique Electronique donné par un tel système, en supposant que les paramètres magnétiques g et A

des deux espèces sont identiques. Ceci semble raisonnable étant donné que la nature chimique du colloïde ne doit pas varier selon son orientation dans le film.

- Simulation du spectre pour $\alpha = \pi/2$

La stimulation du spectre résultant a été effectuée en prenant une seule orientation $\alpha = 0$ pour l'espèce orientée et un ensemble de 345 orientations couvrant de façon équiprobable, le premier octant de la sphère de rayon unité pour l'espèce désorientée. Ceci impose que les raies soient normalisées en surface. Nous avons donc mené le calcul de façon que la double intégration du spectre, pour une orientation donnée, conduise à la valeur unité, et ce, quelle que soit la largeur de la raie. De cette façon, la surface du spectre d'absorption correspondant à l'espèce orientée vaudra 1 tandis que la surface du spectre d'absorption correspondant à l'espèce désorientée vaudra 345. Soit a , par exemple, le poids statistique (pourcent) de l'espèce désorientée, celui correspondant à l'autre espèce sera $(100 - a)$. La surface totale du spectre d'absorption calculée sera $345 a + (100 - a) \times 1$.

Pour la première espèce :

$$\frac{345 a}{345 a + (100-a)} \times 100 = \frac{100}{1 + 100-a} \times 345 a$$

Pour la deuxième espèce :

$$\frac{100 - a}{345 a + (100-a)} \times 100 = \frac{100}{1 + 345 a} \times (100 - a)$$

Ces pourcentages corrigés, en tenant compte du rapport des surfaces représentent les pourcentages réels d'espèces orientées et d'espèce désorientées présentes dans le spectre simulé. Ce calcul n'est valable que si l'on prend la même forme de raie pour les deux espèces ; cette condition est réalisée (10).

La figure 3 montre l'évolution du spectre résultant, en fonction du taux d'orientation, du gel couché. On voit que l'espèce orientée modifie très rapidement d'allure globale du spectre. Ceci est dû au fait que l'intensité des composantes parallèles d'un spectre de poudre est relativement faible.

Le meilleur accord obtenu entre le spectre simulé et le spectre expérimental, donne les paramètres consignés dans le tableau suivant :

	Espèce Orientée	Espèce Désorientée
g_{\parallel}	$1,933 \pm 0,001$	$1,933 \pm 0,001$
g_{\perp}	-	$1,977 \pm 0,001$
A_{\parallel} (Gauss)	-200 ± 2	-200 ± 2
A_{\perp}	-	-77 ± 2
ΔH_{\parallel} (Gauss)	16 ± 5	80 ± 5
ΔH_{\perp} (Gauss)	-	30 ± 2
%	4	96

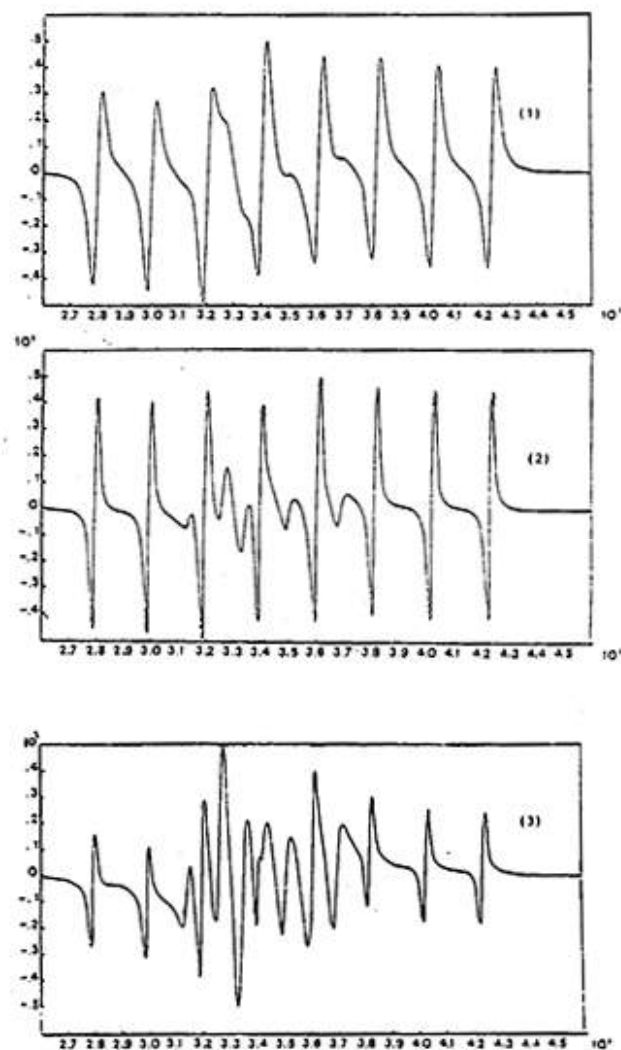


Fig. 3 : Simulation des spectres R.P.E. du sérogel en couche : (1) - $a = 0,5\%$; (2) - $a = 0,9\%$; (3) - $a = 6\%$; (4) - $a = 9\%$; (5) - $a = 40\%$.

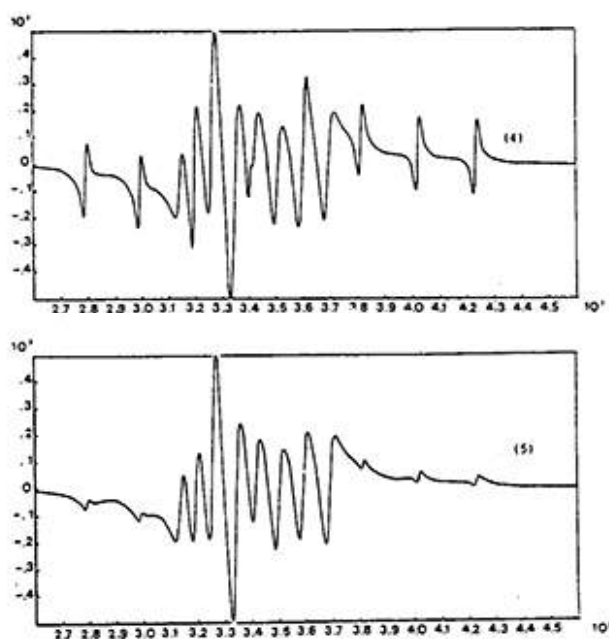


Fig. 3 (suite) : Simulation des spectres R.P.E. du xérogel en couche.

4. Analyse du spectre pour $\alpha = \pi/2$

Une analyse rapide du spectre obtenu dans la direction $\alpha = \pi/2$ montre que l'on a pratiquement un spectre de poudre. Ceci vient du fait que ce sont maintenant les raies $\alpha = \pi/2$ de l'espèce orientée qui se mélangent aux composantes perpendiculaires du spectre des espèces désorientées. Or, ces composantes sont de forte intensité et l'influence du premier spectre est beaucoup moins visible que dans l'orientation $\alpha = 0$.

- Simulation du spectre pour $\alpha = \pi/2$

La simulation est réalisée à partir des mêmes hypothèses que précédemment, en changeant simplement la valeur de α et en gardant les mêmes paramètres magnétiques g et A . Nous arrivons bien à simuler l'allure globale du spectre expérimental (Fig. 4), mais on constate que la position des raies parallèles n'est pas correcte. Ceci peut être dû à plusieurs raisons :

- Le modèle utilisé, ne tenant compte que de deux espèces est vraisemblablement trop simpliste. Un modèle plus réaliste consisterait donc à affecter à chaque orientation une probabilité d'occurrence que l'on pourrait décrire par une fonction de distribution du type Boltzman (11). Un tel modèle rendrait sans doute mieux compte de la réalité.

- Les espèces colloïdales étant soumises au mouvement Brownien, on peut envisager que certaines espèces, en particulier celles qui ne sont pas orientées, soient animées d'un mouvement très lent. Ceci ne modifierait pas l'allure globale du spectre mais

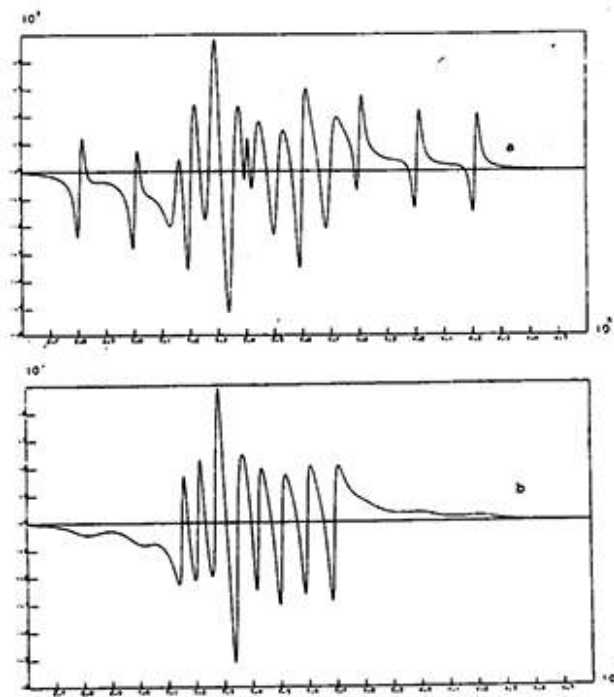


Fig. 4 : Simulation des spectres R.P.E. du xérogel en couche :

a - $\alpha = 0$.

b - $\alpha = \pi/2$.

aurait pour effet de diminuer l'écart entre les raies extrêmes et donc le paramètre A mesuré directement sur le spectre.

- Il est intéressant de noter que les valeurs $A_{||}$ et de $g_{||}$ mesurées pour l'espèce orientée correspondent aux valeurs de $A_{||}$ et $g_{||}$ mesurées sur le gel (4). Ceci signifie que l'axe Z des tenseurs g et A , et donc de la double liaison $V = 0$, de l'espèce orientée, sont rigoureusement perpendiculaires au plan.

III. Discussion

Le développement des gels d'oxyde de vanadium dans le domaine des matériaux est lié à leur état particulier intermédiaire entre le solide et le liquide. Leur viscosité permet de réaliser aisément des films minces dont les propriétés électroniques seront liées à l'existence d'ions $V(IV)$ et $V(V)$. L'étude que nous venons de présenter, montre que le fait de déposer un gel d'oxyde de vanadium sur un support entraîne une certaine orientation des fibres qui le constituent.

Cette anisotropie se manifeste, par Résonance Paramagnétique Electronique, qui met en évidence l'existence d'une phase orientée dans laquelle les doubles liaisons $V = 0$ sont perpendiculaires au support. Cette anisotropie de la texture du gel entraîne bien sûr une anisotropie de ses propriétés physiques

et en particulier de la conductivité électrique. En effet, les mesures effectuées dans le plan de la couche conduisent à une valeur de la conductivité relativement élevée : $0,1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 300 K (4). Les expériences réalisées par J. Bullot et Col. (12) ont montré que cette valeur est considérablement abaissée lorsque la mesure est effectuée perpendiculairement au plan de la couche ($\sigma \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Soumis en Décembre 1985
accepté en Novembre 1986

RÉFÉRENCES

1. P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi and J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 6, 669.
2. N. Gharbi, Thèse d'état, Univers. P. et M. Curie (Paris VI) (Juin 1983).
3. J.J. Legendre and J. Livage, *J. Coll. Interf. Sci.* 1983, 94, 1, 75.
4. N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, J. Lemerle, N. Jejem, J. Lefevre, *Inor. Chem.* 1982, 21, 2758.
5. W. Biltz, *Ber. Dt. Sch. Chem. Ges.*, 1904, 37, 1098.
6. Brevet Kodak-Pathé N° 2318442 (11 février 1977).
7. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, T. XII, p. 243.
8. N. Gharbi, Thèse de 3^e cycle, Univers. P. et M. Curie (Paris VI), (Juin 1979).
9. J.F. Hazel, Wallace, M. Mc Nabb and Rafael Santini Jr., *J. Phys. Chem.*, 1953, 57, 681.
10. N. Gharbi, C. Sanchez, J. Livage, *J. Chim. Phys.*, 1985, 82, n° 7/8.
11. J.C. Schwartz, B.M. Hoffman, R.J. Krizeh and D.K. Atmazidi, *J. Magn. Reson.*, 1979, 36, 259.
12. J. Bullot, O. Gallais, M. Gauthier, J. Livage, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1982, 71, 41.