

## Une Transition Metal-Isolant dans $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$ due à un Appariement Local des Atomes de Vanadium

PAR R. COMES

*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91 Orsay, France*

P. FELIX

*Institut Max Von Laue Paul Langevin, 38-Grenoble, France*

M. LAMBERT

*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, 91 Orsay, France*

ET G. VILLENEUVE

*Service de Chimie Minérale Structurale, Université de Bordeaux, 33-Talence, France*

(Reçu le 26 juin 1973, accepté le 16 juillet 1973)

X-ray diffuse scattering from  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$  shows that the metal-to-insulator phase transition which occurs around  $-25^\circ\text{C}$  without an overall structural change can be explained by local pairing of the vanadium atoms. This local order, which recalls the low-temperature insulating structure of pure  $VO_2$ , is two dimensional and occurs in the (110) planes of the average rutile structure with little correlation between successive parallel (110) atomic planes.

### Introduction

Le dioxyde de vanadium  $VO_2$ , présente à  $66^\circ\text{C}$  une transition de phase isolant-métal lorsqu'on élève la température (Morin, 1959; Ladd & Paul, 1969) en même temps qu'une transition de phase cristallographique, avec passage d'une symétrie monoclinique (structure rutile distordue) vers la symétrie tétragonale de la structure rutile (Anderson, 1954, 1956).

La phase isolante, à l'inverse de celle de  $V_2O_3$ , ne présente pas d'ordre antiferromagnétique, mais l'état isolant peut s'expliquer par la localisation des électrons  $d$  dans des paires V-V le long de l'axe tétragonal  $c$ , suivant lequel la distance V-V est alternativement 3,12 et 2,65 Å (Magnéli & Anderson, 1955; Goodenough, 1963).

Le mécanisme de la transition isolant métal dans  $VO_2$  est mal connu mais il semble admis qu'en plus des fortes corrélations électroniques (Zinamon & Mott, 1970; Rice, MacWahn & Brinkhan, 1970; Lederer, Launois, Pouget & Casalot, 1972) (répulsion coulombienne de deux électrons sur un même V), le couplage entre électrons et mouvements atomiques joue au moment de la transition un rôle très important (Berglund & Guggenheim, 1969; Mattis, 1971; Paul, 1970; Hearn, 1972). Cette hypothèse est appuyée par une entropie de transition élevée dont une mesure a donné 3 cal/mole-degré alors qu'une estimation de la variation d'entropie purement électronique a conduit à 0,3 cal/mole-degré (Ladd, 1971). Il est alors possible d'attribuer la différence à un désordre de structure dans la phase métallique qui disparaît dans la phase isolante:

ce désordre pourrait être dynamique et dans ce dernier cas, la transition serait annoncée par un 'mode mou' dans la phase métallique.

Les échantillons de  $VO_2$  dopés au niobium  $V_{1-x}Nb_xO_2$  présentent une transition de phase métal-isolant qui s'étale et dont la température décroît quand la concentration en niobium augmente (Everhart & MacChesney, 1968; Villeneuve, Bordet, Casalot, Pouget, Launois & Lederer, 1972; Pouget, Lederer, Schreiber, Launois, Wohlleben, Casalot & Villeneuve, 1972). Des mesures de diffraction plus récentes ont en outre montré ce résultat très particulier, qu'au delà d'une certaine concentration ( $x \geq 0,1$  environ), la transition métal-isolant subsiste mais ne s'accompagne plus d'un changement de structure atomique qui reste celle du rutile (Villeneuve, 1973).

On peut se demander néanmoins si un ordre local, différent de la structure moyenne, ne pourrait pas expliquer l'apparition de l'état isolant, d'autant plus d'ailleurs, que des mesures récentes de susceptibilité ont montré l'existence de paires V-V dans la phase isolante (Pouget *et al.*, 1972). Un tel ordre local ne pourrait en effet que difficilement être mis en évidence par l'analyse structurale classique qui ne donnent en général que des renseignements sur la structure moyenne. La méthode la plus adaptée pour détecter un tel ordre local est en fait l'étude de la diffusion des rayons X en dehors des réflexions de Bragg et nous décrivons les premiers résultats obtenus avec un monocristal de composition  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$ , qui correspond précisément à une transition métal-isolant aux environs de  $-25^\circ\text{C}$  sans changement de structure atomique.

### Résultats expérimentaux

Les monocristaux de  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$  nous ont été fournis par J. C. Launay,\* et se présentaient sous formes de petites aiguilles ( $5 \times 0,1 \times 0,1$  mm) parallèles à l'axe  $c$ , avec des faces naturelles (110). Les diagrammes de diffusions ont été réalisés avec la radiation monochromatique  $Mo K\alpha$  entre la température ambiante et  $77^\circ K$ , le dispositif de refroidissement étant constitué d'un liquéfacteur d'azote miniature de marque Air Products, avec une stabilité en température de  $\pm 0,5^\circ$ . Dans chaque expérience le cristal est maintenu fixe, de façon à obtenir sur le film photographique une coupe de l'espace réciproque, qui est constitué par tous les points qui sont simultanément en position de réflexion.

A la température ambiante, c'est-à-dire dans la phase métallique rutile, on observe un faible maximum de l'intensité diffusée dans les plans réciproques de la famille  $\{111\}$ , Fig. 1(a). Ces diffusions que l'on observe aussi dans la phase métallique de  $VO_2$  pur (Felix, Comes & Lambert, 1974) ont une grande ressemblance avec celles que l'on trouve dans le rutile  $TiO_2$  (Comes, Lambert & Guinier, 1970) où elles semblent correspondre à certains minima en fréquence des courbes de dispersion (Traylor, Smith, Nicklow & Wilkinson, 1971) (l'intensité diffusée par des phonons est proportionnelle à  $1/\omega^2$ ). Bien que ces diffusions, ou les phonons de basse fréquence qui leur donnent naissance, puissent jouer un rôle dans le mécanisme de la transition métal-isolant de  $VO_2$  (Felix *et al.*, 1974), il n'en sera plus question dans ce qui suit, le fait saillant observé dans les cristaux dopés au niobium étant d'une autre nature.

Lorsque la température décroît jusqu'à environ  $-50^\circ C$ , on voit apparaître [Fig. 1(b)] des taches diffuses, dont l'analyse dans l'espace réciproque montre qu'on est en présence d'un maximum de l'intensité diffusée le long de certains axes réciproques parallèles aux directions  $[110]$  et  $[\bar{1}10]$ . Sur la Fig. 1(b) ces axes apparaissent sous forme de taches diffuses, car pour une orientation donnée du cristal, seul un point de chaque axe réciproque se trouve en général en position de réflexion. Il n'y a que certaines orientations particulières, pour lesquelles un ou plusieurs axes  $\langle 110 \rangle$  sont tangents à la sphère d'Ewald, qui permettent de faire apparaître sur les diagrammes photographiques les segments de lignes diffuses correspondantes, c'est ce qui a été réalisé pour le diagramme de la Fig. 1(c).

On n'observe en fait pas tous les axes réciproques parallèles aux axes  $[110]$  et  $[\bar{1}10]$ , mais seulement certains axes de surstructure dont les équations en utilisant les coordonnées réduites  $h, k$ , et  $l$  sont :

$$\begin{aligned} l &= p + \frac{1}{2} \\ h + k &= q + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (1)$$

et

$$\begin{aligned} l &= p' + \frac{1}{2} \\ h - k &= q' + \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (2)$$

$p, q, p'$  et  $q'$  entiers quelconques. Dans la zone de Brillouin relative au réseau tétragonal les axes en question sont ceux qui joignent les points  $R$  (Fig. 2), qui correspondent eux, précisément aux points de l'espace réciproque où apparaissent dans  $VO_2$  pur les taches de surstructure de la phase isolante.

### Ordre local à deux dimensions dans la phase isolante de $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$

Un phénomène de diffusion donnant un maximum de l'intensité diffusée selon des axes du réseau réciproque provient d'un ordre bidimensionnel dans la structure atomique. Comme les diffusions apparaissent en même temps que la phase isolante et de surcroît dans une région de l'espace réciproque qui contient les noeuds de surstructure de la phase monoclinique de  $VO_2$  pur (Fig. 2), il semble naturel de prendre cette structure comme point de départ dans l'analyse des diffusions.

Si on se réfère aux paramètres  $a, c$ , de la phase rutile haute température, la phase monoclinique de  $VO_2$  pur peut se décrire en ce qui concerne les vanadium par l'alternance de quatre types de plans  $\{110\}$  (Fig. 3), où apparaissent très nettement les appariements des vanadiums dans les deux sous réseaux  $A$  et  $B$ .

Si on compare cette structure monoclinique de  $VO_2$  pur, à la structure des phases  $M_2$  et  $M_3$  (Marezzio, MacWhan, Remeika & Dernier, 1972) de  $V_{1-x}Cr_xO_2$ , on constate par ailleurs qu'il est possible d'apparier les vanadium d'un seul sous réseau. Dans la Fig. 4, on a schématisé la disposition prise par les atomes de vanadium dans les 4 plans  $(\bar{1}10)$  successifs des phases  $M_2$  ou  $M_3$ , en appariant les seuls vanadium du sous réseau  $B$ .

On peut alors constater, comme l'ont déjà fait Marezzio *et al.* (1972), que si l'appariement propre-

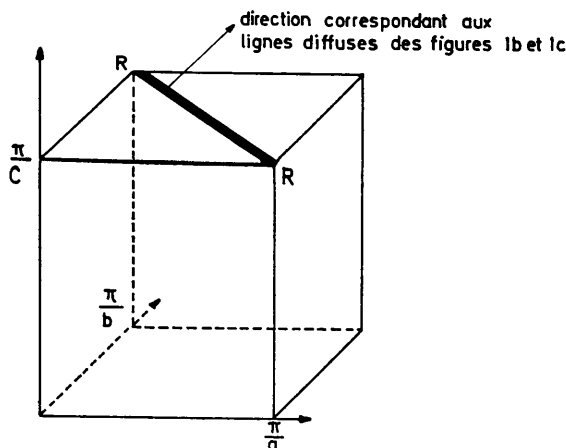


Fig. 2. Schéma dans la zone Brillouin montrant la localisation de l'intensité diffusée entre les points  $R$ .

\* Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux.

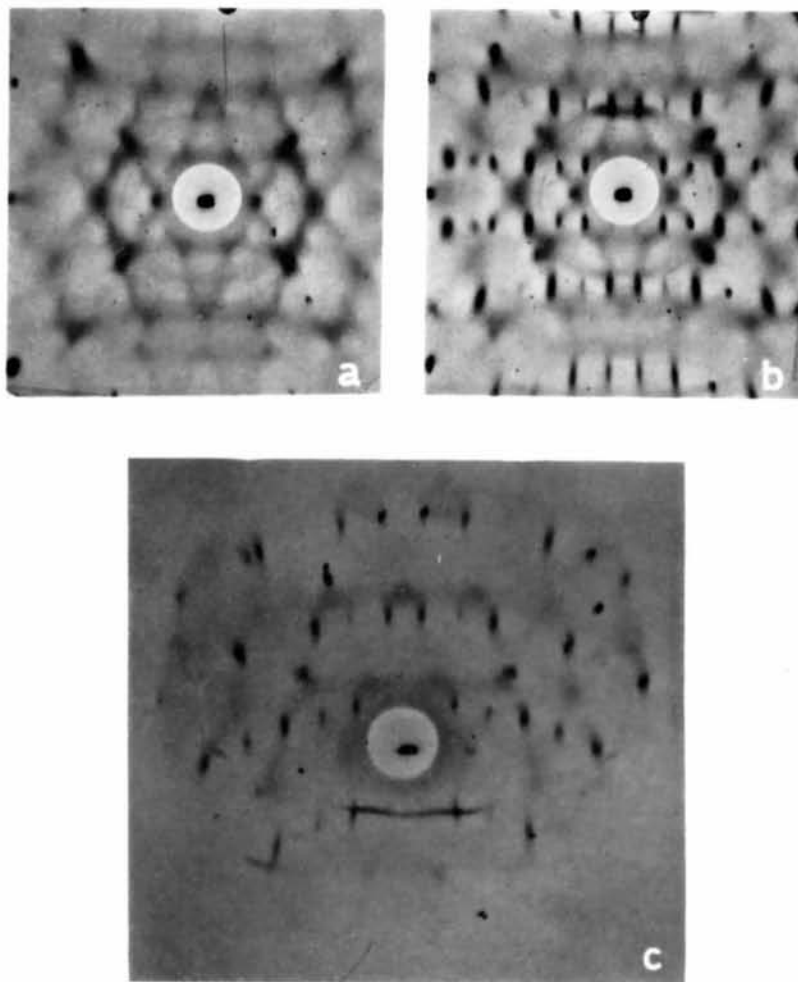


Fig. 1. Diagramme de diffusion des rayons X obtenu avec un monocristal de  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$ . (a) Température ambiante, l'axe  $c$  est vertical et le faisceau X incident parallèle à  $[110]$ . (b)  $T = -50^\circ\text{C}$ , même orientation qu'en (a). (c)  $T = -50^\circ\text{C}$ , pour une orientation du cristal faisant apparaître des segments diffus, montrant bien que les diffusions sont localisées selon des axes.

ment dit des vanadium du sous réseau *B*, ne fait intervenir que des composantes de déplacement parallèles à l'axe  $c_r$ , il entraîne aussi une torsion du sous réseau *A* faisant intervenir des composantes de déplacement parallèles à  $[\bar{1}10]$ .

L'ordre à deux dimensions qui apparaît dans chaque plan  $(\bar{1}10)$  de la Fig. 4 semble donc être l'ordre minimal compatible avec un appariement des vanadium, et un doublement des paramètres cristallins. Nous partirons de cet ordre bidimensionnel dont la possibilité a d'ailleurs été suggérée par Rice (1972) pour  $V_{1-x}Cr_xO_2$  pour rendre compte des diffusions observées :

(1) Les diffusions localisées sur les rangées réciproques parallèles aux axes  $[\bar{1}10]$  peuvent alors provenir d'un empilement irrégulier des plans  $(\bar{1}10)$  parallèles successifs. En particulier si les plans (*a*) et (*c*) d'une part, et les plans (*b*) et (*d*) d'autre part, tout en restant équidistants, ne se disposent plus alternativement, mais plus ou moins au hasard, il ne subsistera de la surstructure qui résulte des déplacements hors des sites rutile, qu'un phénomène d'interférences caractéristique de la surstructure bidimensionnelle de chaque plane  $(\bar{1}10)$  considéré isolément; c'est-à-dire des diffusions perpendiculaires à ces plans. La diffraction de Bragg au contraire qui correspond à un ordre tridimensionnel, va faire intervenir la structure moyenne qui résulte de l'empilement irrégulier des plans (*a*) et (*c*) d'une part et (*b*) et (*d*) d'autre part, c'est-à-dire la structure rutile.

(2) Les diffusions observées sur l'autre famille de rangées réciproques parallèles aux axes  $[110]$  peuvent

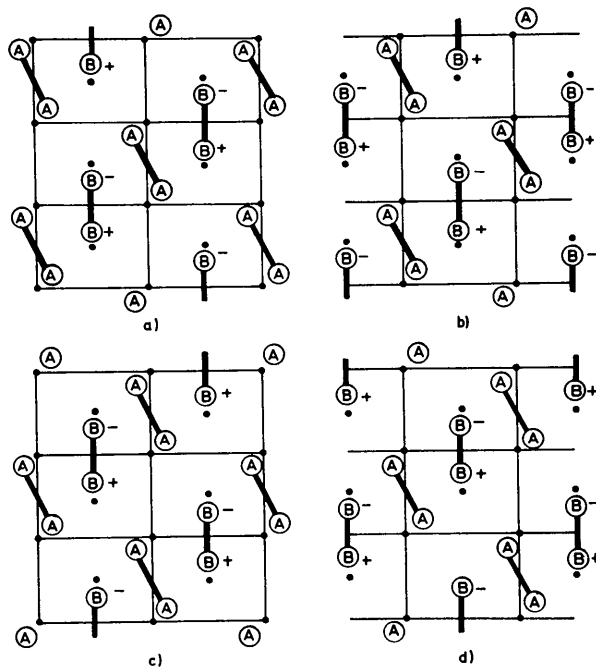


Fig. 3. La structure de la phase  $M_1$  de  $VO_2$  pur visualisé par l'empilement (a) (b) (c) (d) des plans  $(110)$ . Les positions des vanadium dans la structure de type rutile sont rappelées par des points.

s'expliquer de manière analogue, mais cette fois en appariant les vanadium du deuxième sous réseau de type *A* avec un ordre rigoureux dans les plans  $(110)$ , et sans ordre entre plans  $(110)$  successifs.

Un tel modèle, comportant des atomes de vanadium tous appariés, permet donc de réaliser simultanément un ordre bidimensionnel dans les plans  $(\bar{1}10)$  et indépendamment dans les plans  $(110)$ , sans pour autant entraîner une surstructure tridimensionnelle qui serait observable par les méthodes habituelles de diffraction (Villeneuve, 1973).

### Calcul de l'intensité diffusée

Pour montrer que ces hypothèses rendent bien compte des diffusions observées, nous allons ici nous contenter d'un calcul approché.

Les deux sous réseaux de vanadium s'ordonnant indépendamment l'un de l'autre, nous ne retenons qu'une famille de plans:  $(\bar{1}10)$  et dans cette famille nous ne considérons que les plans équidistants de type *a* et *c* de la Fig. 4. Si nous nous référons aux paramètres  $a_r = b_r, c_r$  de la structure rutile, et si nous considérons des plans  $(\bar{1}10)$  ordonnés de dimensions  $N_3c_r \times N_{12}|a_r - b_r|$ , l'amplitude diffusée par les deux types de plans est:

$$A_a = f \sum_j \exp -2i\pi(hx_{aj} + ky_{aj} + lz_{aj})$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{F_{hkl}^a}$$

$$\times \frac{\sin N_3\pi s \cdot c_r}{\sin 2\pi s \cdot c_r} \frac{\sin N_{12}\pi s \cdot (a_r - b_r)}{\sin 2\pi s \cdot (a_r - b_r)}$$

$$A_c = f \sum_j \exp -2i\pi(hx_{cj} + ky_{cj} + lz_{cj})$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{F_{hkl}^c}$$

$$\times \frac{\sin N_3\pi s \cdot c_r}{\sin 2\pi s \cdot c_r} \frac{\sin N_{12}\pi s \cdot (a_r - b_r)}{\sin 2\pi s \cdot (a_r - b_r)}$$

où  $f$  désigne le facteur de diffusion du vanadium,  $x, y, z$  les positions des atomes dans la maille plane  $2|a_r - b_r| \times 2c_r$ , et  $s$  le vecteur de diffusion ( $s = ha_r^* + kb_r^* + lc_r^*$ ) avec  $a_r^*, b_r^*$  et  $c_r^*$  paramètres du réseau réciproque du rutile. Les indices *a* et *c* correspondent aux plans *a* et *c* de la Fig. 4.

Pour séparer la structure moyenne qui va contribuer à la diffraction de Bragg, de l'ordre local qui donne les diffusions, l'amplitude diffusée par un plan peut être mise sous la forme:

$$A_a = \frac{1}{2}(A_a + A_c) + \frac{1}{2}(A_a - A_c)$$

$$A_c = \frac{1}{2}(A_a + A_c) + \frac{1}{2}(A_c - A_a)$$

Le premier terme du second membre qui est identique pour tous les plans  $(\bar{1}10)$  donne la diffraction de Bragg. Le deuxième dont le signe varie de façon aléatoire si la succession des plans *a* et *c* n'est pas ordonnée ne donnera pas d'effet d'interférence supplémentaire, et si on a  $N$  plans de type *a* ou *c* (en même quantité) il

s'ajoute à la diffraction de Bragg, une intensité diffusée  $I_d$

$$I_d = \frac{N}{4} \frac{\sin^2 N_3 \pi l}{\sin^2 2\pi l} \frac{\sin^2 N_{12} \pi (h-k)}{\sin^2 2\pi (h-k)} f^2 |F_{hkl}^a - F_{hkl}^c|^2, \quad (3)$$

qui est non nulle seulement au voisinage de:

$$l = \frac{n}{2} \text{ et } h-k = \frac{m}{2}, \quad n \text{ et } m \text{ entiers}, \quad (4)$$

ce qui définit bien des droites dans le réseau réciproque parallèles à  $[\bar{1}10]$ .

La condition (2), qui correspond à l'observation expérimentale est cependant plus restrictive que la condition (4) trouvée ici, la différence vient du dernier facteur de l'expression (3) qui provient de la différence entre le facteur de structure d'une maille plane d'un plan de type  $a$  et d'un plan de type  $c$  (Fig. 4), nous appellerons ce 'facteur de structure' pour la diffusion  $G_{hkl} = F_{hkl}^a - F_{hkl}^c$ .

Si  $\alpha(\mathbf{a}_r - \mathbf{b}_r)$  et  $\beta c_r$  désignent les composantes des déplacements hors des sites rutiles, les atomes des mailles multiples planes  $a$  et  $c$  ont les positions données dans le Tableau 1 et l'on obtient:

$$\begin{aligned} |G_{hkl}| &= 2 \{ \exp -2i\pi l - 1 \} \{ 1 - \exp -2i\pi(h-k) \} \\ &\quad \times \{ \sin 2\pi\alpha(h-k) + (-1)^{h-k+l} \sin 2\pi\beta l \} \\ |G_{hkl}|^2 &= 16 \sin^2 \pi l \sin^2 \pi(h-k) \{ \sin 2\pi\alpha(h-k) \\ &\quad + (-1)^{h-k+l} \sin 2\pi\beta l \}^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Compte tenu de la condition (4), cette expression est non nulle au voisinage de:

$$l = p' + \frac{1}{2} \text{ et } h-k = q' + \frac{1}{2}, \quad p' \text{ et } q' \text{ entiers},$$

ce qui reproduit bien la condition expérimentale (2).

Tableau 1. Positions des atomes des mailles multiples planes  $a$  et  $c$

Maille $a$	Maille $c$
$-\alpha, 0$	$\alpha, 0$
$+\alpha, 1$	$-\alpha, 1$
$+\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \beta$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \beta$
$\frac{1}{2}, \frac{3}{2} + \beta$	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2} - \beta$
$1 + \alpha, 0$	$1 - \alpha, 0$
$1 - \alpha, 1$	$1 + \alpha, 1$
$\frac{3}{2}, \frac{1}{2} + \beta$	$\frac{3}{2}, \frac{1}{2} - \beta$
$\frac{3}{2}, \frac{3}{2} - \beta$	$\frac{3}{2}, \frac{3}{2} + \beta$

On voit par ailleurs sur cette expression qu'il y a deux types d'intensités différentes selon que  $h-k+l$  est pair ou impair. Sur une strate donnée  $l = p' + \frac{1}{2}$  on doit donc observer alternativement des diffusions d'intensité forte et faible, c'est effectivement ce qui peut être constaté sur le diagramme de la Fig. 1(b). Si on fait le rapport des intensités mesurées en deux points équivalents (même vecteur d'onde) sur deux tels axes, on peut en déduire le rapport  $|\alpha/\beta| = 0,6$  à  $-100^\circ\text{K}$ ; cette valeur correspond presque exactement à celle que l'on obtient dans la structure de la phase monoclinique de  $VO_2$  pur ( $\alpha/\beta = 0,61$ ).

Si on considère maintenant le profil de l'intensité diffusée lorsqu'on traverse un axe de diffusion, on constate que la largeur à mi-hauteur est sensiblement constante en fonction de la température, ce qui montre d'après la relation (3) que la dimension des régions planaires ordonnées est constante. A partir de la valeur de cette largeur de raie, on peut déduire une taille des zones ordonnées de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$  ( $N_3 c_r \simeq N_{12} |a_r - b_r| \simeq 100 \text{ \AA}$ ).

Le modèle d'appariement des vanadium selon un ordre bidimensionnel dans les plans de type  $\{110\}$  rend donc bien compte des diffusions observées. Ce modèle reste cependant très simplifié:

- d'abord parce que nous avons considéré une absence totale de corrélations entre plans parallèles successifs, ce qui, du point de vue expérimental, correspondrait à une intensité uniforme le long de chaque axe  $\langle 110 \rangle$ , alors qu'on observe en fait un léger maximum d'intensité aux points  $R$  de la zone (Fig. 2), ce qui montre que l'empilement  $a, b, c, d$  de la Fig. 4 est à très courte distance plus probable qu'un autre.

- ensuite nous n'avons considéré qu'un seul type d'atomes: les vanadium, or on sait que les atomes d'oxygène sont eux aussi déplacés hors des sites rutiles dans les phases isolantes.

Par contre, une fois ces limitations reconnues:

- l'intensité diffusée donnée par les expressions (3) et (5) est au premier ordre identique à celle que l'on obtient à partir d'un calcul plus complet; on tient

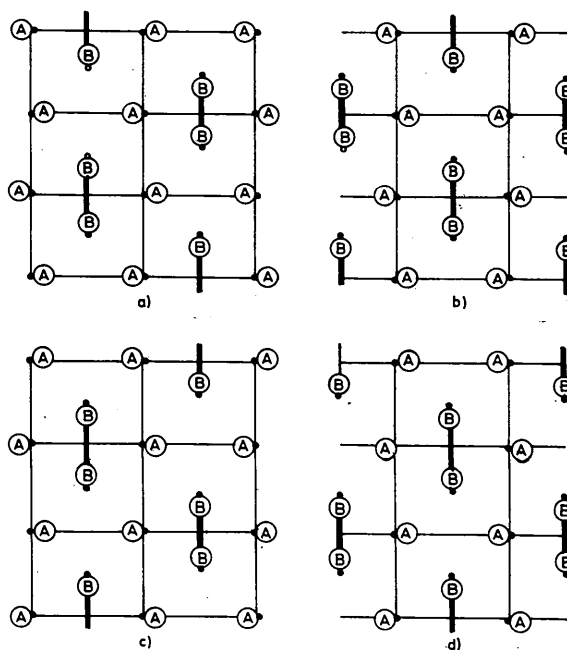


Fig. 4. La structure de la phase  $M_3$  de  $V_{1-x}Cr_x O_2$  telle qu'elle se déduit de l'empilement (a), (b), (c), (d) des plans  $(110)$ . L'ordre local bidimensionnel observé avec  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$  correspond dans chaque plan  $(110)$  ou  $(\bar{1}10)$  à une organisation de ce type, mais l'alternance des plans (a) et (b) et (d) n'est plus respectée.

compte des quatre plans  $a, b, c, d$  et simultanément des corrélations bidimensionnelles dans les plans  $(\bar{1}10)$  et  $(110)$  ce qui donne une intensité diffusée:

$$I_{d(\bar{1}10)} = N \frac{\sin^2 N_3 \pi l}{\sin^2 2\pi l} \frac{\sin^2 N_{12} \pi (h-k)}{\sin^2 2\pi (h-k)} \sin^2 \pi l \sin^2 \pi (h-k) \\ \times 16f^2 \{ \sin 2\pi \alpha (h-k) \cos 2\pi \beta l \\ + (-1)^{h-k+l} \sin 2\pi \beta l \cos 2\pi \alpha (h-k) \}^2 \quad (6)$$

à laquelle s'ajoute un terme analogue provenant de l'ordre bidimensionnel dans les plans  $(110)$  et correspondant à l'appariement des vanadium du deuxième sous réseau.

Si on considère l'expression (6) ci-dessus, le calcul exact ajoute simplement les facteurs en cosinus, qui dans les plans  $(\bar{1}10)$  viennent du désordre entre plans  $(110)$ , il s'agit donc de facteurs 'Debye-Waller' provenant de l'appariement des vanadium de l'autre sous réseau (l'effet du désordre est identique à l'agitation thermique).

— enfin, bien que tous ces calculs aient été effectués pour *des déplacements* statiques, les expressions obtenues pour l'intensité *sont identiques* à celles que l'on obtiendrait *pour des phonons* dont la fréquence serait particulièrement faible et constante, pour des vecteurs d'ondes aboutissant sur les droites joignant les points  $R$  de la zone. Le facteur  $G_{hkl}$  de l'expression (5) en particulier correspond au facteur de structure inélastique pour des phonons, il suffit (comme pour les phonons) de se placer dans le cas où les déplacements sont petits, et de remplacer le carré du déplacement 'statique' par le déplacement quadratique moyen du phonon. Dans ce langage 'dynamique', ce que nous avons appelé plus haut la dimension des régions planaires ordonnées devient une longueur de corrélation.

### Conclusion

Nos résultats montrent sans ambiguïté que la phase isolante de  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$  dont la structure atomique est du type rutile comme la phase métallique (Ville-neuve, 1973), correspond en fait à un état désordonné

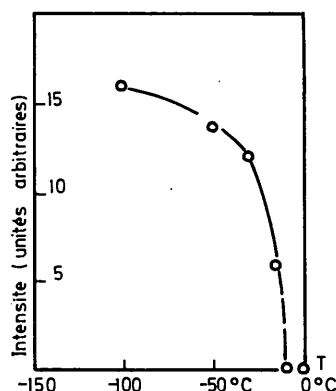


Fig. 5. Variation de l'intensité diffusée au point  $l = \frac{1}{2}$ ,  $h = 2$ , 1 et  $k = -1, 4$ , c'est à dire au voisinage d'un point  $R$ .

dont la symétrie résulte d'un effet de moyenne. Les vanadium sont en réalité localement appariés avec un ordre local bidimensionnel s'étendant sur environ 100 Å dans les plans  $(\bar{1}10)$  ou  $(110)$  suivant le sous réseau considéré.

L'image la plus simple que l'on peut se faire de la phase isolante de  $V_{0,90}Nb_{0,10}O_2$  est donc celle d'un cristal très finement maclé, étant entendu que si l'on est en présence d'un phénomène dynamique les micro-macles ont chacune un temps de vie fini.

Du point de vue électrique, la localisation des électrons conduisant à l'état isolant semble donc directement provenir de l'existence des paires V-V.

Un autre résultat qui peut avoir son importance dans la compréhension du mécanisme des transitions dans  $VO_2$  pur ou dopé est l'indépendance de la mise en ordre sur les deux sous réseau de vanadium. On peut alors concevoir que les vanadium s'apparient sur l'un des sous réseau, sans s'apparier sur l'autre comme on l'observe dans la phase  $M_2$  des composés dopés au chrome (Marezzio *et al.*, 1972), ou encore comme l'a suggéré Rice (1972) pour la phase  $M_3$  de ces mêmes composés que l'un des sous réseaux soit ordonné à trois dimensions et l'autre seulement dans des plans de type  $(110)$ .

Si on considère maintenant l'étalement en température de la transition métal-isolant dans les cristaux dopés, qui est d'autant plus important que le taux de dopage est élevé, et que l'on peut observer sur la Fig. 5, on peut se demander s'il ne provient pas d'une répartition inhomogène du dopant qui ferait transiter différentes régions du cristal, à des températures différentes. La possibilité d'apparier les vanadium dans des zones ordonnées à deux dimensions ne peut que faciliter un tel mécanisme. Si on fait l'hypothèse que les déplacements des vanadium hors des sites rutile, qui créent les paires V-V, ont une valeur dépendent peu de la température une fois que les paires sont créées, la courbe de la Fig. 5 serait proportionnelle au nombre de zones planaires devenues isolantes dans une matrice de structure rutile de type métallique.

Très reliées à une telle hypothèse de répartition inhomogène des atomes de dopant, il faut également envisager la possibilité d'une mise en ordre partielle des atomes de niobium par rapport aux atomes de vanadium. Il est utile à cet égard de remarquer sur le diagramme de la Fig. 1(b) que l'intensité des diffusions est déjà notable pour des angles de diffusion petits, ce qui pourrait indiquer que l'ordre local ne provient pas seulement de déplacements atomiques tels que nous les avons décrits plus haut (dans ce cas, l'intensité varie proportionnellement au carré du vecteur de diffusion, comme pour des phonons), mais qu'il y a aussi une mise en ordre au moins partielle d'un type d'atome par rapport à l'autre (l'intensité varie alors comme un facteur de diffusion et décroît par conséquent lorsque le vecteur d'onde augmente).

Bien qu'il ait toujours été admis jusqu'ici que les atomes de dopant se répartissent d'une manière homo-

gène, ce qui est très important du point de vue théorique, il nous semble donc absolument nécessaire de vérifier ce point expérimentalement. A cet effet, des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles, qui sont particulièrement adaptées au cas de  $VO_2$  dopé au niobium, seront entrepris prochainement.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à J. P. Pouget, H. Launois, et F. Dénoyer pour de nombreuses discussions, et à L. Descamps pour son assistance technique toujours très compétente et très appréciée.

#### Références

- ANDERSON, G. (1954). *Acta Chem. Scand.* **8**, 1599–1606.  
 ANDERSON, G. (1956). *Acta Chem. Scand.* **10**, 623–628.  
 BERGLUND, C. N. & GUGGENHEIM, H. J. (1969). *Phys. Rev.* **185**, 1022–1033.  
 COMES, R., LAMBERT, M. & GUINIER, A. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 244–254.  
 EVERHART, C. R. & MACCHESNEY, J. B. (1968). *J. Appl. Phys.* **39**, 2873–2874.  
 FELIX, P., COMES, R. & LAMBERT, M. (1974). Etude non terminée à paraître ultérieurement.  
 GOODENOUGH, J. B. (1963). *Magnetism and the Chemical Bond*. New York: Interscience.  
 HEARN, C. J. (1972). *Phys. Lett.* **38A**, 447–448 et à paraître.  
 LADD, L. A. (1971). Harvard Univ.; Rapport Technique M.P. 26, ARPA-41.  
 LADD, L. A. & PAUL, W. (1969). *Solid State Commun.* **7**, 425–428.  
 LEDERER, P., LAUNOIS, H., POUGET, J. P. & CASALOT, A. (1972). *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1669–1678.  
 MAGNELI, A. & ANDERSON, G. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378–1381.  
 MAREZZIO, M., MACWHAN, D. B., REMEIK, J. P. & DERNIER, P. D. (1972). *Phys. Rev.* **B5**, 2541–2551.  
 MATTIS, D. C. (1971). *J. Phys. Radium*, Suppl. Vol. **32**, Coll. C1, 1086–1089.  
 MORIN, F. J. (1959). *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34–36.  
 PAUL, W. (1970). *Mater. Res. Bull.* **5**, 691–702.  
 POUGET, J. P., LEDERER, P., SCHREIBER, D. S., LAUNOIS, H., WOHLLEBEN, D., CASALOT, A. & VILLENEUVE, G. (1972). *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1961–1968.  
 RICE, T. M. (1972). International Conference on Magnetism, Denver.  
 RICE, T. M., MACWAHN, D. B. & BRINKMAN, W. F. (1970). *Proc. 10th Int. Conf. on Semiconductors (USAEC)*, p. 293.  
 TRAYLOR, J. G., SMITH, H. G., NICKLOW, R. M. & WILKINSON, M. K. (1971). *Phys. Rev.* **B3**, 3457–3471.  
 VILLENEUVE, G. (1973). Communication privée, à paraître.  
 VILLENEUVE, G., BORDET, A., CASALOT, A., POUGET, J. P., LAUNOIS, H. & LEDERER, P. (1972). *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1953–1960.  
 ZINAMON, Z. & MOTT, N. F. (1970). *Phil. Mag.* **21**, 881–895.

*Acta Cryst.* (1974). **A30**, 60

## Core Deformation Studies by Coherent X-ray Scattering

BY JOHN BENTLEY AND ROBERT F. STEWART\*

*Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, 4400 Fifth Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, U.S.A.*

(Received 3 January 1973; accepted 31 July 1973)

'Core' deformation scattering factors have been determined for a series of diatomic molecules. These are defined as the difference between scattering factors calculated from corresponding molecular and atomic core orbital products. The core deformation scattering factors are too small to be measured by current X-ray diffraction methods. The core deformation scattering factors have been expanded in multipolar series about the nuclei. The major component of core deformation is a dipolar term, which is transferable for the same atom in different diatomic molecules. The multipole-expansion terms can be well represented by the Fourier-Bessel transforms of simple density-deformation multipole functions. The dipole density function makes a sizeable contribution to certain molecular physical properties (e.g. electric fields at the nuclei). Even though features of the core density deformation function are also present in the valence molecular orbital products, it is unlikely that total core deformation will be determined by X-ray diffraction measurements. The generalization of these findings to polyatomic systems is discussed.

### Introduction

The approximation that coherent X-ray scattering by a core-electron distribution function is invariant to molecular formation is found in several models for electronic structure analysis of X-ray diffraction data (Stewart, 1968; Coppens, 1971). Previous theoretical

studies (Groenewegen, Zeevalkink & Feil, 1971; Bentley & Stewart, 1971) have suggested that core deformation effects are too small to be easily detected by X-ray diffraction intensity measurements. In the present report we will extend and, to some extent, modify these conclusions.

In order to study 'core' or 'valence' properties, we need some criterion by which to define core and valence contributions to molecular (or atomic) one-

\* Alfred P. Sloan Fellow, 1970-1972.