

# Propriétés Magnétiques et Electriques de l'Oxyfluorure de Formule $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$

M. BAYARD, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, ET A. WOLD\*

Service de Chimie Minérale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received January 22, 1974

$\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  samples ( $0 < x \leq 0.55$ ) have been prepared by solid state reaction in sealed platinum tubes. The crystallographic monoclinic  $\rightleftharpoons$  rutile transition occurs at a quickly decreasing temperature as fluorine replaces oxygen. The crystallographic, magnetic, and transport properties have been determined and discussed.

En 1959 Morin (1) signalait que le dioxyde de vanadium  $\text{VO}_2$  comportait une transition semiconducteur  $\rightleftharpoons$  métal du premier ordre à  $T_i = 340$  K. Depuis lors cet oxyde a fait l'objet de nombreuses études destinées à préciser la nature de la transition.

Westman (2), Minomura, et Nagasaki (3) ont montré que pour  $T > T_i$ ,  $\text{VO}_2$  est quadratique de type rutile ( $P4_2/mnm$ ), les atomes de vanadium étant équidistants le long de chaînes parallèles à l'axe  $c_r$  ( $d_{\text{V-V}} = 2.87$  Å). Pour  $T < T_i$ , Magnéli et Andersson (4, 5), puis Longo et Kierkegaard (6) ont attribué à  $\text{VO}_2$  une symétrie monoclinique ( $P2_1/c$ ). Les distances vanadium-vanadium sont alternativement de 3.16 et de 2.62 Å par suite de la formation de couples d'atomes de vanadium le long de l'axe  $a_m \approx 2c_r$ . Le faible pivotement de l'axe de ces paires V-V autour de leur position initiale parallèle à l'axe  $c_r$  entraîne la formation d'une distance vanadium-oxygène  $R_{\text{V-O}_I} = 1.76$  Å, de deux distances  $R_{\text{V-O}_{II}} = 1.86$  et 1.89 Å, les autres distances cation-anion étant égales à 2.01, 2.02 et 2.06 Å. Le mode de passage de la structure monoclinique à la structure rutile est représenté à la Fig. 1.

Le déplacement d'un cation de son site

central vers un ou plusieurs anions est significatif d'une distorsion de type ferro-électrique. Goodenough suggère que dans la variété basse température de  $\text{VO}_2$  une distorsion antiferroélectrique coïncide avec la formation de liaisons V-V homopolaires le long de l'axe  $c_r$  (7).

De nombreuses mesures de conductivité électrique ont été effectuées sur  $\text{VO}_2$  (8-11). La conductivité augmente brutalement à  $T_i$  d'un facteur de l'ordre de  $10^2$  à  $10^5$  à température croissante selon que la mesure est faite sur un barreau polycristallin fritté ou

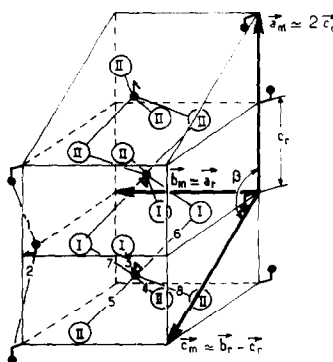


FIG. 1. Mailles quadratique et monoclinique de  $\text{VO}_2$ . V-V (Å): 1 = 2.62, 2 = 3.16. V-O (Å): 3 = 1.76, 4 = 2.06, 5 = 1.86, 6 = 2.02, 7 = 2.01, 8 = 1.89,  $\beta = 122.64^\circ$  (Réf. (6)).

\* Adresse permanente: Division of Engineering, Brown University, Providence, R.I. 02912.

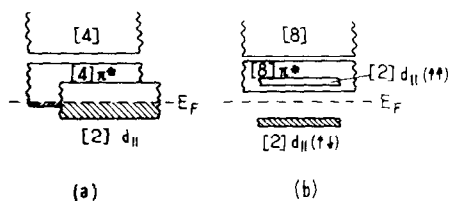


FIG. 2. Modification schématique de la structure de bande de VO<sub>2</sub> lors du passage de la phase rutile quadratique (a) à la phase monoclinique (b) d'après Goodenough (7).

sur un monocristal. Apparemment la discontinuité est la plus importante et l'hystérésis thermique associée à la transition la plus faible ( $\Delta T \simeq 1^\circ$ ) lorsque la mesure est effectuée sur un échantillon riche en oxygène (12). La susceptibilité magnétique présente également à la température de transition  $T_t$  une large discontinuité:

$$\Delta\chi_M = \chi_M(T_t + \varepsilon) - \chi_M(T_t - \varepsilon) \simeq 5 \times 10^{-4} \text{emu/mole (13)}.$$

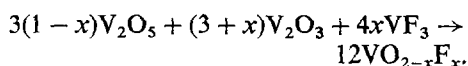
De nombreux modèles ont été avancés pour expliquer les propriétés de transport et le comportement magnétique de VO<sub>2</sub>. Nous ne citerons que deux d'entre eux: le premier fait appel à la théorie des bandes, le second à une description par électrons essentiellement localisés. Goodenough (7) propose un modèle à deux bandes ( $d_{II}$  et  $\pi^*$ ) qui se recouvrent partiellement dans la variété haute température de VO<sub>2</sub>; la variété basse température est caractérisée par une bande isolée  $d_{II}$  totalement remplie (Fig. 2). De son côté Mott (14) suggère que la phase métallique résulte du recouvrement de deux bandes de Hubbard semblables à celles décrites par Brinkman et Rice (15); la phase semiconductrice serait caractérisée par la formation de paires V-V par mise en commun d'électrons  $d$  localisés. Elle ne serait donc pas représentée par un système de bandes de Hubbard. Mott et Davis considèrent par ailleurs la transition métal  $\rightarrow$  semiconducteur comme une transition de type Wilson due à une variation brutale des paramètres cristallins (16).

Des électrons supplémentaires peuvent être introduits dans les orbitales  $d$  du vanadium soit par substitution cationique (17-23) soit

par substitution anionique en remplaçant l'oxygène par le fluor (24-26). Dans ce dernier cas qui est celui étudié dans ce mémoire, les électrons seront soit localisés sous forme de petits polarons sur des ions V<sup>3+</sup> situés à proximité immédiate des atomes de fluor soit délocalisés. Dans l'hypothèse de la localisation, l'électron serait piégé comme celui d'une impureté de type  $n$  dans un semiconducteur. On sait en outre que les atomes de fluor plus électronégatifs que les atomes d'oxygène, ne forment pas de fortes liaisons  $\pi_{V-F}$  et ne favorisent donc pas, suivant le modèle de Goodenough, les déplacements antiferroélectriques coopératifs dans la phase basse température de VO<sub>2</sub>. Un abaissement de la température de transition  $T_t$  avec le taux croissant en fluor devrait en résulter.

### Etude Chimique et Cristallographique

Toutes les phases polycristallines étudiées dans ce travail ont été préparées selon le processus réactionnel suivant.



L'anhydride vanadique V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> utilisé est un produit Merck (99.9%) séché à l'air à 900 K.

Le sesquioxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est obtenu par réduction sous courant d'hydrogène à 850 puis à 1200 K, de l'anhydride vanadique. Il est conservé en ampoules scellées sous vide, et le degré d'oxydation du vanadium est contrôlé par analyse thermogravimétrique par oxydation en anhydride vanadique.

Le trifluorure de vanadium VF<sub>3</sub> est obtenu par action du fluorure d'hydrogène HF gazeux sur le trichlorure de vanadium VCl<sub>3</sub> (produit Merck) à 870 K dans un appareillage mis au point par Portier, Grannec, et Lozano (27). Son taux en fluor est déterminé en solution aqueuse au moyen d'une électrode spécifique suivant une méthode décrite antérieurement (26).

Après mélange en proportions requises les constituants de départ sont intimement broyés en atmosphère sèche, puis introduits dans un tube de platine scellé sous argon sec. Pour  $0 \leq x \leq 0.30$  le mélange réactionnel

TABLEAU I

 VALEURS DE  $x$  DANS LES PHASES VO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub>

Composition de départ	Dosage du fluor (± 1%)
0.02	0.019
0.03	0.031
0.05	0.052
0.08	0.077
0.09	0.089
0.10	0.100
0.15	0.150
0.19	0.184
0.27	0.265
0.30	0.290
0.36	0.350
0.55	0.540

subit 3 traitements thermiques successifs de 24 hr à 730, 870 et 1130 K. L'oxyfluorure n'est cependant homogène (en ce sens que le spectre D. S. comporte des raies fines bien résolues) qu'après plusieurs broyages et recuits en tubes de platine de 48 hr à 1130 K. Pour  $0.36 \leq x \leq 0.55$  les échantillons sont préparés de la même manière, mais les traitements thermiques sont effectués à 1130 K sous une pression d'argon de 3.5 kbar pendant 48 hr<sup>1</sup>.

Nous n'avons pu, même sous une pression de 65 kbar à 1300 K pendant 20 min dans une enceinte annulaire de type belt, atteindre des valeurs de  $x$  supérieures à 0.55, bien que Chamberland (24), opérant dans les mêmes conditions, mais avec des temps de réaction plus longs signale l'obtention de VOF.

Les monocristaux ont été obtenus pour  $0.005 \leq x \leq 0.20$  par diffusion des atomes de fluor dans des monocristaux de VO<sub>2</sub> préparés au laboratoire.<sup>2</sup> Un cristal de dioxyde de vanadium de masse connue est mis en contact intime avec une quantité calculée d'oxyfluorure VO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> de composition connue. L'ensemble est scellé sous argon sec dans un tube de

<sup>1</sup> Les traitements thermiques sous haute pression ont été effectués au laboratoire par G. Demazeau.

<sup>2</sup> Les monocristaux de dioxyde de vanadium ont été préparés au service de cristallogénèse du laboratoire par J. C. Launay.

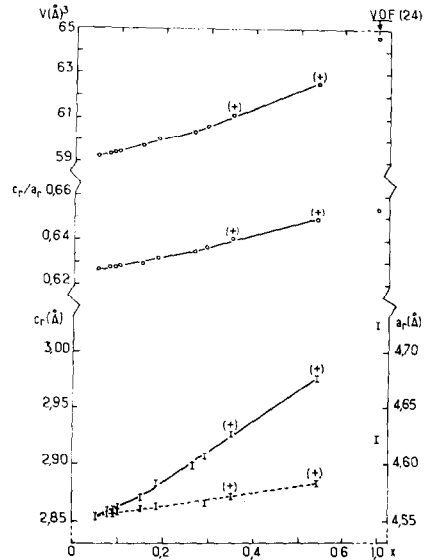
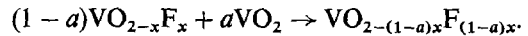


FIG. 3. Variations à 300 K des paramètres  $a_r$  et  $c_r$ , du rapport  $c_r/a_r$  et du volume de la maille de VO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> rutile. (+) Échantillons préparés sous haute pression.  $c_r$  = —;  $a_r$  = - - -.

platine, et porté progressivement à 1180 K. Le processus réactionnel est le suivant.



Le traitement thermique de 800 hr est suivi d'un refroidissement lent étalé sur 24 hr.

La teneur en fluor des oxyfluorures a été mesurée au moyen d'une électrode spécifique suivant la méthode déjà signalée (26). Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau I.

L'analyse radiocristallographique, effectuée à 300 K, confirme la formation d'une phase VO<sub>2-x</sub>F<sub>x</sub> de symétrie monoclinique ( $P2_1/c$ ) pour  $0 \leq x \leq 0.03$ , de symétrie quadratique et de type rutile pour  $0.03 < x \leq 0.55$ .

L'évolution des paramètres  $a_r$  et  $c_r$ , du rapport  $c_r/a_r$  et du volume de la maille rutile en fonction du taux en fluor est donnée à la Fig. 3.

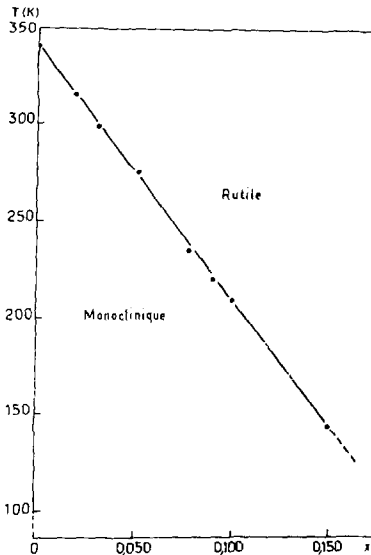
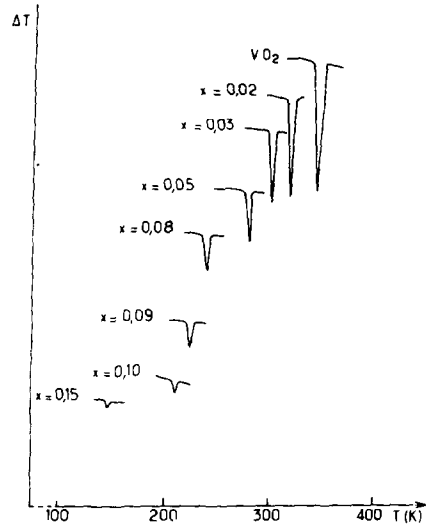
Le diagramme de phases, tracé à partir de l'analyse radiocristallographique et précisé à l'aide de mesures de susceptibilité magnétique, de conductivité électrique et d'A.T.D. (Tableau II), est représenté à la Fig. 4.

La distorsion monoclinique décelée par l'analyse radiocristallographique devient de

TABLEAU II

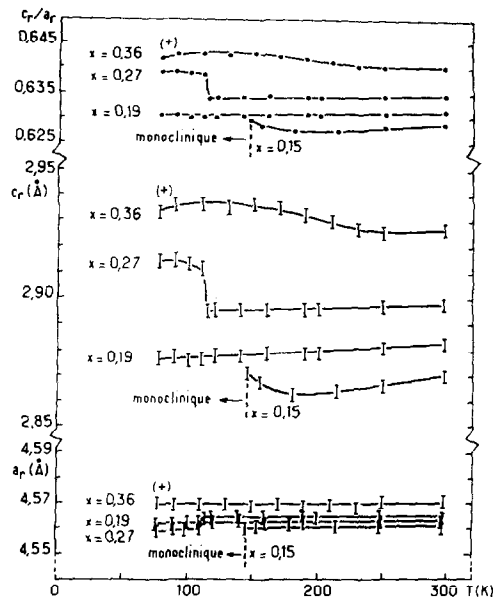
$x$ de la composition de départ	$T_i$ par mesure de $\chi_M$	$T_i$ par mesure de $\sigma$	$T_i$ par A.T.D.
0.02	316-320	315-320	314
0.03	300	297	298
0.05	272	278	275
0.08	235	240	235
0.09	220	222	219
0.10	209	210	208
0.15	143	145	145

moins en moins sensible pour des taux croissants en fluor. Cette remarque est d'ailleurs en accord avec les résultats de l'analyse thermique différentielle reproduits à la Fig. 5, qui montrent une décroissance rapide de l'enthalpie de transition lorsque  $x$  croît. Pour  $0.27 \leq x \leq 0.55$  l'analyse radio-cristallographique effectuée de 77 à 300 K révèle une phase rutile unique. Les variations des paramètres  $a_r$  et  $c_r$  et du rapport  $c_r/a_r$  de la phase rutile pour  $x = 0.15, 0.27$  et  $0.36$  en fonction de la température, sont représentées à la Fig. 6.

FIG. 4. Diagramme de phases de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ .FIG. 5. Analyse thermique différentielle des phases  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  avec une vitesse de chauffe de  $3^\circ/\text{min}$ .

### Etude Magnétique

La variation de la susceptibilité magnétique avec la température a été déterminée sur des échantillons polycristallins pour diverses

FIG. 6. Variations des paramètres  $a_r$  et  $c_r$  et du rapport  $c_r/a_r$  de la phase rutile pour quatre compositions de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  en fonction de la température absolue.

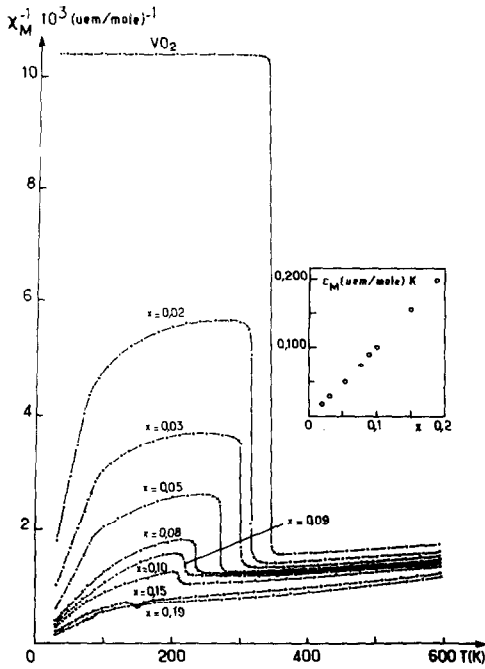


FIG. 7. Variations de la susceptibilité magnétique réciproque de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.19$ ) en fonction de la température absolue.

valeurs de  $x$  par la méthode de Faraday ( $77 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$ ) et à l'aide d'un magnéto-mètre à échantillon vibrant de type Foner ( $30 \text{ K} \leq T \leq 77 \text{ K}$ ). Les résultats obtenus sont rassemblés aux Fig. 7 et 8.

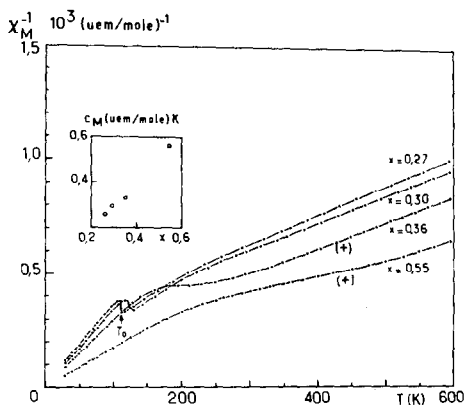


FIG. 8. Variations de la susceptibilité magnétique réciproque de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0.27 \leq x \leq 0.55$ ) en fonction de la température absolue. (+) Échantillons préparés sous haute pression.

Le dioxyde de vanadium non substitué présente effectivement à 340 K la discontinuité correspondant à la transition monoclinique  $\rightleftharpoons$  rutile annoncée dans les travaux antérieurs. L'amplitude et la température à laquelle se produit cette discontinuité décroissent au fur et à mesure que le taux en fluor augmente. La transition reste nette jusqu'à  $x = 0.15$ . Pour  $x = 0.19$  la discontinuité a pratiquement disparu (Fig. 7).

Pour  $0.27 \leq x \leq 0.55$  le comportement magnétique en fonction de la température semble être fondamentalement différent: la Fig. 8 met en évidence une discontinuité de la susceptibilité magnétique à une température  $T_0$  qui croît avec  $x$ .

D'une façon générale la susceptibilité magnétique à température donnée des phases  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  augmente avec le taux en fluor.

#### Etude des Propriétés de Transport.

La conductivité électrique a été mesurée en fonction de la température pour diverses valeurs de  $x$  à l'aide d'une cellule mise au

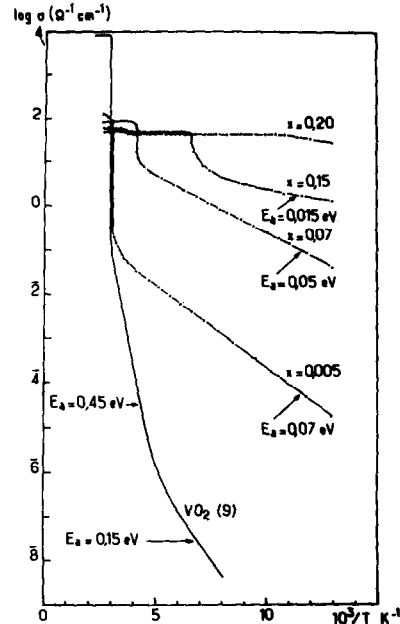


FIG. 9. Variations logarithmiques de la conductivité électrique des monocristaux de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) avec l'inverse de la température absolue.

point au laboratoire et utilisant la méthode des 4 pointes (28). Les mesures sont effectuées soit sur des barreaux parallélépipédiques polycristallins obtenus sous pression de 12 kbar à température ambiante, puis par frittage à 1130 K en tube de platine scellé sous argon sec, soit sur des monocristaux préparés selon la méthode décrite ci-dessus.

Les courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  relatives aux monocristaux pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 0.20 sont reproduites à la Fig. 9. Elles montrent sans ambiguïté que lorsque la température augmente la transition à  $T_t$  qui tend d'ailleurs à disparaître au fur et à mesure que le taux en fluor s'élève, est une transition semiconducteur  $\rightleftharpoons$  métal. Les énergies d'activation en fonction de  $x$  dans le domaine semiconducteur sont indiquées sur la Fig. 9.

La mesure du pouvoir thermoélectrique, effectuée sur les mêmes monocristaux, révèle également la présence d'une discontinuité à  $T_t$  (Fig. 10). Elle confirme le comportement métallique au-dessus de  $T_t$ . Aucune modification du signe des porteurs de charge ne semble intervenir, puisque le signe du coefficient Seebeck reste inchangé pour tous les échantillons étudiés. Nous n'avons pu mesurer ce

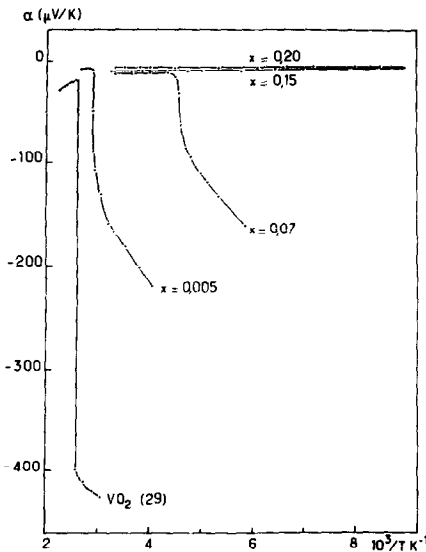


FIG. 10. Variations du pouvoir thermoélectrique des monocristaux de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) avec l'inverse de la température absolue.

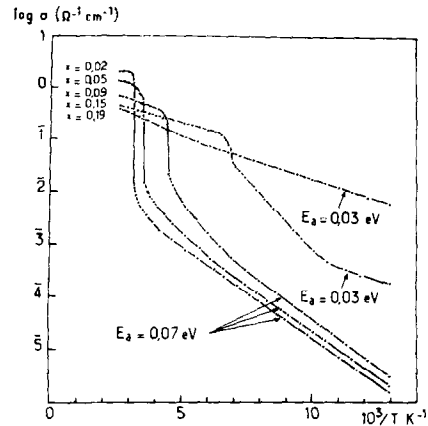


FIG. 11. Variations logarithmiques de la conductivité électrique des échantillons polycristallins de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0.02 \leq x \leq 0.19$ ) avec l'inverse de la température absolue.

coefficient pour  $x > 0.20$  la résistivité de l'échantillon polycristallin devenant trop importante.

Les courbes  $\log \sigma = f(10^3/T)$  relatives aux barreaux frittés pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 0.55 sont données aux Figs. 11 et 12. Le léger accroissement de conductivité observé en fonction de la température pour

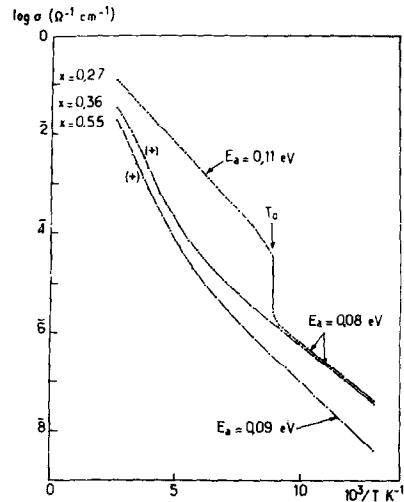


FIG. 12. Variations logarithmiques de la conductivité électrique des échantillons polycristallins de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $0.27 \leq x \leq 0.55$ ) avec l'inverse de la température absolue.

$T > T_i$ , pour  $0.02 \leq x \leq 0.19$  provient probablement de l'énergie d'activation qui doit être fournie aux porteurs de charges pour franchir les joints de grains. Pour  $0.27 \leq x \leq 0.55$  on constate un comportement semiconducteur dans tout le domaine de température considéré. Pour  $x = 0.27$  une augmentation brutale de la conductivité se manifeste par accroissement de température à  $T = T_0$ . Cette discontinuité correspond à l'augmentation, précédemment mentionnée pour  $x = 0.27$ , de la susceptibilité magnétique. Elle s'atténue sensiblement pour  $x > 0.27$ . Les énergies d'activation relatives aux barreaux frittés sont indiquées sur les Figs. 11 et 12.

### Interprétation des Résultats Obtenus

#### (A) $0 \leq x \leq 0.20$

L'évolution de la température  $T_i$  de la transition monoclinique  $\rightleftharpoons$  rutile peut s'expliquer à partir du modèle proposé par Goodenough pour  $\text{VO}_2$  pur et substitué (7). La substitution des atomes d'oxygène par les atomes de fluor devrait avoir deux effets distincts: l'introduction d'électrons supplémentaires dans les bandes  $d$  du vanadium et l'abaissement de la bande  $\pi^*$  en raison de la plus forte électronégativité du fluor qui atténue le caractère covalent des liaisons vanadium-anion (Fig. 2). Le rapprochement de la bande  $\pi^*$  de la bande  $d_{11}$  entraîne la chute de la température  $T_i$  pour un taux croissant en fluor (Fig. 4). L'introduction d'électrons supplémentaires dans les niveaux  $d$  du vanadium se traduit par l'augmentation observée de la susceptibilité magnétique à température donnée (Figs. 7 et 8).

(a) *Phase monoclinique* ( $T < T_i$ ). Dans  $\text{VO}_2$  non dopé les liaisons homopolaires V-V correspondent à deux électrons à spins appariés et la susceptibilité magnétique indépendante de la température résulte probablement des contributions opposées du diaramagnétisme de réseau et du paramagnétisme de Van Vleck. La substitution de l'oxygène par le fluor crée des moments localisés sur des atomes de vanadium au degré d'oxydation +III. La constante de Curie molaire calculée entre 30 et 80 K (Fig. 7) révèle que la susceptibilité magnétique

provient essentiellement de la contribution de deux électrons non appariés pour chaque atome de fluor introduit ( $C_M \simeq x$ ). Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce résultat:

(1) La substitution couplée de deux vanadiums +IV dont les spins électroniques sont appariés, par deux vanadiums +III dont les spins électroniques ne sont pas appariés. Une telle substitution est peu probable, en particulier pour les faibles taux en fluor.

(2) La formation au sein du réseau de clusters antiferromagnétiques. L'introduction du vanadium +III dans le réseau entraînerait non seulement la rupture d'une paire, mais également une perturbation des paires environnantes avec apparition entre électrons  $d$  localisés de couplages antiferromagnétiques. La constante de Curie observée expérimentalement ( $C_M \simeq x$ ) correspondrait alors à la somme de la contribution du vanadium +III et de celles des vanadiums +IV couplés antiferromagnétiquement. La possibilité de tels couplages a été mise en évidence récemment par spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  dans les phases de formule  $\text{Sn}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  isostructurales de la variété basse température de  $\text{VO}_2$  (30).

La loi de variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température s'écarte progressivement d'une loi de Curie-Weiss pour  $T > 80$  K. Cette évolution pourrait résulter, dans le cadre de la seconde hypothèse, de la destruction progressive des couplages magnétiques lorsque la température s'élève.

Les mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique montrent que la phase monoclinique présente un comportement semiconducteur de type  $n$  avec une énergie d'activation d'autant plus faible que le taux en fluor est plus élevé (Figs. 9-11). Dans le cadre de la théorie développée par J. B. Goodenough pour  $\text{VO}_2$  pur et substitué (7), ce résultat s'explique par le fait que la bande  $\pi^*$  se rapproche des niveaux d'impuretés donneurs  $\text{V}^{3+}$  lorsque  $x$  croît par suite du rétrécissement de la bande interdite.

(b) *Phase rutile* ( $T > T_i$ ). Les mesures de conductivité électrique sur monocristaux et de pouvoir thermoélectrique révèlent un comportement métallique (Figs. 9 et 10),

mais la diminution de la susceptibilité magnétique avec la température exclue un paramagnétisme de Pauli pur (Fig. 7). Dans le cas de  $\text{VO}_2$ , Berglund et Guggenheim d'une part (31), Mott (14), Brinkman et Rice (15) d'autre part, expliquent cette évolution par de fortes corrélations des porteurs de charge soit avec d'autres électrons, soit avec des polarons. Le fait que la diminution de la susceptibilité à température croissante est d'autant plus importante pour les phases  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  que  $x$  est plus grand, pourrait résulter du passage progressif d'un état électronique fortement corrélé à un état de plus grande localisation par rapport à  $\text{VO}_2$ . L'accroissement de la localisation électronique au sein des bandes  $d_{11}$  et  $\pi^*$  avec  $x$ , est une conséquence de la forte électronégativité du fluor; plusieurs facteurs peuvent être envisagés:

Goodenough (32) a proposé une valeur semi-empirique de la distance critique  $R_c$  au-dessus de laquelle les électrons  $3d$  des oxydes contenant des atomes de vanadium +IV sont localisés, et en dessous de laquelle ces électrons deviennent collectifs:

$$R_c[\text{V(IV)}] \simeq 2.94 \text{ \AA}.$$

D'après cet auteur la distance  $R_{\text{V-V}} = c_r = 2.87 \text{ \AA}$  observée dans la variété rutile de  $\text{VO}_2$  est suffisamment faible par rapport à  $R_c$  pour qu'il y ait formation d'une bande  $d_{11}$  par recouvrement direct des orbitales  $t_{2g}$  des cations, mais assez proche de  $R_c$  pour qu'on puisse envisager de fortes corrélations électroniques et des interactions électron-réseau importantes. Lorsque le taux en fluor augmente dans  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ , la distance  $R_{\text{V-V}} = c_r$  (Fig. 3) se rapproche progressivement de  $R_c$ , dont la valeur décroît d'ailleurs régulièrement avec le taux croissant en fluor, puisque  $R_{c_{\text{O}^2-}} < R_{c_{\text{F}^-}}$ . La largeur de la bande  $d_{11}$  devrait donc décroître avec  $x$  et les corrélations électroniques aussi bien que les interactions électron-réseau au sein de cette bande devraient se renforcer par rapport à  $\text{VO}_2$ .

Au sein de la bande  $\pi^*$  la présence de liaisons V-F moins covalentes que les liaisons V-O implique également un rétrécissement de cette bande par rapport à  $\text{VO}_2$ , et là encore une

localisation électronique accrue devrait en résulter.

(B)  $0.27 \leq x \leq 0.55$

Les mesures de conductivité électrique effectuées sur barreaux frittés mettent en évidence un comportement semiconducteur de 77 à 380 K (Fig. 12). Il y a probablement passage progressif, lorsque le taux en fluor s'élève, d'un mécanisme de conduction par bandes à un mécanisme de sauts électroniques entre atomes de vanadium voisins (hopping). Il n'est pas surprenant dans ces conditions de constater que l'énergie d'activation augmente avec  $x$  (Fig. 12), puisque la localisation électronique, conformément au paragraphe précédent croît lorsque le taux en fluor s'élève.

La constante de Curie molaire entre 30 et 80 K (Fig. 8) correspond sensiblement, comme pour  $0 < x \leq 0.19$  à  $C_M \simeq x$ , résultat à première vue surprenant puisque les paires V-V ont théoriquement disparu dans la variété rutile. Cependant une étude récente par diffusion des rayons X de R. Comes et al. portant sur la phase de formule  $\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.10$ ) a montré que les atomes de vanadium peuvent être appariés dans des plans successifs sans que soit modifiée la structure cristallographique moyenne donnée par la diffraction X qui est globalement de type rutile (33). Il est possible qu'un phénomène analogue se produise dans l'oxyfluorure à  $T < T_0$ ; en fait on serait alors ramené au cas de  $0 < x \leq 0.19$ . L'existence de couplages antiferromagnétiques entre atomes de vanadium voisins pourrait également expliquer le comportement magnétique à basse température; il faudrait alors envisager une extension des clusters précédemment mentionnés pour  $0 < x \leq 0.19$  à de véritables grains fins antiferromagnétiques. Cette hypothèse serait en accord avec l'observation d'anomalies dans le comportement magnétique à basse température ( $4.20 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$ ), analogue à celui généralement constaté pour les matériaux présentant une structure magnétique en grains fins (34-36) (Fig. 13).

A la température  $T = T_0$ , 3 types d'accidents ont été observés. Pour  $x = 0.27$  nous mettons en évidence, lorsque la température croît, une



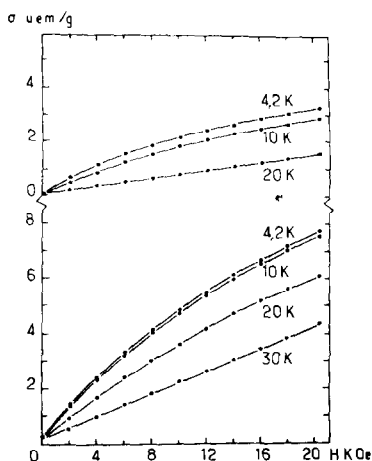


FIG. 13. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique de  $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.15$  (top),  $x = 0.55$  (bottom)) à basse température.

diminution brutale du rapport  $c_r/a_r$  (Fig. 6), une augmentation soudaine de la susceptibilité magnétique (Fig. 8) et de la conductivité électrique (Fig. 12). Pour les échantillons correspondant à  $x = 0.36$  et  $x = 0.55$  ces accidents sont beaucoup moins marqués; le mode de synthèse différent (hautes pressions) pourrait justifier au moins partiellement une telle disparité de comportement. D'une manière générale la température  $T_0$  semble croître avec le taux en fluor (Fig. 8). Deux types de transformations pouvaient être envisagés à la température  $T_0$ : une transition cristallographique d'une part et l'apparition de couplages antiferromagnétiques d'autre part, les deux phénomènes pouvant d'ailleurs être liés. L'identité des spectres de rayons X de part et d'autre de  $T_0$  exclut la première hypothèse. La seconde relative à l'apparition de couplages antiferromagnétiques pour  $T < T_0$  peut alors être retenue,  $T_0$  représentant une température de Néel  $T_N$ . Trois facteurs doivent conditionner l'évolution de  $T_N$  avec  $x$ :

L'accroissement avec  $x$  du taux en fluor doit conduire à une diminution de  $T_N$ , puisque les couplages par superéchange faisant intervenir le fluor (V-F-V) sont plus faibles que ceux relatifs à l'oxygène (V-O-V).

En revanche l'accroissement avec  $x$  du taux en vanadium +III ( $S \approx 1$ ) au détriment du vanadium +IV ( $S \approx 1/2$ ) entraînera un ac-

croissement de  $T_N$  ( $T_N = 2/3 (J/k) ZS(S+1)$ ) dans l'approximation du champ moléculaire).

L'accroissement avec  $x$  du rapport  $c_r/a_r$ , qui entraîne selon Goodenough (7) une déstabilisation de la bande  $d_{II}$  (dont le taux d'occupation électronique diminue) par rapport à la bande  $\pi^*$  (dont le taux d'occupation électronique augmente), provoquera également une augmentation de  $T_N$  avec  $x$ . En effet, si l'on admet que dans la maille rutile de l'oxyfluorure les couplages à  $135^\circ$  par superéchange V-(O,F)-V sont beaucoup plus forts que les couplages directs V-V suivant l'axe  $c_r$  (Fig. 1), il s'en suit immédiatement un renforcement avec  $x$  des couplages magnétiques, et par suite une élévation de  $T_N$ .

L'augmentation de  $T_N$  avec  $x$  (Fig. 8) semble montrer que les deux derniers facteurs jouent un rôle prépondérant.

L'examen des courbes  $\chi_M^{-1} = f(T)$  de la Fig. 8 pour  $x = 0.27$  et  $x = 0.30$  montre que la susceptibilité magnétique présente une discontinuité à la température  $T_N$ . Celle-ci pourrait résulter de l'augmentation brutale du paramètre  $c_r$  de la maille rutile (Fig. 6) qui entraîne à basse température, comme nous l'avons mentionné précédemment, le dépeuplement électronique de la bande  $d_{II}$  au profit de la bande  $\pi^*$  renforçant ainsi brutalement les couplages magnétiques entre atomes de vanadium.

### Acknowledgments

The authors thank Dr. J. B. Goodenough for his constructive suggestions and for his stimulating participation to the discussions during his stay in Bordeaux-Talence.

### Références

1. F. J. MORIN, *Phys. Rev. Letters* **3**, 34 (1959).
2. S. WESTMAN, *Acta Chem. Scand.* **15**, 217 (1961).
3. S. MINOMURA ET H. NAGASAKI, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 131 (1964).
4. A. MAGNELI ET G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378 (1955).
5. G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **10**, 623 (1956).
6. J. M. LONGO ET P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **24**, 420 (1970).
7. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).
8. I. KITAHIRO, T. OHASHI, ET A. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 2422 (1966).

9. L. A. LADD ET W. PAUL, *Solid State Commun.* **7**, 425 (1969).
10. W. PAUL, *Mater. Res. Bull.* **5**, 691 (1970).
11. J. C. LAUNAY, G. VILLENEUVE, ET M. POUCHARD, *Mater. Res. Bull.* **8**, 997 (1973).
12. N. KIMIZUKA, M. ISHI, I. KAMADA, M. SAEKI, ET M. NAKAHIRA, *J. Solid State Chem.* (1974) en cours de parution.
13. W. RÜDORFF, G. WALTER, ET J. STADLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **297**, 1 (1958).
14. N. F. MOTT, Cavendish Laboratory (1974), en cours de parution.
15. W. F. BRINKMAN, ET T. M. RICE, *Phys. Rev.* **B2**, 4302 (1970).
16. N. F. MOTT ET E. A. DAVIS, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials," Chapitre 5, Clarendon Press-Oxford (1971).
17. J. GALY, A. CASALOT, J. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Franc.* **1**, 227 (1967).
18. G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 119 (1971).
19. M. MAREZIO, D. B. MCWHAN, J. P. REMEIK, ET P. D. DERNIER, *Phys. Rev.* **B5**, 2541 (1972).
20. M. NYGREN ET M. ISRAELSON, *Mater. Res. Bull.* **4**, 881 (1969).
21. M. ISRAELSON ET L. KIHNBORG, *Mater. Res. Bull.* **5**, 19 (1970).
22. T. HÖRLIN, T. NIKLEWSKI, ET M. NYGREN, *Mater. Res. Bull.* **7**, 1515 (1972).
23. T. HÖRLIN, T. NIKLEWSKI, ET M. NYGREN, *Mater. Res. Bull.* **8**, 179 (1973).
24. B. L. CHAMBERLAND, A. W. SLEIGHT, ET W. H. CLOUD, *J. Solid State Chem.* **2**, 49 (1970).
25. B. L. CHAMBERLAND, *Mater. Res. Bull.* **6**, 425 (1971).
26. M. BAYARD, T. G. REYNOLDS, M. VLASSE, H. L. MCKINZIE, R. J. ARNOTT, ET A. WOLD, *J. Solid State Chem.* **3**, 484 (1971).
27. J. GRANNEC, thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux, France (1970).
28. A. CASALOT, thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux, France (1968).
29. G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, J. P. POUGET, H. LAUNOIS, ET P. LEDERER, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1953 (1972).
30. P. B. FABRITCHNYI, M. BAYARD, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* (1974), en cours de parution.
31. C. N. BERGLUND ET H. J. GUGGENHEIM, *Phys. Rev.* **185**, 1022 (1969).
32. J. B. GOODENOUGH, *Czech. J. Phys.* **B17**, 304 (1967).
33. R. COMES, P. FELIX, M. LAMBERT, ET G. VILLENEUVE, *Acta Cryst.* (1974) en cours de parution.
34. P. MOLLARD, M. FIGLARZ ET F. VINCENT, *C. R. Acad. Sci. Paris* **269**, 448 (1969).
35. J. T. RICHARDSON ET W. O. MULLIGAN, *Phys. Rev.* **102**, 1289 (1956).
36. J. COHEN, R. PAUTHENET, ET K. G. SRIVASTAVA, *J. Phys. Radium* **23**, 471 (1962).