

Propriétés Structurales, Magnétiques, et Electriques de l'Oxyfluorure $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$

MICHEL BAYARD, MICHEL POUCHARD, ET PAUL HAGENMULLER

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

Received January 22, 1974

The authors have determined the phase diagram of the system $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$) by magnetic susceptibility and X-ray diffraction measurements. At small chromium concentrations the intermediate phases M_2 and T of the system $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ have been observed. At higher concentration ($x > 0.09$) only the rutile phase R is present. The magnetic and transport properties have been determined and discussed.

Le dioxyde de vanadium VO_2 comporte à 340 K une transition semiconducteur \rightleftharpoons métal qui s'accompagne d'un changement de structure cristalline. La variété semi-conductrice de basse température M_1 est de symétrie monoclinique ($P2_1/c$) (1-3), tandis que la variété métallique de haute température R est de type rutile ($P4_2/mnm$) (4, 5). L'étude de l'influence de la substitution du vanadium par un cation M^{n+} dans la matrice de VO_2 sur ses propriétés structurales, magnétiques, et de transport, a fait l'objet de nombreux travaux. Le cas particulier où M^{n+} est Cr^{3+} a été considéré à plusieurs reprises (6-9). Une étude récente du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ de Villeneuve et al. (10) révèle l'existence à température ambiante de quatre phases différentes, qui sont avec x croissant: une phase monoclinique ($P2_1/c$) isotype de la variété basse température de VO_2 , une phase triclinique $T(P\bar{1})$, une phase monoclinique $M_2(C2/m)$ et une phase monoclinique $M_4(P2/m)$; une phase rutile $R(P4_2/mnm)$ isotype de la variété R de VO_2 apparaît seule à haute température (Fig. 1b).

Dans la variété rutile R les atomes de vanadium sont équidistants le long de chaînes parallèles à l'axe c_r ($d_{\text{V-V}} = 2.87 \text{ \AA}$) (Fig. 2).

La variété monoclinique M_1 se déduit de la variété R par le rapprochement deux à deux

des atomes de vanadium pour former des paires V-V (Fig. 2). Les distances entre atomes de vanadium le long de l'axe $a_m \approx 2c_r$ sont alternativement de 3.16 et de 2.62 Å. Le faible pivotement des paires V-V autour de leur position initiale parallèle à l'axe c_r , qui résulte d'une distorsion antiferroélectrique,

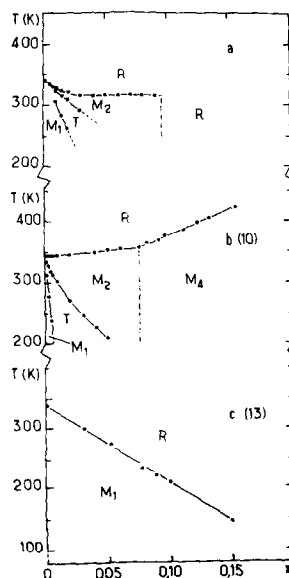


FIG. 1. Diagrammes de phases; (a) $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$, (b) $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$, (c) $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$.

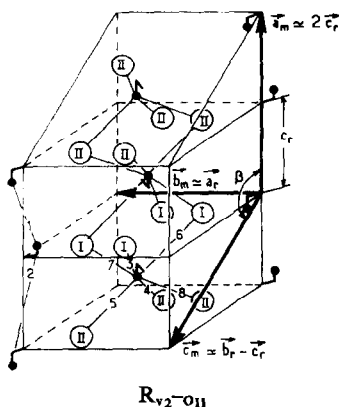


FIG. 2. Mailles quadratique R et monoclinique M_1 de VO_2 . ● Vanadium, ○ oxygène. V-V (Å): 1 = 2.62; 2 = 3.16. V-O (Å): 3 = 1.76; 4 = 2.06; 5 = 1.86; 6 = 2.02; 7 = 2.01; 8 = 1.89. $\beta = 122.64^\circ$ (Réf. (3)).

entraîne la formation d'une distance vanadium-oxygène $R_{\text{V-O}_1} = 1.76$ Å, de deux distances $R_{\text{V-O}_{11}} = 1.86$ et 1.89 Å; les autres distances cation-anion étant égales à 2.01, 2.02 et 2.06 Å.

La structure cristalline de la variété M_2 est caractérisée par l'apparition de deux sites distincts pour les atomes de vanadium (1 et 2 sur la Fig. 3). Le premier (1) correspond à un déplacement le long de l'axe c , à partir des positions du rutile et suppose la formation de paires V-V non inclinées, les atomes de vanadium étant alternativement distants de 2.54 et de 3.26 Å; dans le second (2) seule

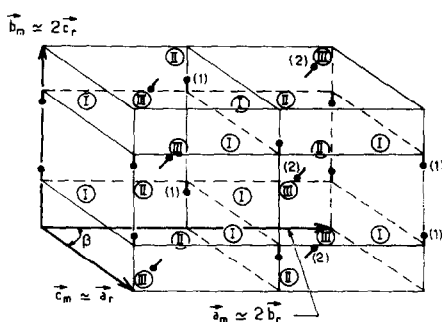


FIG. 3. Mailles quadratique R et monoclinique M_2 de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.024$). $\text{V}_1\text{-V}_1 = 2.54$ Å; $\text{V}_1\text{-O}_1 = 3.26$ Å; $\text{V}_2\text{-V}_2 = 2.93$ Å; $\text{V}_1\text{-O}_2 \times 2 = 1.87$ Å; $\text{V}_1\text{-O}_{11} \times 2 = 1.85$ Å; $\text{V}_1\text{-O}_{111} \times 2 = 2.10$ Å; $\text{V}_2\text{-O}_1 \times 2 = 1.93$ Å; $\text{V}_2\text{-O}_1 \times 2 = 1.97$ Å; $\text{V}_2\text{-O}_{11} = 2.13$ Å; $\text{V}_2\text{-O}_{111} = 1.72$ Å; $\beta = 91.88^\circ$ (Réf. (8)). ● Vanadium, ○ oxygène.

apparaît la distorsion antiferroélectrique qui entraîne l'existence de chaînes V-V en zigzag, sans que les atomes soient appariés. Les atomes en site 2 sont caractérisés par une distance vanadium-oxygène courte $R_{\text{V}_2\text{-O}_{111}} = 1.72$ Å, deux distances $R_{\text{V}_2\text{-O}_1} = 1.93$ Å, deux autres distances $R_{\text{V}_2\text{-O}_{11}} = 1.97$ Å, et une distance $R_{\text{V}_2\text{-O}_{11}} = 2.13$ Å.

Dans la structure cristalline de la variété T tous les éléments de symétrie existant dans M_1 et M_2 ont disparu. D'après Villeneuve et al. (10), T. dérive de M_1 par un déplacement des positions des cations vers les positions de M_2 . Au sein de la phase T ce déplacement s'effectue progressivement à température croissante jusqu'à ce que les cations occupent brutalement les sites de M_2 . La variété T serait donc caractérisée comme la variété M_2 par deux sites distincts pour les atomes de vanadium, mais comme la variété M_1 par la présence simultanée de paires V-V et de distorsions antiferroélectriques sur chaque site.

Selon Goodenough (9), la variété M_4 se déduit de la variété R par une contraction des distances vanadium-oxygène dans le plan (110), de la maille rutile et par leur allongement dans le plan (1 $\bar{1}$ 0). Chaque cation reste au centre de symétrie de son site octaédrique, propriété qui indique l'absence de paires V-V et de distorsions antiferroélectriques. Dans le réseau de la phase M_4 apparaissent deux sites distincts pour l'oxygène.

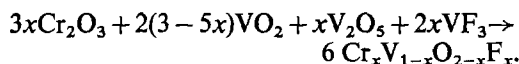
Cette description schématique des phases M_1 , M_2 , T et M_4 du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ montre qu'elles dérivent de la variété R par une distorsion dont l'un des caractères essentiels est le raccourcissement parfois considérable de certaines distances vanadium-oxygène, tandis que d'autres s'allongent. La courte distance vanadium-oxygène inférieure ou égale à 1.76 Å observée dans les variétés M_1 et M_2 indique selon Goodenough la présence d'une forte liaison $\pi_{\text{V-O}}$ (9). La phase T intermédiaire entre M_1 et M_2 , dont la structure cristalline est en cours d'affinement (10), devrait posséder également de telles liaisons π . Enfin Goodenough suggère que la contraction des distances vanadium-oxygène dans le plan rutile (110), de la variété M_4 indique la présence de fortes liaisons $\pi_{\text{V-O}}$ dans ce plan, tandis que dans le plan (1 $\bar{1}$ 0), où les distances

vanadium-oxygène sont plus longues, les liaisons $\pi_{\text{V-O}}$ seraient plus faibles (9).

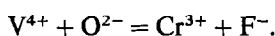
Il nous a paru intéressant d'étudier la déstabilisation éventuelle provoquée par la substitution de l'oxygène par le fluor, dans les phases M_1 , M_2 , T et M_4 par rapport à la phase R. Une telle déstabilisation, qui a été mise en évidence pour la variété M_1 de VO_2 lors de l'étude du système $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ (11-13) (Fig. 1c), est en effet prévisible, puisque les liaisons V-F sont plus ioniques, donc moins covalentes que les liaisons V-O, propriété qui se traduit par un affaiblissement des liaisons $\pi_{\text{V-F}}$ par rapport aux liaisons $\pi_{\text{V-O}}$. Nous avons donc étudié les phases de formule $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$, qui présentent en outre la particularité de contenir du vanadium au seul degré d'oxydation +IV. Dans la mesure où la présence de vanadium au degré d'oxydation +V provoque dans $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ une augmentation croissante avec x des distorsions antiferroélectriques dans les phases M_1 , T, et M_2 , une déstabilisation supplémentaire devrait résulter pour ces phases de l'absence de vanadium à son degré d'oxydation maximal.

Etude Chimique et Cristallographique

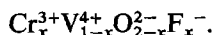
Toutes les phases polycristallines étudiées dans ce travail ont été préparées selon le schéma réactionnel suivant



Les phases de formule $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ dérivent donc de VO_2 par la substitution couplée:



Elles peuvent s'écrire formellement:



L'anhydride vanadique V_2O_5 et le sesquioxyde Cr_2O_3 utilisés sont des produits Merck (99.9 %) séchés à l'air à 900 K.

Le dioxyde de vanadium VO_2 est préparé à 850, puis à 1100 K en tube de silice scellé sous vide, à partir d'un mélange équimoléculaire de sesquioxyde de vanadium V_2O_5 et de

V_2O_5 . Le degré d'oxydation de VO_2 est contrôlé par analyse thermogravimétrique par oxydation en V_2O_5 .

L'oxyde V_2O_3 utilisé pour la préparation de VO_2 est obtenu par réduction sous courant d'hydrogène à 850, puis à 1200 K de V_2O_5 . Le degré d'oxydation du vanadium est contrôlé par la méthode précédente.

Le trifluorure de vanadium VF_3 s'obtient par action du fluorure d'hydrogène HF gazeux sur le trichlorure de vanadium VCl_3 (produit Merck) à 870 K dans un appareillage mis au point par Portier, Grannec et Lozano (14). Son taux en fluor est déterminé en solution aqueuse au moyen d'une électrode spécifique suivant une méthode décrite antérieurement (12).

Après mélange en proportions requises, les constituants de départ sont intimement broyés, puis introduits dans un tube de platine scellé sous argon sec. L'échantillon subit alors quatre traitements thermiques successifs de 48 hr à 730, 870, 1130, et 1300 K destinés à son homogénéisation. Les produits obtenus ne sont monophasés cependant que pour des valeurs de x inférieures à 0.20 environ.

La teneur en fluor des échantillons obtenus a été déterminée par une méthode analogue à celle utilisée pour VF_3 (12). Les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau I.

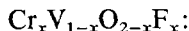
L'analyse radiocristallographique effectuée

TABLEAU I

VALEURS DE x DANS LES PHASES $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$

Composition de départ	Dosage du fluor ($\pm 1\%$)
0.005	0.004
0.0075	0.007
0.015	0.013
0.03	0.027
0.04	0.041
0.05	0.048
0.06	0.055
0.07	0.069
0.08	0.076
0.09	0.087
0.10	0.096
0.20	0.196

à 300 K révèle successivement la formation des phases suivantes de formulation



$$0 \leq x \leq 0.0075$$

Une phase monoclinique de type M_1 ($P2_1/c$). Pour $x = 0.005$ les paramètres de la maille sont les suivants: $a = 5.755 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $b = 4.538 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $c = 5.382 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $\beta = 122.60 \pm 0.05^\circ$.

$$-0.01 \leq x \leq 0.02$$

Une phase de symétrie triclinique de type T ($P\bar{1}$). Pour $x = 0.02$ les paramètres sont les suivants: $a = 5.760 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $b = 4.520 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $c = 5.377 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $\alpha = 91.02 \pm 0.05^\circ$; $\beta = 122.55 \pm 0.05^\circ$; $\gamma = 90.01 \pm 0.05^\circ$.

$$-0.03 \leq x \leq 0.09$$

Une phase de symétrie monoclinique de type M_2 ($C2/m$). Pour $x = 0.04$ les paramètres sont: $a = 9.052 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $b = 5.776 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $c = 4.516 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $\beta = 91.00 \pm 0.05^\circ$.

$$-0.10 \leq x \leq 0.20$$

Une phase de symétrie quadratique de type rutile R ($P4_2/mnm$), avec pour $x = 0.10$ les paramètres suivants: $a = 4.532 \pm 0.005 \text{ \AA}$; $c = 2.895 \pm 0.005 \text{ \AA}$.

Le diagramme de phases du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ tracé à partir des résultats donnés par l'analyse radiocristallographique est reproduit à la Fig. la. Les diagrammes de phases du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ (10) et $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ (13) sont représentés en 1b et 1c à titre de comparaison.

L'analyse du diagramme de phases de la Fig. la appelle deux remarques:

(1) A composition constante, lorsque la température décroît de 340 à 77 K: Pour $0 \leq x \leq 0.0075$ il existe une seule transition $R \rightleftharpoons M_1$; pour $0.01 \leq x \leq 0.02$ trois transitions successives $R \rightleftharpoons M_2$, $M_2 \rightleftharpoons T$ et $T \rightleftharpoons M_1$ sont observées; pour $0.03 \leq x \leq 0.09$ la transition $R \rightleftharpoons M_2$ est clairement mise en évidence. En revanche la transition $M_2 \rightleftharpoons T$ est beaucoup moins nette. Ce point est en accord avec l'hypothèse, formulée par Villeneuve et al. dans leur étude du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$, selon laquelle l'évolution de la structure T vers la

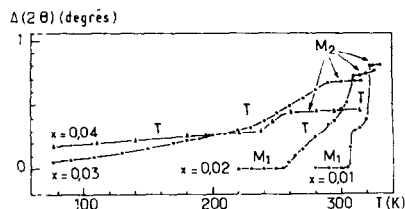


FIG. 4. Variation de l'éclatement $\Delta(2\theta)$ de la raie (110), avec la température pour $x = 0.01$, $x = 0.02$, $x = 0.03$, $x = 0.04$.

structure M_2 est progressive avec x croissant (10). Une telle hypothèse avait été avancée par ces auteurs à partir de l'éclatement de la raie (110), de la sous-maille rutile dans les spectres de T et de M_2 . La valeur $\Delta(2\theta)$ relative à l'éclatement en deux raies qui s'indexent selon (01 $\bar{1}$) et (011) dans la maille triclinique de T, selon (20 $\bar{1}$) et (201) dans la maille monoclinique de M_2 , est liée à la valeur de l'angle formé par les pseudoaxes a_r et b_r . Villeneuve et al. ont montré qu'au point de transition $M_2 \rightleftharpoons T$ la variation de $\Delta(2\theta)$ en fonction de la température présentait une discontinuité d'amplitude décroissante lorsque x augmentait. Nous avons donc représenté à la Fig. 4 la variation de $\Delta(2\theta)$ à température croissante dans les variétés M_2 et T de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ pour $x = 0.01$; $x = 0.02$; $x = 0.03$; $x = 0.04$. Une discontinuité d'amplitude décroissante avec x apparaît effectivement au point de transition $M_2 \rightleftharpoons T$, mais pour $x \geq 0.03$ la température à laquelle se produit cette discontinuité devient incertaine.

(2) L'analyse radiocristallographique effectuée à 300 K pour $0.03 \leq x \leq 0.09$ révèle

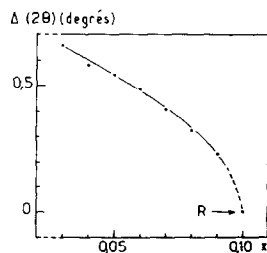


FIG. 5. Variation avec x de l'éclatement $\Delta(2\theta)$ de la raie (110), pour la phase M_2 de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ à 300 K.

une évolution progressive de la structure M_2 vers la structure R. En effet la valeur de l'éclatement Δ (2θ) précédemment défini diminue progressivement avec x . Elle devient nulle pour $x = 0.10$, valeur pour laquelle la phase $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ est de structure rutile (Fig. 5). Cette simple observation nous conduit à supposer qu'au sein de la phase M_2 les atomes se déplacent lentement vers les positions qu'ils occuperont dans la phase R lorsque x croît. La courbe séparant les domaines de M_2 et de R est donc mal définie, nous l'avons représentée à la Fig. 1a par une verticale discontinue.

Etude Magnétique

La variation de la susceptibilité magnétique avec la température a été déterminée sur des échantillons polycristallins pour diverses 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 ($30 \text{ K} \leq T \leq 77 \text{ K}$). Les résultats obtenus sont rassemblés à la Fig. 6.

VO_2 non dopé présente une discontinuité correspondant à la transition $M_1 \rightleftharpoons R$ annoncée à 340 K dans les travaux antérieurs. Pour un matériau de composition $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ les courbes expérimentales $\chi_M^{-1} = f(T)$ laissent apparaître un nombre de dis-

continuités égal à zéro, un ou deux suivant la valeur de x . La comparaison des températures auxquelles se produisent ces discontinuités avec celles déterminées par analyse radio-cristallographique pour les transitions $M_1 \rightleftharpoons R$, $M_1 \rightleftharpoons T$, $T \rightleftharpoons M_2$ et $M_2 \rightleftharpoons R$ permet de tirer les conclusions suivantes.

(1) Pour $0 \leq x \leq 0.0075$ la discontinuité de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ correspond à la transition $M_1 \rightleftharpoons R$.

(2) Pour $0.015 \leq x \leq 0.09$ la discontinuité de la courbe $\chi_M^{-1} = f(T)$ à la température la plus élevée correspond à la transition $M_2 \rightleftharpoons R$; l'amplitude de cette discontinuité décroît avec x et pour $x = 0.10$ elle a disparu. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse précédemment avancée de l'évolution de la structure M_2 vers la structure R lorsque x croît.

La discontinuité à la température la plus basse correspond à la transition $M_2 \rightleftharpoons T$. Son amplitude décroît rapidement avec x et devient nulle pour $x = 0.07$, ce qui confirme l'hypothèse de Villeneuve et al. (10) précédemment mentionnée, de l'évolution progressive de la structure T à la structure M_2 avec x croissant.

(3) Pour $0.10 < x \leq 0.20$ l'absence de toute discontinuité des courbes $\chi_M^{-1} = f(T)$ est compatible avec l'existence de la seule structure rutile R dans tout le domaine de température envisagé.

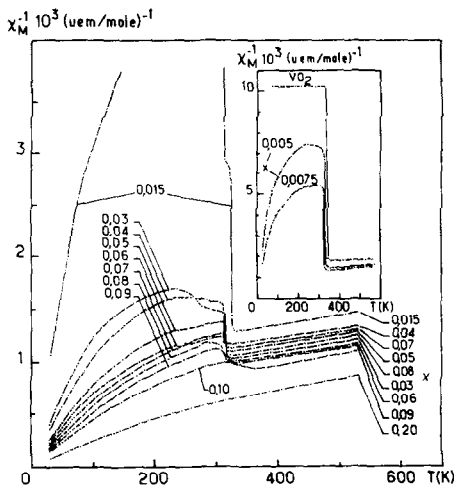


FIG. 6. Susceptibilité magnétique molaire réciproque pour diverses compositions de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ en fonction de la température absolue.

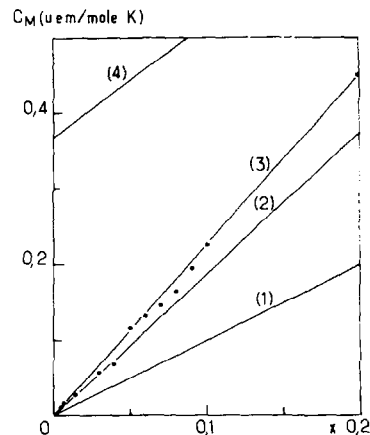


FIG. 7. Valeurs des constantes de Curie molaires observées entre 30 et 80 K en fonction de x pour $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$. (1) $C_M = x$; (2) $C_M = 1.87x$; (3) $C_M = 2.24x$; (4) $C_M = 1.87x + (1 - x) \cdot 0.37$.

Les valeurs des constantes de Curie molaires en fonction de x calculées entre 30 et 80 K sont reproduites à la Fig. 7.

Etude des Propriétés Electriques

La conductivité électrique a été mesurée en fonction de la température pour diverses valeurs de x à l'aide d'une cellule mise au point au laboratoire utilisant la méthode des 4 points (15). Les mesures ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques polycristallins obtenus sous pression de 12 kbar à température ambiante, puis par frittage à 1130 K en tubes de platine scellés sous argon sec. Les échantillons ainsi préparés étaient généralement fragiles: un effritement ou une fissuration du barreau était fréquemment observé aux diverses transitions.

Les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ relatives à 3 compositions différentes sont reproduites à la Fig. 8. Elles montrent, dans l'hypothèse où les mesures effectuées sur barreaux frittés ne sont pas trop affectées par l'existence de joints de grains, que la transition $T \rightleftharpoons M_2$ se produit dans le domaine semiconducteur. La transition $M_2 \rightleftharpoons R$ est une transition semiconducteur \rightleftharpoons métal pour $x = 0.015$ et semiconducteur \rightleftharpoons semiconducteur pour $x = 0.05$ et $x = 0.09$. La phase R perd donc son caractère métallique lorsque x croît.

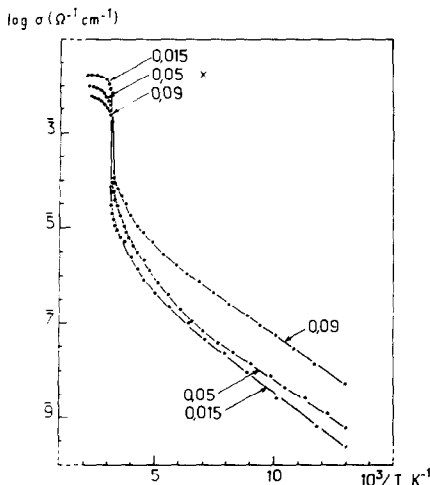


FIG. 8. Variation du logarithme de la conductivité électrique avec l'inverse de la température absolue des échantillons polycristallins de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$.

Interpretation des Résultats

(I) Diagramme de Phases

Plusieurs hypothèses de caractère général relatives à la substitution couplée du vanadium par le chrome et de l'oxygène par le fluor dans la matrice de VO_2 peuvent être avancées

(a) La substitution du vanadium par le chrome crée des centres localisés Cr^{3+} contenant 3 électrons d . Il en résulte que le chrome ne participe pas aux liaisons cation-cation dans les phases M_1 , T , et M_2 .

(b) Dans ces mêmes phases M_1 , T , et M_2 le chrome ne favorise pas les distorsions antiferroélectriques. En revanche celles-ci sont stabilisées par la présence de vanadium + V.

(c) Le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, les liaisons V-F sont plus ioniques que les liaisons V-O. Les liaisons covalentes $\pi_{\text{V-F}}$ sont donc moins fortes que les liaisons $\pi_{\text{V-O}}$.

1. La transition $M_1 \rightleftharpoons R$. Quelques paires V-V de la phase M_1 sont rompues par la substitution du vanadium par le chrome, déstabilisant progressivement la phase M_1 , qui se forme ainsi à plus basse température. Une telle déstabilisation avait déjà été observée par Villeneuve et al. dans leur étude du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ (10). L'absence de vanadium + V dans $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ devrait accentuer ce phénomène à valeur égale de x par rapport à $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$.

Les liaisons $\pi_{\text{V-F}}$ étant plus faibles que les liaisons $\pi_{\text{V-O}}$, la présence de fluor contribue également à la déstabilisation de M_1 , comme le laissaient d'ailleurs prévoir les études récentes du système $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ (11-13) (Fig. 1c).

La Fig. 1a montre effectivement que :

$$dT_1/dx (M_1 \rightleftharpoons R) < 0.$$

2. La transition $M_2 \rightleftharpoons R$. Dans le système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ l'effet stabilisant du vanadium + V est probablement prépondérant sur celui du chrome dans la phase M_2 qui présente de fortes distorsions antiferroélectriques (plus fortes sans doute que celles de la phase M_1 ,

car $R_{\text{V}_2-\text{O}_{III}} = 1.72 \text{ \AA} < R_{\text{V}-\text{O}_I} = 1.76 \text{ \AA}$, puisque $dT_i/dx (\text{M}_2 \rightleftharpoons \text{R}) > 0$ (Fig. 1b).

Cette stabilisation ne se manifeste pas dans la phase M_2 du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ où tout le vanadium est à l'état +IV. Seuls les effets déstabilisants du chrome et du fluor peuvent intervenir comme le montre $dT_i/dx (\text{M}_2 \rightleftharpoons \text{R}) \leq 0$ (Fig. 1a).

L'inégalité

$$\left| \frac{dT_i}{dx} (\text{M}_2 \rightleftharpoons \text{R}) \right| < \left| \frac{dT_i}{dx} (\text{M}_1 \rightleftharpoons \text{R}) \right|$$

s'explique par le fait que la phase M_2 contient deux fois moins de distorsions antiferroélectriques et de paires V-V que la phase M_1 .

La valeur nulle de $(dT_i/dx) (\text{M}_2 \rightleftharpoons \text{R})$ observée pour $0.03 \leq x \leq 0.09$ pourrait provenir d'une distribution non-statistique des atomes de chrome dans le réseau de M_2 . L'existence d'amas d'atomes de chrome (clusters) en diminuerait en effet le pouvoir déstabilisant.

La phase M_4 observée pour $x \geq 0.08$ dans le système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ (9, 10) ne semble pas apparaître dans le système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$. Comme nous l'avons suggéré précédemment, la diminution progressive de $\Delta (2\theta)$ de la phase M_2 lorsque x croît traduit une évolution continue de la structure M_2 vers la structure R (Fig. 5). La diminution de $\Delta (2\theta)$ implique une décroissance de l'angle β de la maille monoclinique de M_2 et par suite un affaiblissement des liaisons $\pi_{\text{V}_2-\text{O}_{III}}$, donc des distorsions antiferroélectriques. Un tel affaiblissement est compatible à la fois avec la substitution croissante de l'oxygène par le fluor et celle du vanadium par le chrome, ainsi qu'avec l'absence de vanadium +V. Au contraire dans le système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ l'apparition de quantités croissantes avec x d'atomes de vanadium +V favorise les distorsions antiferroélectriques et provoque un accroissement de $\Delta (2\theta)$ (10); la phase M_2 du système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ évolue alors vers une phase M_4 qui comporte de fortes liaisons covalentes $\pi_{\text{V}-\text{O}}$ (9).

3. La transition $(\text{M}_1\text{T}) \rightleftharpoons \text{M}_2$. Nous admettons, comme l'ont fait Villeneuve et al. (10), que les phases M_1 et T sont de même nature, tout au moins en ce qui concerne les types de liaisons et de distorsions présentes.

Lors de l'étude de la transition $\text{M}_2 \rightleftharpoons \text{R}$ nous avons émis l'hypothèse que dans le système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ l'effet stabilisant du vanadium +V était probablement prépondérant dans la phase M_2 , qui comporte de fortes distorsions antiferroélectriques, plus importantes sans doute que celles de la phase M_1 et par suite de la phase T intermédiaire entre M_1 et M_2 . Dans le système $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ l'absence de vanadium +V ne permet pas de stabiliser M_2 par rapport aux variétés M_1 et T, ce qui se traduit par une extension du domaine des phases M_1 et T par rapport à M_2 (Fig. 1a).

(II) Propriétés Magnétiques

1. $0 \leq x \leq 0.09$. La variation en fonction de x de la constante de Curie molaire calculée entre 30 et 80°K est reproduite à la Fig. 7. Elle montre que $1.87 x \leq C_M \leq 2.24 x$, valeur qui correspond à une contribution comprise entre trois et quatre électrons non appariés par atome de chrome et de fluor introduits.

L'analyse du diagramme de phases représenté à la Fig. (1a) révèle qu'à basse température la variété M_1 apparaît pratiquement dans le domaine $0 \leq x \leq 0.02$, mais il est plus difficile de préciser si pour $0.03 \leq x \leq 0.09$ il s'agit de T ou de M_2 . En effet la Fig. 4 montre que l'amplitude de l'éclatement $\Delta (2\theta)$ observé à la transition $\text{T} \rightleftharpoons \text{M}_2$ devient de plus en plus faible. L'extrapolation de la droite qui limite les domaines d'existence de T et de M_2 permet cependant de penser que c'est la variété T qui est présente à basse température (Fig. 1a).

Pour $0 \leq x \leq 0.09$ les mesures magnétiques auraient donc été effectuées sur des phases dans lesquelles toutes les chaînes d'atomes de vanadium comportent à la fois des distorsions antiferroélectriques et des paires V-V. Le comportement magnétique des phases $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ serait alors semblable à celui des phases $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ (13), pour lesquelles on observe à basse température pour la phase M_1 $C_M \simeq x$, relation qui correspond sensiblement à la contribution de deux électrons non appariés pour chaque atome de fluor introduit. De la même manière deux hypothèses peuvent être envisagées pour interpréter nos résultats.

(a) La substitution couplée de deux vanadiums +IV, dont les spins électroniques sont appariés, par deux chromes +III dont les

spins électroniques ne sont pas appariés. Une telle substitution est peu probable, au moins pour les faibles valeurs de x envisagées.

(b) La formation au sein du réseau de "clusters" antiferromagnétiques. L'introduction du chrome +III dans le réseau cristallin entraînerait non seulement la rupture d'une paire V-V, mais également une perturbation des paires environnantes avec apparition de couplages antiferromagnétiques entre électrons d localisés. La constante de Curie molaire mesurée ($1.87 x \leq C_M \leq 2.24 x$) correspondrait alors à la somme des contributions du chrome +III et des vanadiums +IV couplés antiferromagnétiquement. La possibilité de tels couplages a été mise en évidence récemment par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn dans les phases de formule $\text{Sn}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ isostructurales de la variété basse température de VO_2 (16).

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 (Fig. 6). Cette évolution pourrait résulter, dans le cadre de la seconde hypothèse (b), de la destruction progressive des couplages magnétiques lorsque la température s'élève.

Pour $80 \text{ K} < T < 600 \text{ K}$ les courbes $\chi_M^{-1} = f(T)$ comportent une ou deux discontinuités suivant la valeur de x (Fig. 6). Nous n'envisagerons que le cas particulier de $x = 0.015$ pour lequel l'amplitude de chacune de ces discontinuités est la plus importante, les conclusions que nous tirerons de cette étude pourront être généralisées à l'ensemble des valeurs de x envisagées.

La Fig. 9 permet de suivre l'évolution en fonction de la température de la susceptibilité magnétique molaire χ_M et de la constante de Curie molaire $C_M = \chi_M T$ calculée dans l'hypothèse d'impuretés paramagnétiques au sein d'une matrice diamagnétique.

On constate que pour les phases M_1 et T, χ_M diminue lentement avec la température, sans discontinuité lors du passage de M_1 à T, diminution que nous avons interprétée précédemment par la destruction progressive des couplages antiferromagnétiques dans l'environnement des atomes de chrome.

La transition $T \rightleftharpoons M_2$ s'accompagne d'une

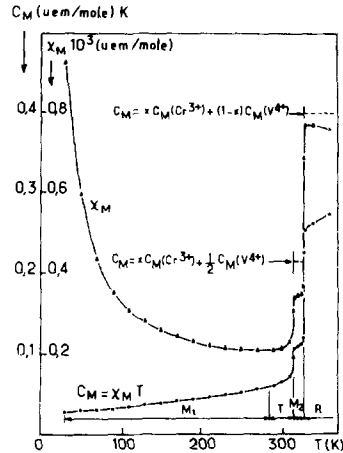


FIG. 9. Variations de la susceptibilité magnétique molaire réciproque et de la constante de Curie molaire en fonction de la température absolue pour $x = 0.015$ dans $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$.

augmentation rapide de χ_M et de C_M (Fig. 9). Cette transition correspond à la rupture de la moitié des paires V-V, par suite la constante de Curie molaire pour la phase M_2 devrait être égale à :

$$C_M \simeq x C_M(\text{Cr}^{3+}) + \frac{1}{2} C_M(\text{V}^{4+}),$$

valeur bien supérieure à la valeur expérimentale observée. Il s'agirait donc plutôt d'un comportement antiferromagnétique en dessous d'une température de Néel T_N , comme semble le montrer l'augmentation de χ_M avec la température dans le domaine d'existence de M_2 .

A la transition $M_2 \rightleftharpoons R$ toutes les paires V-V sont rompues, et on observe un accroissement brutal de χ_M et de C_M . L'augmentation de C_M est plus faible cependant que celle qui correspondrait à un état où tous les spins contribueraient pleinement à un comportement paramagnétique, pour lequel $C_M \simeq x C_M(\text{Cr}^{3+}) + (1-x) C_M(\text{V}^{4+})$, mais plus forte que celle qui résulterait de l'apparition d'un paramagnétisme de Pauli dans la phase R. La diminution de la susceptibilité avec la température exclut d'ailleurs l'existence d'un paramagnétisme de Pauli pur dans le domaine rutile. Dans le cas de VO_2 Berglund et Guggenheim (17) d'une part, Mott (18), Brinkman et Rice (19) d'autre part, expliquent

ce type d'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 magnétique avec la température devient plus importante pour les phases $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ lorsque x croît, pourrait résulter du passage progressif d'un état électronique délocalisé mais fortement corrélé, à un état de plus grande localisation par rapport à VO_2 , phénomène analogue à celui que nous avons observé dans les phases $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ (13).

Enfin remarquons que les courbes $\chi_M^{-1} = f(T)$ relatives à la variété R ne se placent pas dans un ordre de succession logique lorsque x croît, comme elles le font à basse température pour les autres variétés (Fig. 6). Une succession logique des courbes de susceptibilité apparaît cependant à l'intérieur des trois domaines de composition suivants: $0 \leq x \leq 0.03$; $0.04 \leq x \leq 0.06$; $0.07 \leq x \leq 0.09$. On pourrait penser qu'il existe trois types de phases rutile dont les comportements magnétiques et électriques seraient différents: le premier domaine correspondrait à une phase rutile métallique, tandis que les autres correspondraient à des phases semiconductrices.

2. $0.10 \leq x \leq 0.20$. Seule la variété R est présente dans tout le domaine de température étudié. La valeur expérimentale de la constante de Curie molaire calculée entre 30 et 80 K est sensiblement égale à $C_M = 2.24x$ (Fig. 7); elle est bien inférieure à $C_M \approx xC_M(\text{Cr}^{3+}) + (1-x)C_M(\text{V}^{4+})$, valeur attendue pour une phase dans laquelle toutes les paires V-V seraient rompues. Deux hypothèses semblables à celles proposées pour la variété rutile riche en fluor du système $\text{VO}_{2-x}\text{F}_x$ ($0.27 \leq x \leq 0.55$) peuvent être avancées (13).

(a) La formation au sein de la phase rutile de paires V-V désorientées indécélables par l'analyse radiocristallographique qui ne détecterait de symétrie rutile que globalement. Une étude récente de Comes et al. portant sur la phase $\text{Nb}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.10$) a révélé, par diffusion des rayons X, l'existence d'un tel phénomène à basse température (20). Si une telle hypothèse était retenue, nos résultats pourraient être interprétés de la même manière que pour $0 \leq x \leq 0.09$.

(b) L'existence de couplages antiferro-

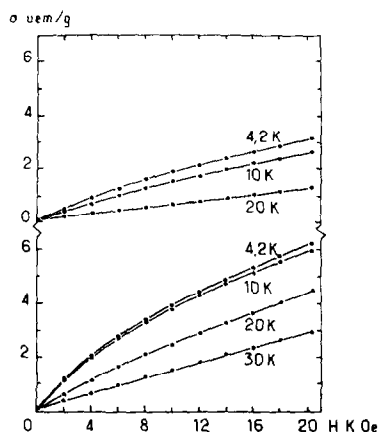


FIG. 10. Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique de $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($x = 0.05$ (top), $x = 0.20$ (bottom) à basse température.

magnétiques entre atomes de vanadium voisins pourrait également expliquer le comportement magnétique de basse température. Il faudrait donc envisager l'hypothèse d'une extension des clusters précédemment mentionnés pour $0 \leq x \leq 0.09$ à de véritables grains fins antiferromagnétiques. Cette hypothèse serait d'ailleurs en accord avec la présence d'anomalies dans le comportement magnétique à très basse température ($4.2 \text{ K} \leq T \leq 20 \text{ K}$) analogues à celles généralement observées pour les matériaux présentant une structure magnétique de grains fins (21-23) (Fig. 10). La température de Néel pourrait alors correspondre à l'accident de susceptibilité magnétique observé à $T = 370 \text{ K}$ pour $x = 0.10$, elle serait supérieure à 600 K pour $x = 0.20$.

Références

1. A. MAGNELI ET G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **9**, 1378 (1955).
2. G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.* **10**, 623 (1956).
3. J. M. LONGO ET P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **24**, 420 (1970).
4. S. WESTMAN, *Acta Chem. Scand.* **15**, 217 (1961).
5. S. MINOMURA ET H. NAGASAKI, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 131 (1964).
6. J. GALY, A. CASALOT, J. DARRIET, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. France.* **1**, 227 (1967).

7. G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 119 (1971).
8. M. MAREZIO, D. B. MCWHAN, J. P. REMEIKA, ET P. D. DERNIER, *Phys. Rev.* **B5**, 2541 (1972).
9. J. B. GOODENOUGH ET H. Y-P. HONG, *Phys. Rev.* **B8**, 1323 (1973).
10. G. VILLENEUVE, M. DRILLON, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* (1973), en cours de parution.
11. B. L. CHAMBERLAND, *Mater. Res. Bull.* **6**, 425 (1971).
12. M. BAYARD, T. G. REYNOLDS, M. VLASSE, H. L. MCKINZIE, R. J. ARNOTT, ET A. WOLD, *J. Solid State Chem.* **3**, 484 (1971).
13. M. BAYARD, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, ET A. WOLD, *J. Solid State Chem.* (1975), en cours de parution.
14. J. GRANNEC, Thèse de doctorat ès-sciences, Bordeaux, France (1970).
15. A. CASALOT, Thèse de doctorat ès-sciences, Bordeaux, France (1968).
16. P. B. FABRITCHNYI, M. BAYARD, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* (1973), en cours de parution.
17. C. N. BERGLUND ET H. J. GUGGENHEIM, *Phys. Rev.* **185**, 1022 (1969).
18. N. F. MOTT, Cavendish Laboratory (1973), en cours de parution.
19. W. F. BRINKMAN ET T. M. RICE, *Phys. Rev.* **B2**, 4302 (1970).
20. R. COMES, P. FELIX, M. LAMBERT, ET G. VILLENEUVE, *Acta Cryst.* en cours de parution.
21. P. MOLLARD, M. FIGLARZ, ET F. VINCENT, *C. R. Acad. Sci., Paris* **269**, 448 (1969).
22. J. T. RICHARDSON ET W. O. MULLINGAN, *Phys. Rev.* **102**, 1289 (1956).
23. J. COHEN, R. PAUTHENET, ET K. G. SRIVASTAVA, *J. Phys. Radium* **23**, 471 (1962).