

Transition métal—isolant dans $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 < x \leq 0,10$) étude des propriétés structurales, magnétiques, et électriques

A. AKROUNE* ET A. CASALOT

*Laboratoire de Chimie des Matériaux, Université de Provence, 3, Place
Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex, France*

Received May 28, 1986

$V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ samples ($0 < x \leq 0,10$) have been prepared by solid state reaction in sealed platinum tubes. The metal \rightleftharpoons insulator transition occurs at a quickly decreasing temperatures as MnF_2 increases. The crystallographic, magnetic, transport properties, and DTA have been determined and discussed. © 1987 Academic Press, Inc.

En 1959, Morin (1) signalait que le dioxyde de vanadium VO_2 comporte une transition isolant-métal du premier ordre, à $T_t = 340$ K, qui s'accompagne d'un changement de structure cristalline.

Westman (2) et Minomura et Nagasaki (3) ont montré que, pour $T > T_t$, caractérisant le domaine de la phase métallique, VO_2 est quadratique de type rutile (P_4/mnm). Magnéli et Andersson (4, 5) puis Longo et Kierkegaard (6) ont attribué à VO_2 pour $T < T_t$, une symétrie monoclinique (P_2/c) correspondant à la phase isolante de l'oxyde. Le passage de l'une à l'autre a en particulier été décrit par Longo et Kierkegaard (6).

L'oxyde VO_2 constitue un matériau "modèle" dans la mesure où le passage de l'état isolant à l'état métallique s'accompagne d'une modification structurale augmentant la symétrie du réseau cristallin:

monoclinique \rightleftharpoons quadratique
isolant métal

L'origine de la transition isolant-métal dans VO_{2x} a fait l'objet de nombreuses controverses (7, 8).

A partir de ces résultats les études se sont orientées vers l'influence des impuretés métalliques sur les propriétés de VO_2 .

Ainsi MacChesney et Guggenheim (9) ont étudié les propriétés électriques de monocristaux de VO_2 dopés par Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, et Nb. Ils ont mis en évidence des variations de la température de transition T_t , T_t augmentant ou diminuant selon la nature de l'impureté.

G. Villeneuve et coll. ont observé le même phénomène lors de l'étude des systèmes $Cr_xV_{1-x}O_2$ (10) et $Nb_xV_{1-x}O_2$ (11).

Bayard et coll. ont eux aussi confirmé ces résultats lors de l'étude des systèmes $Cr_xV_{1-x}O_{2-x}F_x$ (12) et $VO_{2-x}F_x$ (13) stabilisant en outre l'état d'oxydation +IV du vanadium dans les phases $Cr_xV_{1-x}O_{2-x}F_x$ et les états +III et +IV dans $VO_{2-x}F_x$.

* Adresse permanente: Institute de Chimie, Université Scientifique et Technique H. Boumediene, B.P. N° 9, Dar-El-Beida—Alger, Algérie.

Tout récemment, nous avons entrepris l'étude des systèmes $V_{1-x}Mg_xO_{2-2x}F_{2x}$ et $V_{1-x}Ni_xO_{2-2x}F_{2x}$ (14) dans lesquels est stabilisé le degré +IV du vanadium. La substitution de l'ion Mg^{2+} diamagnétique au vanadium a mis en évidence le rôle essentiel de la substitution O-F dans VO_2 ; alors que celle de $Ni^{2+}(d^8)$ a montré le rôle joué par les électrons $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} sur la transition isolant-métal.

I—Etudes et résultats expérimentaux

I.1. Préparation chimique des matériaux

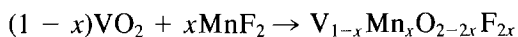
I.1.1. Produits de départ.

VO_2 . Le dioxyde vanadium est obtenu par interaction de quantités équimolaires de sesquioxyde de vanadium V_2O_3 et d'anhydride vanadique V_2O_5 . Cette réaction a lieu en tube de quartz scellé sous vide durant 24 h. à 600°C.

V_2O_3 . Le sesquioxyde de vanadium est obtenu préalablement par réduction de V_2O_5 (produit Merck 99,9% utilisé après séchage à l'air pendant 24 h.) sous courant d'hydrogène d'abord à 600°C durant 24 h., puis à 900°C pendant 24 h.

MnF_2 . Le fluorure de manganèse est un produit commercial Merck (optipur).

I.1.2. Préparation des échantillons. Les phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ont été obtenues par réaction à l'état solide à partir de VO_2 et de MnF_2 suivant le processus réactionnel:



Après mélange en proportions requises, les produits de départ sont intimement broyés, puis introduits dans un tube de platine, scellé sous argon sec, après dégazage à 150°C sous vide dynamique.

Durant les traitements thermiques, la température est élevée graduellement jusqu'à 900°C, température à laquelle est maintenu l'échantillon pendant plusieurs jours. Ces traitements sont souvent suivis

de broyages et de recuits successifs destinés à assurer l'homogénéité de l'oxyfluorure préparé.

I.2. Étude radiocristallographique

Les diagrammes de contrôle des oxyfluorures obtenus ($0 < x \leq 0,10$) ont été effectués à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Les spectres de diffraction, corrigés par l'emploi de silicium comme étalon interne, ont permis la détermination des paramètres cristallins par affinement selon une méthode des "moindres carrés."

L'analyse radiocristallographique effectuée à la température ambiante (300 K) confirme la formation d'une phase $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ de structure monoclinique (P_{2_1}/c) pour $0 < x \leq 0,02$ et d'une autre phase de symétrie quadratique de type rutilite (P_{4_2}/mm) pour $0,03 \leq x \leq 0,10$.

L'évolution des paramètres cristallins des composés correspondant à $0 \leq x \leq 0,02$ pour lesquels la température de transition T_i est supérieure à la température ambiante, est représentée à la Fig. 1a; la valeur $x = 0$, correspondant à l'oxyde VO_2 lui-même, est celle donnée par Marezio et coll. (15). L'évolution des paramètres relatifs aux phases correspondant à $0,03 \leq x \leq 0,10$ est indiquée à la Fig. 1b.

I.3. Étude des propriétés magnétiques

La susceptibilité magnétique molaire χ_M a été déterminée entre 77 et 400 K à l'aide d'une balance magnétique de Faraday.

La Fig. 2 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire des oxyfluorures $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$) avec la température.

Le dioxyde de vanadium non substitué présente à 340 K une large discontinuité correspondant à la transition isolant-métal annoncée dans les travaux antérieurs (7-13).

Dans les phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 <$

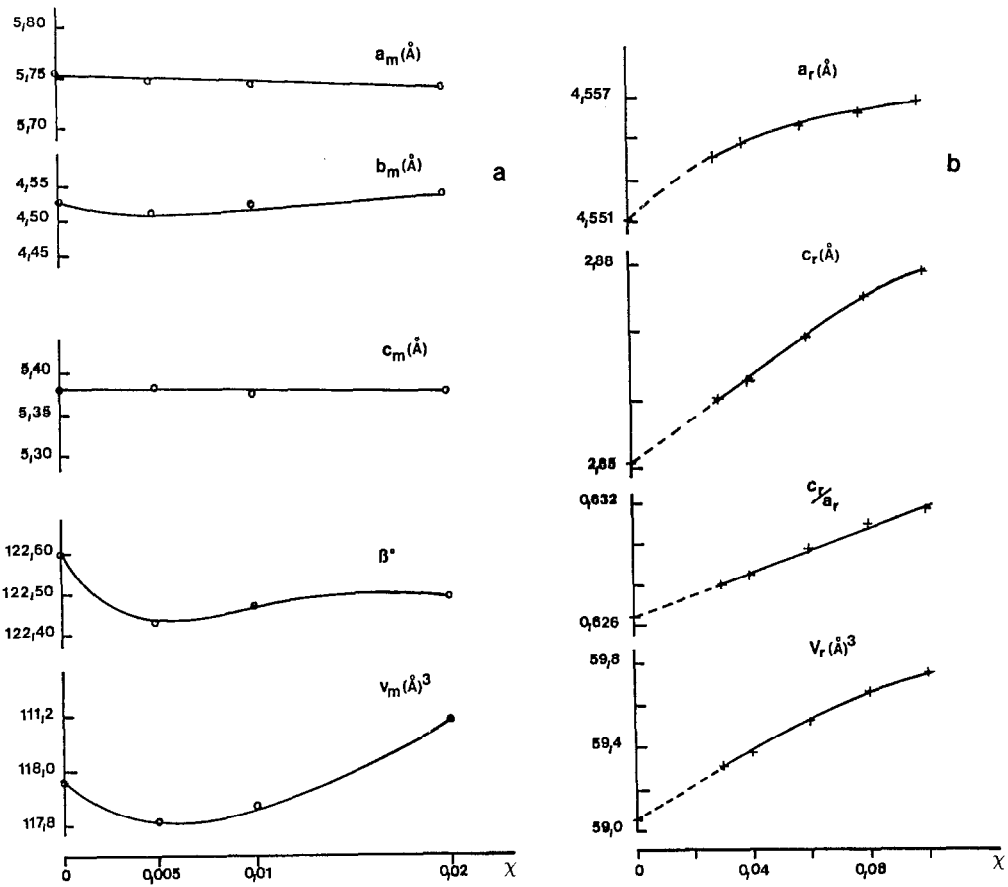


FIG. 1. (a) Evolution des paramètres cristallins des phases monocliniques $0 \leq x \leq 0,02$. (b) Evolution des paramètres cristallins des phases rutiles $0,03 \leq x \leq 0,10$.

$x \leq 0,10$), l'amplitude de cette discontinuité et la température T_i à laquelle elle se produit diminuent quand le taux de substitution en MnF_2 augmente. Ces résultats montrent, par ailleurs, que la susceptibilité magnétique molaire χ_M augmente alors que la température de transition T_i diminue de 340 K à 240 K quand x croît.

Des résultats semblables ont été récemment mis en évidence lors de l'étude des phases $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$) avec $M = Mg, Ni$: T_i décroît de 340 à 250 K quand x augmente et disparaît brutalement pour $x > 0,06$ (14).

A partir de ces résultats nous avons dé-

terminé la contribution du substituant à la susceptibilité magnétique:

$$\Delta\chi_M = \chi_M - \chi_O \quad (1)$$

où χ_M représente la susceptibilité magnétique molaire de l'échantillon et $\chi_O = 65 \cdot 10^{-6}$ uem/mole la susceptibilité de VO_2 pur. Les courbes $\Delta\chi_M^{-1} = f(T)$ relatives aux divers taux de substitution sont représentés à la Fig. 3.

$\Delta\chi_M^{-1}$ correspond donc ici à la contribution magnétique des ions Mn^{2+} . A basse température χ_M suit une loi de Curie-Weiss de sorte que l'on peut écrire:

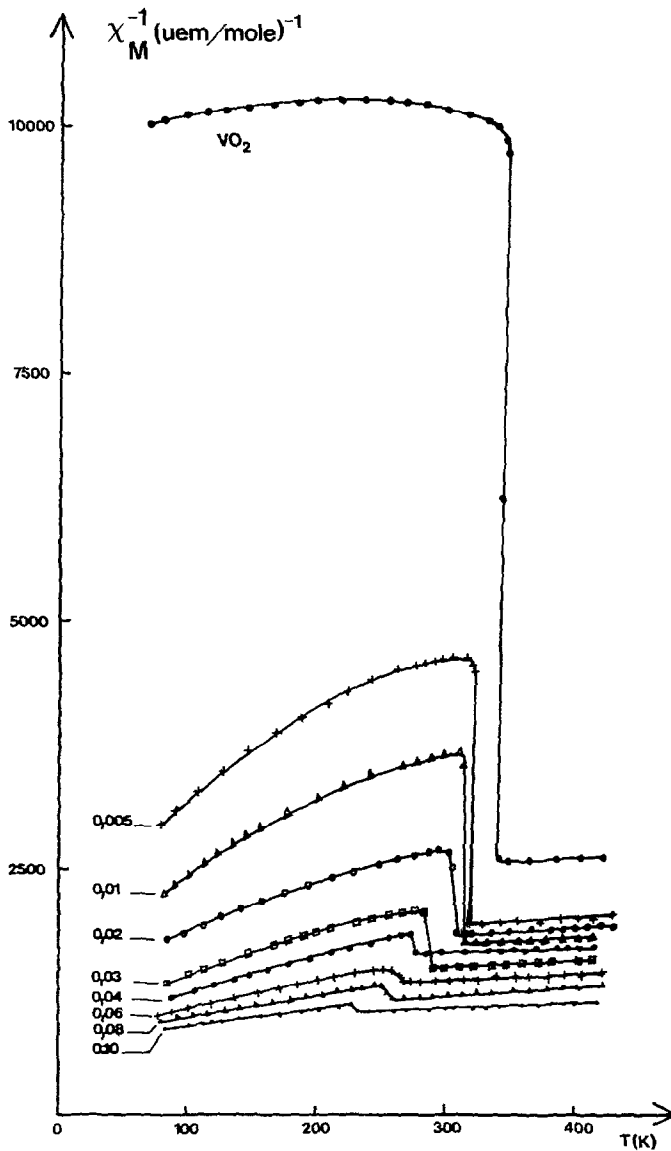


FIG. 2. Susceptibilité magnétique réciproque en fonction de la température des phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$).

$$\Delta\chi_M = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

La linéarité suivie par $\Delta\chi_M^{-1}$ entre 80 et 200 K correspond à une constante de Curie molaire C_M qui varie proportionnellement avec x , C_M expérimentale étant calculée à partir des pentes des droites $\Delta\chi_M^{-1} = f(T)$.

1.4. Étude des propriétés électriques

La conductivité électrique σ a été mesurée entre 77 et 400 K par une méthode des 4 pointes en ligne.

Ces mesures ont été effectuées sur des produits finement broyés, puis compactés sous une pression de 4 kbars sous forme de

disques de 8 mm et de 1 mm d'épaisseur, qui sont ensuite frittés pendant 12 h. à 1000°C.

Les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ relatives aux phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($x \leq 0,10$) de la Fig. 4, ont été obtenues par accroissement de la température à partir de la température d'ébullition de l'azote.

Les courbes de la Fig. 5 ont été réalisées en revanche par abaissement progressif de la température, depuis la température ambiante. Cette méthode, qui conduit à une plus nette mise en évidence de la température de transition, est malheureusement très difficile à mettre en oeuvre expérimentalement, les échantillons se cassant presque systématiquement lors du passage à la transition.

La différence de comportement à la montée et à la descente provient d'une double perturbation:

—résistance aux joints de grains et
—résistance propre du matériau.

Ces deux résistances varient dans le même sens à la descente (elles augmentent) rendant brutale la transition de phase, alors qu'elles ont tendance à se compenser à la montée.

Au Tableau I nous avons reporté les énergies d'activation E_a basse température (BT) (pentes des parties linéaires des courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ correspondant au comportement semi-conducteur de nos échantillons. Elle est nettement plus forte lorsque l'évolution thermique est décroissante ($x = 0,005$ et $x = 0,04$).

Toutes les compositions comportent une transition à une température T_i qui décroît quand x augmente. Ce phénomène s'accompagne également d'une diminution de l'amplitude de la transition comme il a été

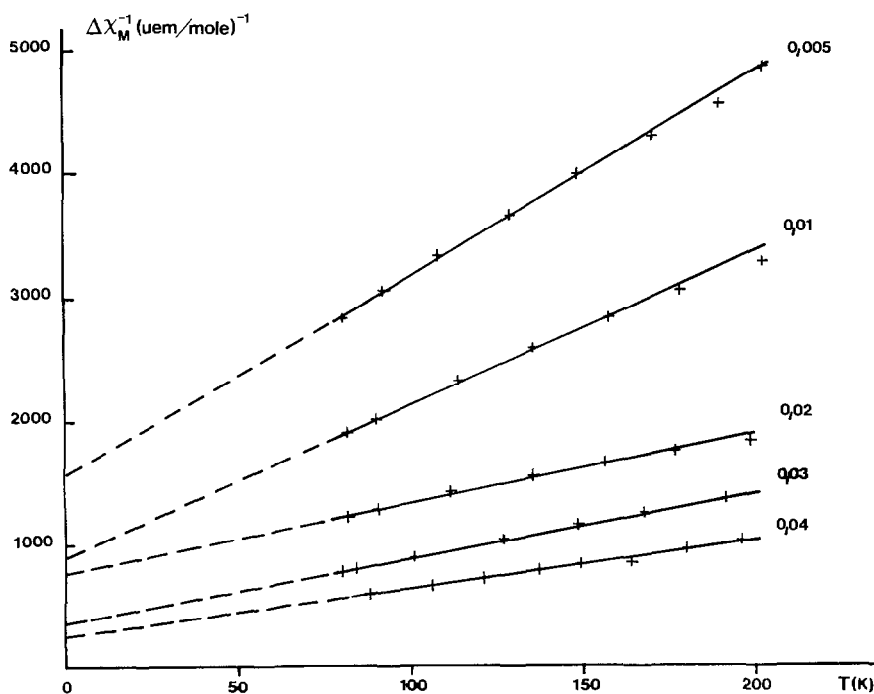


FIG. 3. Variation en fonction de la température de l'inverse de l'écart de susceptibilité ΔX_M , défini par l'équation (1), pour les phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0,005 \leq x \leq 0,04$) dans le domaine de basse température $T < T_i$.

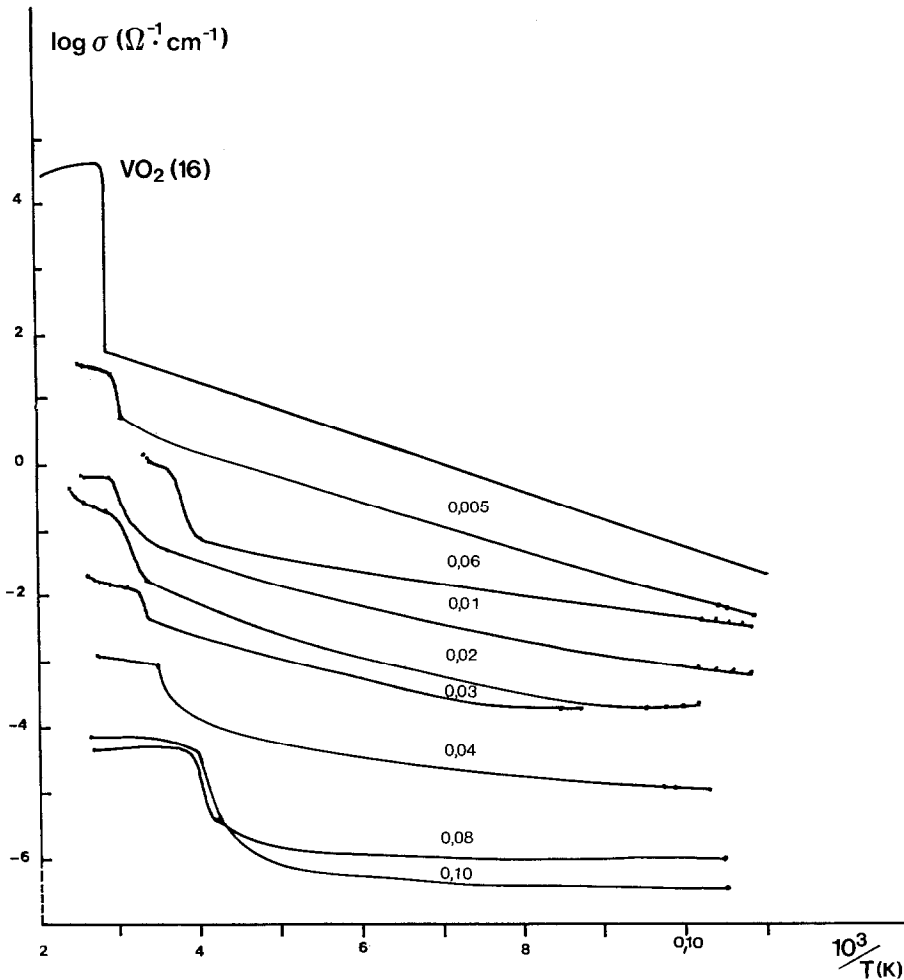


FIG. 4. Variation logarithmique de la conductivité électrique des phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$) avec l'inverse de la température absolue.

déjà signalé au cours des travaux antérieurs (9-14).

A basse température pour $T < T_i$ les courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ traduisent un comportement isolant.

A haute température pour $T > T_i$ l'allure des courbes $\log \sigma = f(10^3/T)$ est identique à celui de la phase métallique de VO_2 , ce qui montre que la transition observée est du type isolant-métal.

1.5. Étude du pouvoir thermoélectrique

La mesure du coefficient de Seebeck α_S a été effectuée entre 70 et 300 K à l'aide d'un dispositif décrit par ailleurs (16).

Les échantillons utilisés sont des plaquettes frittées dans les mêmes conditions que pour les mesures de conductivité.

L'étude a été limitée à quatre compositions ($x = 0,01$; $x = 0,03$; $x = 0,06$; et $x =$

TABLEAU I
ENERGIE D'ACTIVATION BT DES PHASES $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$

x	E (eV)
0,005	0,128 0,228 ^a
0,01	0,111
0,02	0,109
0,03	0,107
0,04	0,106 0,182 ^a
0,06	0,085
0,08	0,057
0,10	0,056

^a Energie d'activation calculée en descente en température.

0,10). Les résultats obtenus sont comparés à la Fig. 6 à celui obtenu sur l'oxyde VO_2 lui-même (II).

La transition isolant-métal est encore ici fortement marquée, son amplitude diminuant fortement quand x augmente.

1.6. Étude de la transition par ATD

Afin de compléter les informations relatives aux températures de transition obtenues par les mesures magnétiques et électriques, nous avons étudié par ATD l'évolution de cette température dans les phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$).

Pour VO_2 pur, nous observons à 340 K un pic réversible de caractère endothermique lors de la montée en température, pour les oxyfluorures, les pics d'ATD obtenus par élévation graduelle de la température (vi-

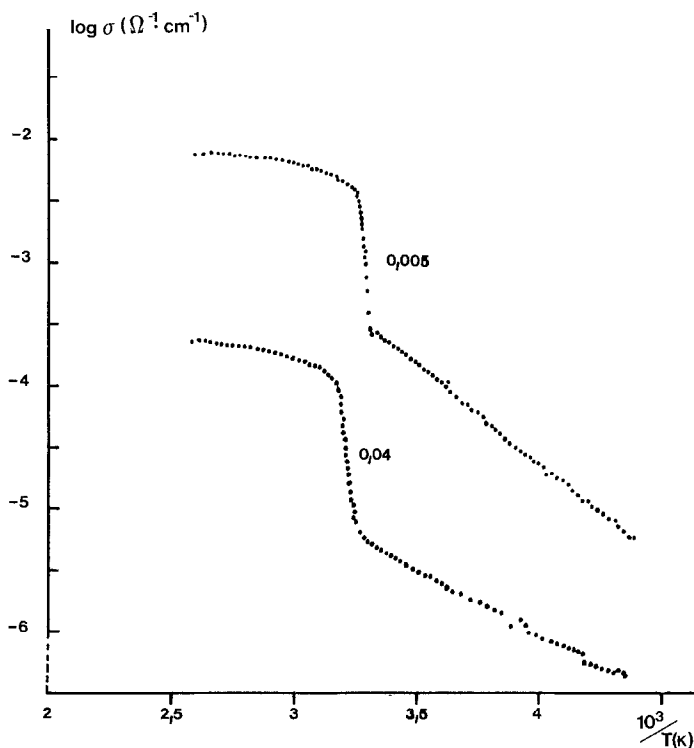


FIG. 5. Variation logarithmique de la conductivité électrique (descente de température) phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($x = 0,005$ et $x = 0,04$) avec l'inverse de la température absolue.

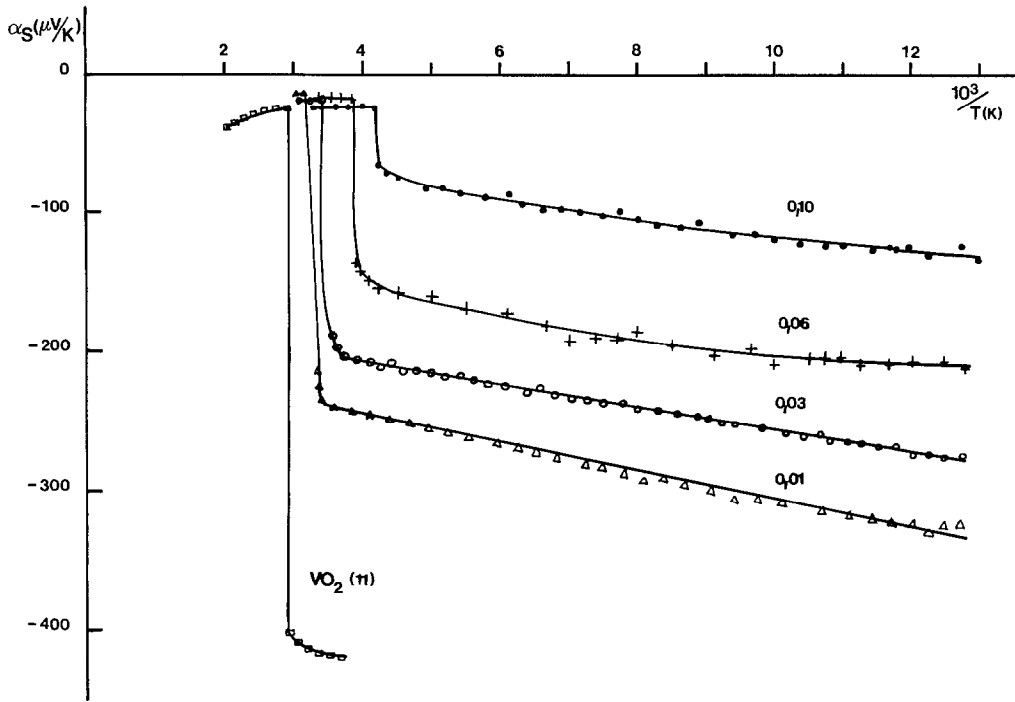


FIG. 6. Variation du pouvoir thermoélectrique des phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($x = 0,01; 0,03; 0,06; 0,10$) avec l'inverse de la température absolue.

tesse de chauffe $60^\circ\text{C}/\text{h.}$) révèlent pour chaque composé un pic endothermique à des températures décroissant lorsque le taux de substitution en fluorure augmente.

L'aire des pics de la transition diminue lorsque x augmente, ce qui traduit une diminution de l'enthalpie mise en jeu au cours de la transition isolant-métal. L'évolution de cette enthalpie de transformation est représentée à la Fig. 7.

Au Tableau II, les températures de transition déterminées par ATD sont comparées à celles obtenues par les mesures magnétiques, électriques, et thermoélectriques; elles sont en général en bon accord.

Les températures de transition obtenues par ATD semblent être les plus précises ($\pm 2^\circ\text{C}$), car elles sont déterminées lors d'une montée et d'une descente continues en température. En revanche, les résultats des mesures de susceptibilité magnétique

sont obtenues à des températures d'équilibre résultant d'une hystérésis thermique plus ou moins dilatée selon les phases tandis que ceux relatifs aux mesures électri-

TABLEAU II
TEMPÉRATURE DE TRANSITION T_i DES PHASES
 $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$

x	T_i (K) par mesure de χ_M	T_i (K) par mesure électrique	T_i (K) par ATD	T_i (K) par α_S
0,00	340	340	340	—
0,005	324	332	325	—
0,01	313	316	311	312
0,02	304	299	302	—
0,03	292	294	298	295
0,04	280	286	282	—
0,06	263	261	267	260
0,08	253	250	254	—
0,10	240	244	243	238

ques sont effectués sur des échantillons dont les conditions de compactage et de frittage et l'état des joints de grains varient d'un échantillon à l'autre, ce qui rend moins fiable cette dernière technique pour une détermination exacte de T_i .

Le diagramme de phases obtenu à partir de l'analyse radiocristallographique, complété par les résultats des mesures de susceptibilité magnétique et de conductivité électrique et d'ATD, est représenté à la Fig. 8.

II. Interprétations des résultats obtenus

II.1. Rayons x et diagramme de phases

L'analyse radiocristallographique effectuée à 300 K montre la formation d'une phase de symétrie monoclinique de groupe d'espace P_2/c , connue sous le nom de M_1 (10-13) pour $x \leq 0,02$. Ce résultat a été

confirmé par les mesures magnétiques, électriques, thermoélectriques, et d'ATD qui ont révélé que, pour ces compositions, la température de transition T_i reste supérieure à 300 K. Les paramètres de la maille cristalline b_m et c_m augmentent très légèrement alors qu'en revanche le paramètre a_m diminue, lorsque x augmente. Cette évolution, sensiblement linéaire, conduit par extrapolation à $x = 0$ aux paramètres de VO_2 monoclinique. Il n'en va pas de même, en revanche, pour l'angle β et par suite du volume V_m de la maille qui passent par un minimum pour $x = 0,005$, indiquant une discontinuité à $x = 0$, de l'évolution de ces paramètres au sein de la solution solide $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$.

Pour $0,03 \leq x \leq 0,10$, l'analyse radiocristallographique confirme l'existence d'une phase rutile unique, pour laquelle les paramètres cristallins a_r , c_r et le volume de maille V_r augmentent avec le taux de substi-

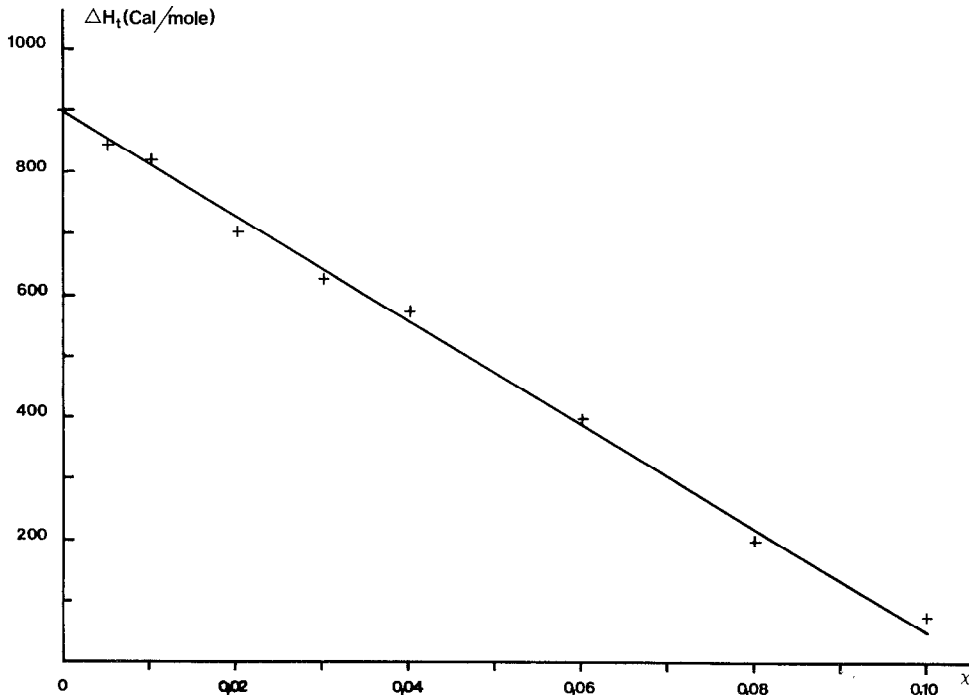


FIG. 7. Variation de l'enthalpie de transition avec la composition pour les phases $V_{1-x}Mn_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$).

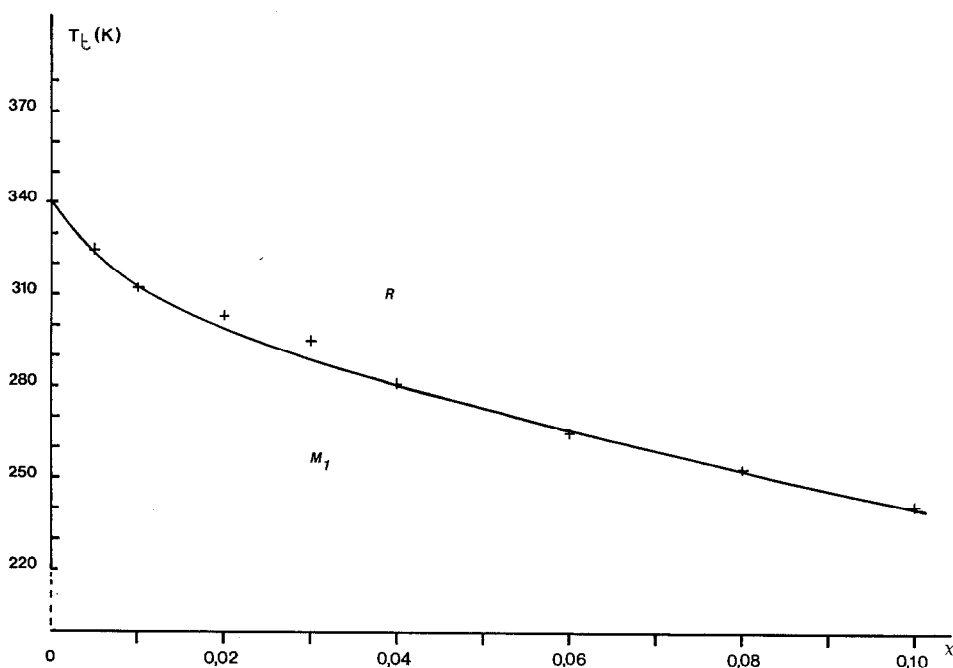


FIG. 8. Variation de la température de transition T_t avec la composition pour les phases $V_{1-x}Mn_x O_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$). Diagramme de phase.

tution x . Cet accroissement des paramètres cristallins ne saurait surprendre compte tenu de l'évolution des rayons ioniques des diverses espèces. La diminution du rayon ionique de l'anion:

$$\begin{aligned} \Delta R_A &= R_{F^-} - R_{O^{2-}} \\ &= 1,36 - 1,40 = -0,04 \text{ \AA} \end{aligned}$$

engendrée par la substitution de O^{2-} par F^- , est largement compensée par la taille du cation Mn^{2+} introduit simultanément avec le fluor dans la matrice de VO_2 , en lieu et place du vanadium:

$$\begin{aligned} \Delta R_C &= R_{Mn^{2+}} - R_{V^{4+}} \\ &= 0,80 - 0,60 = +0,20 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

De plus, pour une liaison du type cation-anion-cation, il est logique que a_r augmente avec x et ce pour deux raisons:

—d'une part, augmentation apparente de la somme $\Delta \Sigma R_i$ des rayons ioniques

$$\Delta \Sigma R_i = \Delta R_C + \Delta R_A = +0,16 \text{ \AA}$$

—d'autre part, diminution de la force des liaisons covalentes: en effet dans la structure rutile ce paramètre dépend de la liaison cation-anion dont la covalence diminue lors du remplacement de l'oxygène par le fluor qui est plus électronégatif: les liaisons covalentes π_{V-F} sont moins fortes que les liaisons π_{V-O} .

La substitution du vanadium par Mn^{2+} entraîne également la rupture des paires $V-V$, et comme la distance R_{V-V} est égale au paramètre c dans VO_2 rutile, il est donc normal d'observer que c_r augmente avec x : la liaison $V-V$ étant rompue, la répulsion devient donc plus importante entre cations voisins le long de l'axe c .

Le diagramme de phases des oxyfluorures $V_{1-x}Mn_x O_{2-2x}F_{2x}$ ($0 \leq x \leq 0,10$) tracé à l'aide de mesures de susceptibilité magnétique, de conductivité électrique,

de pouvoir thermoélectrique, et d'ATD s'avère donc conforme aux résultats de l'analyse radiocristallographique effectuée à 300 K.

Le diagramme de phases laisse apparaître deux domaines différents l'un correspondant à la variété monoclinique de basse température $T < T_i$ et l'autre correspondant à la variété rutil de haute température $T > T_i$.

Ce diagramme montre que T_i décroît quand x augmente. La décroissance est pratiquement linéaire pour $x > 0,02$ ($dT_i/dx = -7,8$ K/at.% Mn). Des résultats identiques ont été obtenus au cours de l'étude du système $VO_{2-x}F_x$ ($dT_i/dx = -13$ K/at.% F) (13) et du système $V_{1-x}Ni_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($dT_i/dx = -8$ K/at.% Ni) (14).

La substitution couplée du vanadium par le manganèse et de l'oxygène par le fluor engendre pour la transition $M_1 \rightleftharpoons R$ la rupture de quelques paires V-V de la phase M_1 par substitution du vanadium par le manganèse déstabilisant la phase monoclinique M_1 qui se forme alors à plus basse température.

Les liaisons covalentes π_{V-F} , plus faibles que les liaisons π_{V-O} en raison du caractère fortement électronégatif du fluor, contribuent également à la déstabilisation de la phase monoclinique comme l'ont laissé prévoir les études des systèmes $VO_{2-x}F_x$ (13) et $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$; $M = Mg, Ni$ (14).

II.2. Propriétés physiques

L'abaissement de la température de transition T_i lorsque x croît peut s'expliquer par des considérations cristallographiques. La structure monoclinique de VO_2 est en effet stabilisée par la formation de liaisons $d-d$ entre atomes de vanadium (17), or la substitution du vanadium par Mn^{2+} va rompre progressivement ces liaisons et déstabiliser cette phase monoclinique qui n'existera qu'à plus basse température, d'où un abaissement de la température de transition quand x augmente.

L'évolution de cette température de transition avec le taux de substitution en MnF_2 peut s'expliquer par ailleurs à partir du modèle de bandes proposé par Goodenough (18).

En effet, la substitution des atomes d'oxygène par les atomes de fluor a pour effet d'abaisser la bande π^* en raison de la forte électronégativité du fluor, la liaison V-F étant plus ionique que la liaison V-O. Le rapprochement de la bande π^* de la bande $d_{||}$ entraîne la chute de la température de transition T_i quand le taux en fluorure augmente.

II.2.1. Domaine $T < T_i$. Dans VO_2 les liaisons homopolaires V-V sont formées par deux électrons à spins appariés et la susceptibilité magnétique indépendante de la température résulte des contributions opposées du diamagnétisme des ions et du paramagnétisme constant de Van Vleck.

La substitution progressive du vanadium par le manganèse qui va rompre un certain nombre de paires $V^{4+}-V^{4+}$, se traduit par un paramagnétisme dépendant de la température dû à l'apparition de moments localisés.

L'introduction du manganèse peut produire en outre des couplages $V^{4+}-Mn^{2+}$ et des couplages par super-échange $Mn-O^{2-}$ (ou F^-)-Mn qui sont susceptibles d'entraîner la formation de clusters antiferromagnétiques dans le réseau.

L'introduction de Mn^{2+} dans le réseau aura donc pour conséquence non seulement la rupture d'une paire V-V, mais aussi une perturbation des paires environnantes avec apparition de couplages antiferromagnétiques entre électrons d localisés. Des mesures à très basses températures devraient permettre d'en apprécier l'importance.

La constante de Curie molaire résulterait alors de la somme des contributions de Mn^{2+} et de V^{4+} couplés antiferromagnétiquement.

Aux basses températures ($80 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$) le comportement magnétique est du

type Curie-Weiss (Fig. 2) mais au delà et au fur et à mesure que la température augmente la variation de la susceptibilité magnétique s'écarte progressivement de cette loi, alors que dans VO_2 elle reste constante. Une telle évolution peut résulter d'une destruction progressive des couplages Mn-V ou Mn-O-Mn plus rapide que celle des couplages V-V dans VO_2 pur.

Afin de mettre en évidence la contribution de MnF_2 au comportement magnétique de la solution solide $\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$, nous avons tracé à la Fig. 3 $\Delta\chi_M^{-1} = f(T)$ entre 80 et 200 K pour $0,01 \leq x \leq 0,04$.

A la Fig. 9, nous avons porté la variation avec x de la constante de Curie molaire expérimentale (courbe (3)) obtenue à partir des pentes des droites $\Delta\chi_M^{-1} = f(T)$, ainsi que celle des deux constantes théoriques calculées:

1. dans l'hypothèse où les ions Mn^{2+} sont les seuls à contribuer à l'évolution de la susceptibilité χ_M dans ce domaine de tem-

pérature (courbe (1)). La constante de Curie molaire serait alors:

$$C_M = xC_{\text{Mn}^{2+}} = 4,375x \quad (3)$$

2. dans l'hypothèse où la valeur théorique de C_M dépend à la fois des ions Mn^{2+} et V^{4+} (courbe (2)). Elle s'exprime par la relation

$$\begin{aligned} C_M &= xC_{\text{Mn}^{2+}} + (1-x)C_{\text{V}^{4+}} \\ C_M &= 4,375 + (1-x)0,375 \\ C_M &= 4x + 0,375. \end{aligned} \quad (4)$$

Cette dernière hypothèse traduirait le fait que toutes les paires V-V du réseau seraient rompues, hypothèse improbable dans cet intervalle de température car la phase monoclinique est liée à la présence de paires.

La valeur expérimentale de la constante de Curie molaire se traduit par la relation

$$C_M = 5,42x + 0,03 \text{ (courbe (3)).}$$

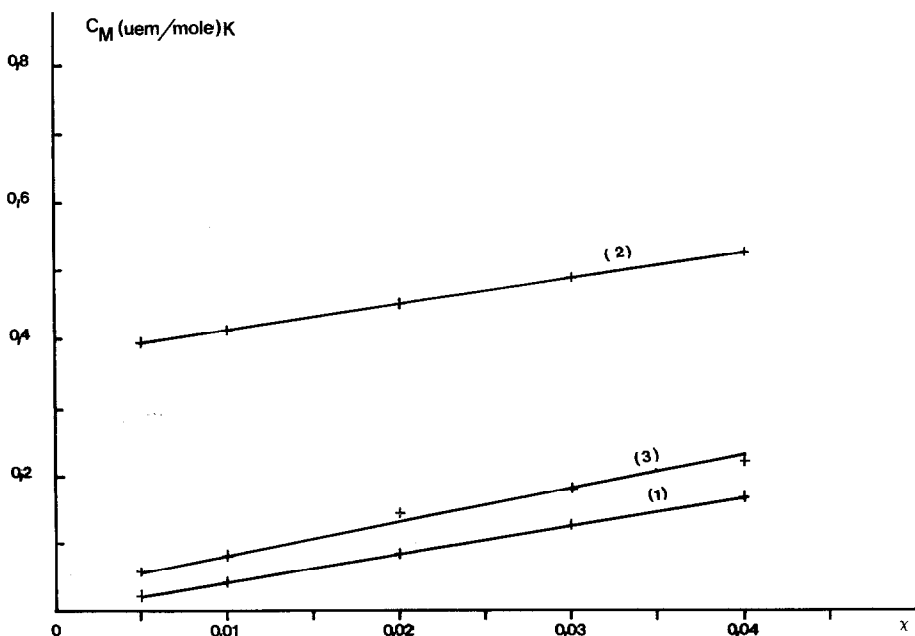
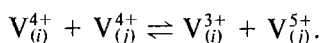


FIG. 9. Valeurs des constantes de Curie molaires observées et théoriques en fonction x des phases $\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ ($0,005 \leq x \leq 0,04$).

Les valeurs expérimentales obtenues sont légèrement supérieures à celles calculées par $C_M = 4,375x$; ce bon résultat exprime vraisemblablement l'hypothèse dans laquelle, en plus de la contribution des ions Mn^{2+} localisés, il y aurait une autre contribution par la formation de "clusters" antiferromagnétique par couplage entre Mn^{2+} et V^{4+} , résultat auquel conduit l'étude magnétique des phases $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($M = Mg, Mn, Ni$) pour de faibles taux de dopage (19).

A basse température $T < T_t$ la conductivité électrique σ des phases $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($0 < x \leq 0,10$) présente le comportement d'un semi-conducteur, le pouvoir thermoélectrique indiquant par son signe négatif que les porteurs de charge sont des électrons.

L'évolution de l'énergie d'activation (Tableau I) avec le taux en fluorure, jointe avec la variation linéaire du pouvoir thermoélectrique à basse température, avec l'inverse de la température, montrent que la conduction est du type hopping thermiquement activé, les électrons sautant d'un atome de vanadium sur un autre atome de vanadium voisin, faisant ainsi apparaître ponctuellement des ions V^{3+} et V^{5+} à durée de vie très courte:



Les énergies d'activation obtenues pour ces phases sont nettement inférieures à celle de VO_2 pur ($E_a \approx 0,40$ eV), ce qui peut s'expliquer par l'existence de niveaux localisés juste en dessous de la bande de conduction.

L'introduction d'ions F^- fortement électronégatifs diminue progressivement la mobilité des électrons d du réseau, ce qui se traduit par une diminution de la conductivité électrique quand x augmente, et un abaissement de la température de transition du type isolant-métal observée dans VO_2 : cette transition est observable pour tout x compris dans le domaine $0 \leq x \leq 0,10$ con-

trairement aux phases $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($M = Mg, Ni$) où cette transition disparaît à partir de $x = 0,06$ (14).

II.2.2. Domaine $T > T_t$. A la transition nous observons un accroissement brutal de la susceptibilité magnétique, l'amplitude de la discontinuité diminuant quand le taux de substitution en fluorure augmente. Cette augmentation de la susceptibilité magnétique correspond à la destruction de toutes les paires V-V dans le réseau cristallin et les phases deviennent rutiles.

Au delà de la transition c'est-à-dire pour $T > T_t$, nous observons une diminution de la susceptibilité quand la température augmente, propriété qui exclut un paramagnétisme de Pauli.

Ce phénomène résulterait comme dans $V_{1-x}M_xO_{2-2x}F_{2x}$ ($M = Mg, Ni$) d'un passage progressif d'un état électronique fortement corrélié à un état de plus grande localisation par rapport à VO_2 (14).

Les propriétés de transport confirment l'hypothèse de la localisation électronique qui se traduit par une diminution de la conductivité électrique.

En effet, au delà de la température de transition les composés présentent un comportement métallique, confirmé par la constance du pouvoir thermoélectrique avec la température pour $T > T_t$, qui s'atténue progressivement, la conductivité de la phase métallique diminuant lorsque x augmente.

Il en résulte, quand x augmente, une localisation électronique dans les bandes π^* et $d_{||}$, liée au caractère fortement électronégatif du fluor par rapport à l'oxygène substitué. De plus, cette substitution par le fluor diminue le caractère covalent de la liaison cation-anion et accentue donc le rapprochement de la bande π^* de la bande $d_{||}$ entraînant ainsi la chute de T_t quand x augmente.

D'autre part, en utilisant le même raisonnement que Goodenough pour VO_2 substitué (18), nous dirons que l'atténuation progressive du caractère métallique de

la variété rutile résulte également de la perturbation apportée par les atomes de manganèse qui entraînent la rupture des séquences V-V-V en s'intercalant entre deux atomes de vanadium ce qui implique un rétrécissement de la bande de conduction π^* , responsable du caractère de moins en moins conducteur des phases quand x augmente.

Goodenough a par ailleurs montré que la distance $R_{V-V} = c_r = 2,87 \text{ \AA}$ observée pour VO_2 rutile est suffisamment faible devant la distance critique $R_c \approx 2,94 \text{ \AA}$ pour qu'il y ait formation d'une bande d_{\parallel} par recouvrement direct des orbitales t_{2g} des cations et assez proche de R_c pour envisager de fortes corrélations électroniques et des interactions électrons-réseau.

Cependant dans les phases $\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$, quand x augmente la distance $c_r = R_{V-V}$ augmente (Fig. 1b) et tend progressivement vers R_c car la valeur de R_c diminue elle même quand le taux en F⁻ augmente. La largeur de la bande d_{\parallel} devrait décroître lorsque x augmente, renforçant ainsi les corrélations électroniques et les interactions électrons-réseau par rapport à VO_2 pur.

Ce type d'évolution est matérialisée par la transition isolant-métal observée pour les phases $\text{V}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ $0 < x \leq 0,10$. L'introduction progressive de MnF_2 dans la matrice de VO_2 a pour conséquence:

—l'apparition d'un potentiel perturbateur désordonné sur les sites cationiques et anioniques et

—l'augmentation des paramètres cristallins a_r et c_r donc des distances interatomiques qui tendent à retrécir les bandes d_{\parallel} et π^* , et à augmenter la densité d'états.

Ces deux conséquences vont donc en-

traîner comme dans les phases $\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-2x}\text{F}_{2x}$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}$) (14), une localisation d'Anderson dans les bandes d_{\parallel} et π^* (20).

Références

1. F. J. MORIN, *Phys. Rev. Lett.* **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. MAGNÉLI 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. D. ADLER, J. FEINLEIB, H. BROOKS, ET W. PAUL, *Phys. Rev.* **155**, 851 (1967).
8. J. P. POUGET, H. LAUNOIS, T. M. RICE, P. D. DERNIER, A. GOSSARD, G. VILLENEUVE, ET P. HAGENMULLER, *Phys. Rev. B* **10**, 1801 (1974).
9. J. B. MAC CHESNEY ET H. J. GUGGENHEIM, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 225 (1969).
10. G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 119 (1971).
11. G. VILLENEUVE, A. BORDET, A. CASALOT, J. P. POUGET, H. LAUNOIS, ET P. LEDERER, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 1953 (1972).
12. M. BAYARD, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **12**, 31 (1975).
13. M. BAYARD, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, ET A. WOLD, *J. Solid State Chem.* **12**, 41 (1975).
14. A. AKROUNE, J. CLAVERIE, A. TAZAÏRTI, G. VILLENEUVE, ET A. CASALOT, *Phys. Status Solidi A* **89**, 271 (1985).
15. M. MAREZIO, P. D. DERNIER, D. B. MC WHAN, ET J. P. REMEIKI, *Mater. Res. Bull.* **5**, 1015 (1970).
16. P. DORDOR, E. MARQUESTAULT, ET G. VILLENEUVE, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 1607 (1980).
17. J. B. GOODENOUGH, *J. Appl. Phys.* **37**, 1415 (1966).
18. J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* **3**, 490 (1971).
19. A. CASALOT, G. VILLENEUVE, ET A. AKROUNE, *Solid. State Commun.*, en cours de parution.
20. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).