



HAL
open science

Etude structurale de BaVS₃: un conducteur quasi-1D à électrons fortement corrélés

Sébastien Fagot

► **To cite this version:**

Sébastien Fagot. Etude structurale de BaVS₃: un conducteur quasi-1D à électrons fortement corrélés. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2005. Français. NNT: . tel-00011693

HAL Id: tel-00011693

<https://theses.hal.science/tel-00011693>

Submitted on 27 Feb 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE PARIS 7 - DENIS DIDEROT

DOCTORAT
Sciences des Matériaux

Sébastien Fagot

Étude structurale de BaVS_3 : un conducteur
quasi-1D à électrons fortement corrélés

Thèse dirigée par Jean-Paul Pouget et codirigée par Pascale Foury

Soutenue le 20 décembre 2005

JURY

L.	Forró	Rapporteur
P.	Foury	Invitée
A.	Georges	
J.-L.	Hodeau	Rapporteur
C.	Lacroix	Présidente
J.-P.	Pouget	
C.	Ricolleau	

Remerciements

Voilà la traditionnelle page de remerciements qui commence toute thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Pascale Foury qui m'a brillamment encadré pendant ces 3 années de thèse ainsi que pendant mon stage de DEA. Je remercie aussi Jean-Paul Pouget, mon directeur de thèse officiel, qui a pris le temps de suivre mon travail et de donner des idées en plus de sa fonction de directeur du laboratoire.

Je remercie Sylvain Ravy, notre plus proche collaborateur au sein du groupe rayons X. J'ai beaucoup appris grâce à lui.

Je remercie Émilio Lorenzo et Yves Joly qui m'ont accueilli chaleureusement à Grenoble pour m'apprendre le fonctionnement du programme FDMNES et les subtilités de la diffraction anormale.

Je remercie Michel Anne qui m'a initié à la diffraction de poudre et à l'utilisation du logiciel Fullprof. Ceci nous a permis d'affiner la structure basse température de BaVS_3 .

Je remercie Pierre Fertey pour m'avoir accueilli à Nancy et appris à utiliser les différents logiciels pour l'affinement de structure sur monocristal.

Je remercie Mark Kartsovnik qui m'a accueilli à Munich pendant 2 semaines pour des mesures de magnétorésistance angulaire (AMRO) sur des composés organiques qui ne sont pas présentées dans cette thèse.

Je remercie Pascale Auban et Claude Pasquier pour les mesures de transport.

Je remercie tous les chimistes qui ont fait des échantillons monocristallins : Martha Greenblatt, Maxim Lobanov et Guerman Popov de Rutgers, Helmuth Berger de Lausanne et Chang du LEPES de Grenoble.

Je remercie László Forró et Jean-Louis Hodeau d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi qu'Antoine Georges, Claudine Lacroix et Christian Ricolleau pour avoir fait partie de mon jury.

Je remercie les théoricien(ne)s Frank Lechermann, Silke Biermann, Antoine Georges et Enric Canadell pour les discussions très fructueuses qui nous ont beaucoup aidés pour comprendre la physique de ce composé.

Je remercie aussi tous les membres du groupe rayons X pour l'aide au quotidien qu'ils m'ont apportée : Pierre-Antoine Albouy, Patrick Davidson, Marianne Impéror, Pascale Launois, David Le Bolloc'h, Roger Moret, Stéphan Rouzière, Jean-François Sadoc et Michèle Veber.

Je remercie Nicolas Dupuis qui a été mon parrain de thèse.

Je remercie tous les ingénieurs du laboratoire sans qui aucun montage ne pourrait fonctionner, en particulier Denis Petermann, Gilles Guiller et Hervé Mézière.

Je remercie Jean-Pierre Wagner qui s'occupe de l'entretien des générateurs de rayons X, une activité vitale pour le groupe.

Je remercie les techniciens de l'atelier mécanique : Brahim Kasmi, Daniel Breus, Christophe Lafarge et Fabrice Quenault.

Je remercie Nadine Mehl pour son aide efficace dans l'organisation des missions.

Je remercie Yvette Dufour pour l'impression et la reliure de cette thèse.

Je remercie les thésards et stagiaires du laboratoire pour la bonne humeur qu'ils m'ont communiqué : Vincent Pichot (mon camarade de bureau), Jeanne Marchal, Axel Delhey, Anne-Isabelle Henry, Nada Joo, Benoît Montigny, Stéphane Duprés, Claire Colin, Antonin Bourgeois, Imen Sfar, Aurélie Bertin, Siwar Trabelsi, Lionel Anger et Éric Semel.

Je remercie ma famille pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté et aussi pour la superbe organisation du pot de ma soutenance : Papa, Maman, Julien, Éric, Jean-Baptiste, Marie et Audrey.

Table des matières

1	Introduction	6
2	Théorie	8
2.1	Les conducteurs de basse dimensionnalité	8
2.1.1	Le cas d'un gaz d'électrons libres 1D	8
2.1.2	Emboîtement de la surface de Fermi	10
2.1.3	Cas à 2 et 3 dimensions	11
2.1.4	Effet de la pression	11
2.1.5	Effet de commensurabilité	13
2.1.6	Exemples de composés présentant une transition de Peierls	14
2.1.7	Une transition de phase du second ordre	14
2.1.8	Propriétés physique de la transition de Peierls	15
2.2	Les électrons fortement corrélés	16
2.2.1	Le liquide Fermi	16
2.2.2	Le liquide de Luttinger	17
2.2.3	Le modèle de Hubbard étendu	17
2.3	Résumé	21
3	Méthode expérimentale : la diffraction de rayons X	23
3.1	Interaction des rayons X avec la matière	23
3.2	Diffraction sur monocristal	24
3.2.1	Les réflexions de Bragg	24
3.2.2	La diffusion diffuse	25
3.2.3	Observation de la transition de Peierls	26
3.3	Détermination de structure	28
3.3.1	Diffraction sur poudre	28
3.3.2	Diffraction sur monocristal	30
3.4	Diffraction anormale	31
3.4.1	Description générale	31
3.4.2	Diffraction anormale et ordre de charge	33
3.4.3	Le programme FDMNES	33

4	Montages expérimentaux	37
4.1	Source de rayons X	37
4.1.1	Tube et anode tournante	37
4.1.2	Rayonnement synchrotron	37
4.1.3	Monochromatisation du faisceau	38
4.2	Méthode film fixe-cristal fixe	39
4.2.1	Description	39
4.2.2	Montage cryogénique	39
4.2.3	Informations obtenues	40
4.3	Diffactomètre 3-cercles	40
4.4	Diffactomètre 4-cercles ESRF	40
4.5	Diffactomètre 2-cercles ESRF	41
4.6	Montage des échantillons	41
5	Présentation de BaVS₃	42
5.1	Structure	42
5.2	Synthèse des échantillons	44
5.3	Structure électronique	44
5.4	Transition structurale	45
5.5	Transition métal-isolant	47
5.6	Transition magnétique basse température	47
5.7	Effet de la pression	49
5.8	Substitutions chimiques	50
5.8.1	Substitution du baryum	51
5.8.2	Substitution du soufre	51
5.8.3	Sous-stoechiométrie en soufre	52
5.8.4	Substitution du vanadium	52
6	Expériences sur BaVS₃	54
6.1	Caractérisation des échantillons	54
6.1.1	Faciès	54
6.1.2	Transition hexagonale-orthorhombique	55
6.2	Découverte d'une transition structurale associée à T_{MI}	59
6.2.1	Diffusion diffuse	59
6.2.2	Réflexions satellites	62
6.2.3	Interprétation	63
6.3	Affinement de la structure basse température	66
6.3.1	Affinement à partir d'une diffraction de poudre	66
6.3.2	Analyse de symétrie	83
6.3.3	Analyse par Bond Valence Sum	90
6.4	Diffraction anormale	91
6.4.1	Simulations préparatoires	92
6.4.2	Mesures	92
6.4.3	Correction d'absorption	93
6.4.4	Résultats expérimentaux	95
6.4.5	Simulation	95

6.4.6	Conclusion	96
6.5	Modèle proposé	98
7	Expériences sur des échantillons substitués	101
7.1	Analyse chimique	101
7.1.1	Microsonde	101
7.1.2	Analyse chimique	102
7.1.3	Affinement de structure	102
7.1.4	Résumé	103
7.2	Transition hexagonale-orthorhombique	104
7.3	Pseudo-transition	106
7.4	Résistivité	108
7.4.1	Échantillon dopé au potassium	109
7.4.2	Échantillons dopés au niobium et au titane	109
7.5	Magnétisme	110
7.6	Interprétation	110
8	Conclusion	114

Chapitre 1

Introduction

La physique du solide est un vaste domaine de recherche. Parmi tous les thèmes explorés actuellement, celui concernant les nouveaux états électroniques des matériaux attire beaucoup d'attention. Il englobe, entre autres, la supraconductivité non-conventionnelle, les composés magnétiques frustrés, les systèmes à ordre de charges, de spins ou d'orbitales. Tous ces nouveaux états sont influencés par les corrélations électroniques et peuvent coexister.

Les conducteurs de basse dimensionnalité présentent une partie de ces nouveaux états électroniques. Ce sont des métaux caractérisés par leur structure particulière constituée de chaînes ou de feuillets d'atomes faiblement couplés entre eux. Il en résulte une forte anisotropie des propriétés électroniques qui fait apparaître des propriétés électroniques singulières et différentes d'un métal ordinaire.

Une multitude d'états différents peuvent se présenter : supraconductivité, onde de densité de charge, de spin, ordre orbitalaire, etc. Ces différents états peuvent être voisins sur un diagramme de phase, ce qui ajoute encore plus d'intérêt pour ces composés.

Le composé étudié lors de cette thèse est BaVS_3 . Il a une structure unidimensionnelle et est métallique à température ambiante. On peut donc le qualifier de conducteur de basse dimensionnalité. Il présente une transition structurale à 240 K puis une transition métal-isolant à 70 K et enfin une transition de nature magnétique à 30 K.

Depuis la découverte de ce composé, plusieurs interprétations différentes ont été proposées pour la transition métal-isolant : transition de Mott-Hubbard, de spin-Peierls ou d'onde de densité de spin. Quant à la transition magnétique basse température, il a été proposé un ordre orbital frustré. Néanmoins, le débat est toujours ouvert.

La possibilité d'effets structuraux reliés aux transitions de phases à basse température nous a incité à faire une étude structurale précise par diffraction de rayons X. Plusieurs techniques ont été utilisées : la diffraction sur monocristal, sur poudre et la diffraction anormale ou résonante.

Des substitutions chimiques ont aussi été effectuées. Le vanadium a été rem-

placé par du titane ou du niobium et le baryum par du potassium. Le but de ces substitutions est de perturber légèrement le système pour obtenir des informations supplémentaires sur l'état fondamental du système pur.

Chapitre 2

Théorie

2.1 Les conducteurs de basse dimensionnalité

Les conducteurs de basse dimensionnalité se caractérisent par une forte anisotropie de leurs propriétés électroniques. Ceci se produit lorsque la structure atomique est constituée de chaînes ou de feuillets d'atomes ou/et s'il y a un fort recouvrement d'orbitales dans une direction privilégiée.

La physique de tels composés présente un intérêt particulier du fait que les électrons sont quasiment confinés dans un « monde » à 1 ou 2 dimensions. Il apparaît alors des propriétés non-observées dans les composés plus isotropes comme par exemple la supraconductivité à haute température critique, l'effet Hall quantique, les ondes de densité de charge ou de spin, les ordres orbitaux.

Je vais plus particulièrement exposer le cas des ondes de densité de charge car elles interviennent dans le composé étudié lors de cette thèse.

2.1.1 Le cas d'un gaz d'électrons libres 1D

Commençons par une situation simple : un gaz d'électrons libres dans un cristal unidimensionnel. La bande d'énergie la plus haute n'est pas totalement remplie donc le système est métallique. Pour simplifier encore, les interactions électrons-électrons sont négligées.

L'énergie des électrons de la bande de conduction peut s'écrire, dans l'approximation de liaisons fortes :

$$E(k) = E_0 + 2t \cos(k \cdot a) \quad (2.1)$$

avec t l'intégrale de transfert et a la distance entre sites voisins.

Sous l'effet de la température les atomes vibrent. Ceci crée un potentiel perturbateur pour les électrons :

$$\delta V = A \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} + A \cdot e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (2.2)$$

avec A l'amplitude de la perturbation et \vec{q} le vecteur d'onde du phonon considéré. Cette perturbation étant petite la réponse du gaz d'électrons sera linéaire. La densité d'électrons sera modifiée :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{ind} = \rho_0 + \delta V \cdot \chi^0 \quad (2.3)$$

avec χ^0 comme fonction réponse du gaz d'électrons :

$$\chi^0(\vec{q}, T) = \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}}}{\epsilon(\vec{k}) - \epsilon(\vec{k} + \vec{q})} \quad (2.4)$$

avec $f_{\vec{k}}$ taux d'occupation de l'état \vec{k} et $\epsilon(\vec{k})$ son énergie.

Cette fonction prend des valeurs importantes lorsque $\vec{q} = 2\vec{k}_F$. Dans ce cas on peut trouver des états \vec{k} et $\vec{k} + \vec{q}$ l'un libre et l'autre occupé, d'énergie proche qui font diverger l'élément de la somme.

Cette divergence de χ^0 pour $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ va produire, selon 2.3, une modulation de la densité électronique de vecteur d'onde $2\vec{k}_F$. On appelle cette modulation une *onde de densité de charge* qui correspond à une condensation de paires électron-trou.

$$\rho_{ind} = \Delta V \cos(2\vec{k}_F \cdot \vec{r} + \varphi) \quad (2.5)$$

Cette onde de densité de charge influence la position des atomes par l'intermédiaire du couplage électron-phonon (figure 2.1). Les atomes vont subir un déplacement sinusoidal de même vecteur d'onde $2\vec{k}_F$ et en quadrature de l'onde densité de charge :

$$u = U \sin(2\vec{k}_F \cdot \vec{r} + \varphi) \quad (2.6)$$

Ce déplacement atomique va changer la structure de bande électronique et notamment ouvrir un gap au niveau de Fermi : le cristal initialement métallique est maintenant isolant (figure 2.2).

A $T = 0$, l'énergie électronique gagnée par l'ouverture du gap est :

$$E_e = N(E_F) |\Delta|^2 \left(\ln \left| \frac{2E_F}{\Delta} \right| + \frac{1}{2} \right) \quad (2.7)$$

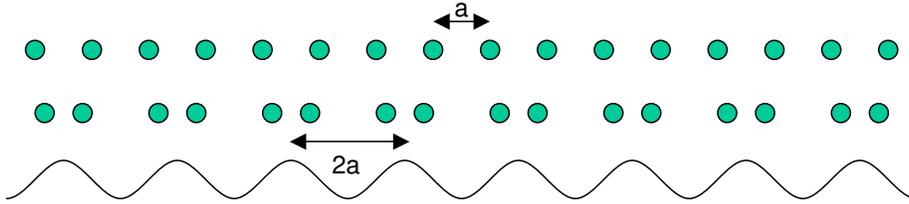


FIG. 2.1 – Exemple de modulation structurale dans le cas d'une bande demi-remplie.

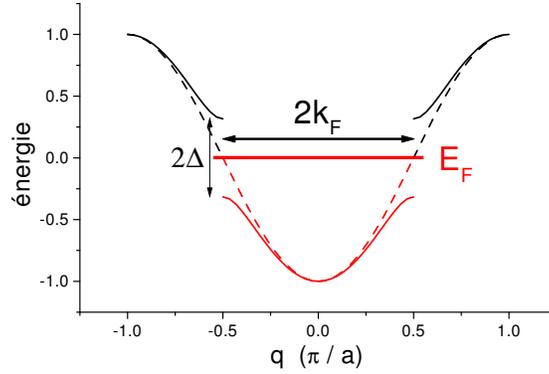


FIG. 2.2 – Ouverture du gap dans la structure de bande pour un système à bande demi-remplie. Il apparaît clairement un gain en énergie électronique à l'ouverture du gap.

où $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi et Δ la demi largeur du gap. Cependant, le déplacement atomique fait perdre de l'énergie élastique :

$$E_a = \frac{1}{2} K \frac{|\Delta|^2}{g^2} \quad (2.8)$$

où g est la valeur du couplage électron-phonon ($\Delta = gU$) et K la constante élastique.

À $T = 0$ $E_e > E_a$ donc le déplacement atomique initié par l'onde de densité de charge est stable, il se produit donc une transition de phase.

À température non nulle le gain d'énergie électronique E_e baisse car certains états d'énergie supérieurs au gap sont peuplés. Il existe donc une température de transition :

$$T_{Peierls} = 1.13 E_F e^{\frac{-K}{2N(E_F)g^2}} \quad (2.9)$$

dans l'approximation de champ moyen.

Cette transition de phase est appelée *transition de Peierls* en reconnaissance à R.E. Peierls qui en a fait la première description théorique en 1955 [1, 2].

2.1.2 Emboîtement de la surface de Fermi

Les propriétés de divergence de la susceptibilité électronique sont reliées aux propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi. Lorsque des portions planes de surface de Fermi peuvent recouvrir d'autres portions planes par translation d'un vecteur d'onde \vec{Q}_c , un grand nombre d'états de même énergie E_F sont reliés par \vec{Q}_c . Dans ce cas, χ^0 diverge à \vec{Q}_c (voir formule (2.4)).

Les propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi dépendent fortement de sa topologie. Dans le cas purement 1D, la surface de Fermi est constituée de 2 plans parallèles entre eux et perpendiculaires aux chaînes (figure 2.3). Tout

vecteur d'onde avec une composante $2k_F$ selon l'axe des chaînes permet un emboîtement parfait et fait diverger χ^0 .

Un cristal purement 1D n'existe pas dans la réalité. Il existe toujours des couplages interchaînes qui assurent la cohésion du cristal. Ces couplages vont changer la forme de la surface de Fermi.

Pour le cas 1D, l'énergie des électrons de conduction s'écrit (dans l'approximation des liaisons fortes) :

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_{//}(k_{//}) + \epsilon_{\perp}(k_{\perp}) \quad (2.10)$$

avec

$$\epsilon_{//}(k_{//}) = 2t_{//} \cos k_{//}d_{//} \quad (2.11)$$

$$\epsilon_{\perp}(k_{\perp}) = 2t_{\perp} \cos k_{\perp}d_{\perp} \quad (2.12)$$

$t_{//}$ est l'intégrale de transfert d'un électron entre atomes voisins le long de la chaîne, t_{\perp} d'une chaîne à l'autre. $d_{//}$ est la distance entre 2 atomes successifs de la chaîne, d_{\perp} la distance entre 2 chaînes voisines.

Lorsque $t_{\perp} \neq 0$, les couplages entre chaînes vont gondoler les 2 plans parallèles. Cette déformation fait qu'un seul vecteur d'onde $\vec{Q}_c = (2k_F, q_{\perp})$ permet l'emboîtement de la surface de Fermi (figure 2.3). Par ailleurs, l'emboîtement n'est que partiel car la forme de la surface de Fermi ne se superpose plus exactement sur elle-même. La divergence de χ^0 est amortie.

2.1.3 Cas à 2 et 3 dimensions

Le mécanisme menant à la transition de Peierls exposé pour le gaz d'électrons à une dimension est toujours valable à 2 et 3 dimensions. La différence, de taille, est liée au comportement de la fonction de réponse $\chi^0(\vec{q}, T)$ à $\vec{q} = 2\vec{k}_F$. A 1D χ^0 diverge, à 2D elle présente un maximum et à 3D il n'y a plus de maximum (figure 2.4). De ce fait, la transition de Peierls est impossible dans le gaz d'électron à 3 dimensions.

L'influence de la dimension se comprend bien au regard des propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi. Dans le cas 2D celle-ci est un cylindre plus ou moins gondolé. A 3D, c'est une sphère. A 2D, l'emboîtement concerne une droite du cylindre et la droite diamétralement opposée. A 3D, seulement un point de la sphère est emboîté. Ceci explique le comportement de la susceptibilité indiqué figure 2.4 et l'absence de transition de Peierls à 3D.

2.1.4 Effet de la pression

La pression isotrope rapproche les chaînes entre elles. Les couplages transverses (t_{\perp}) vont augmenter ce qui va augmenter le gondolement de la surface de Fermi. Ceci entraîne une détérioration des condition d'emboîtement. Il en résulte une baisse de la température de transition.

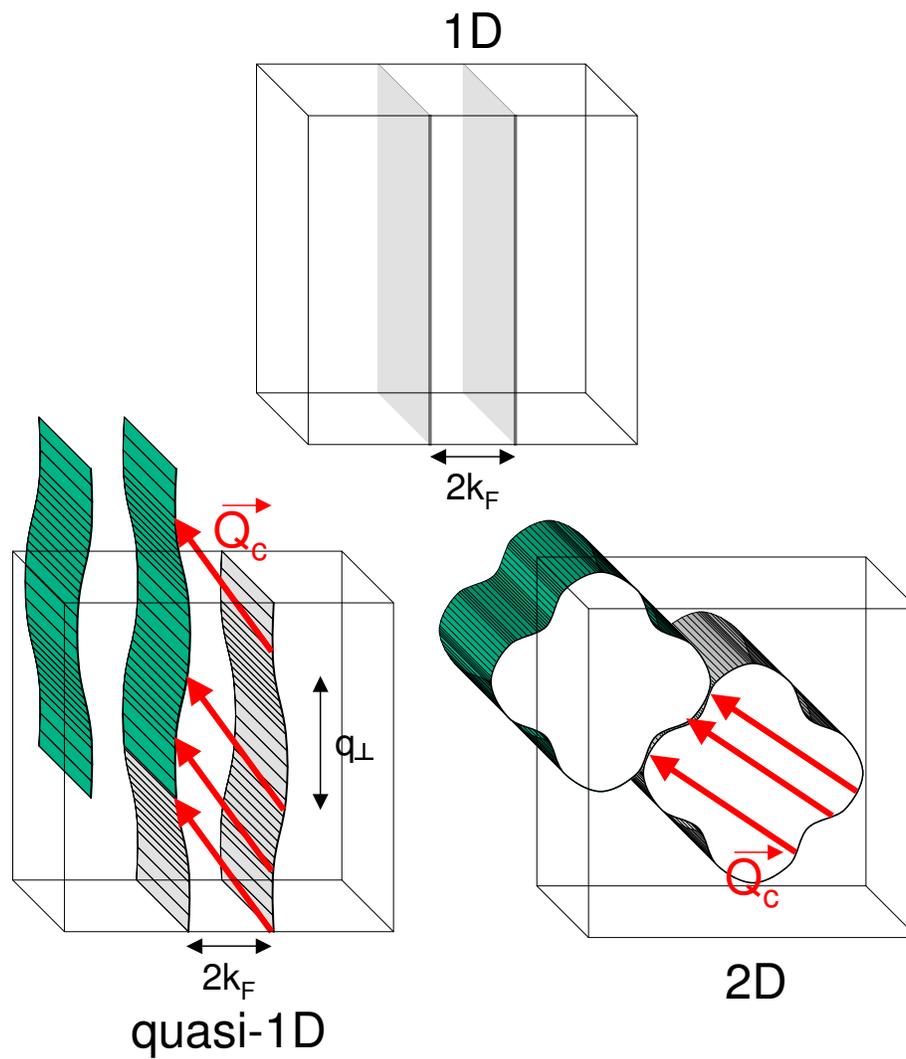


FIG. 2.3 – Exemple de surface de Fermi de composés 1D, quasi-1D et 2D. $\vec{Q}_c = (2k_F, q_{\perp})$ permet l'emboîtement de la surface de Fermi.

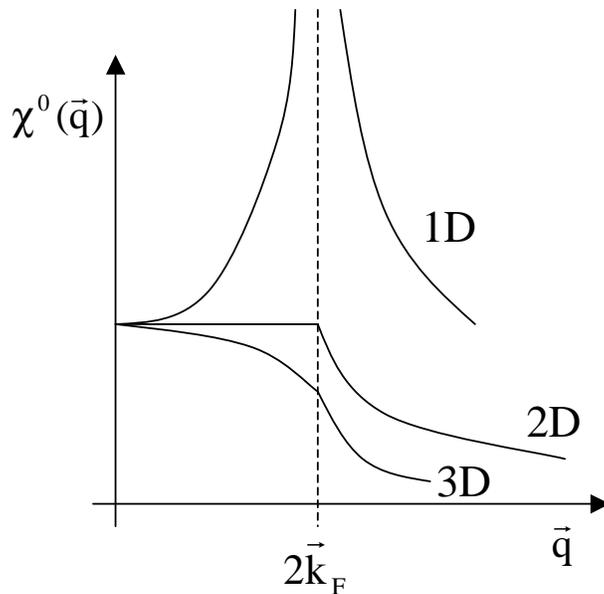


FIG. 2.4 – Fonction $\chi^0(\vec{q}, T)$ d'un gaz d'électrons libres dans les cas 1D, 2D et 3D. Lorsque la dimension augmente la divergence à $2\vec{k}_F$ disparaît : à 3D il n'y a plus aucune instabilité à $2\vec{k}_F$.

Si la pression est unidirectionnelle le long des chaînes, l'effet inverse va se produire : le rapprochement des atomes le long de la chaîne va augmenter le couplage intrachaîne ($t_{//}$) ce qui va augmenter le rapport $t_{//}/t_{\perp}$ et en fin de compte favoriser l'emboîtement de la surface de Fermi. La température de transition va donc augmenter.

La pression influence aussi le régime de fluctuation. Les corrélations interchaîne augmente avec la pression, ce qui nuit aux fluctuations unidimensionnelles. Le régime de fluctuation est alors détruit d'où une élévation de la température de transition 3D.

L'effet de la pression est donc subtil et ne conduit pas forcément une baisse de la température de transition.

2.1.5 Effet de commensurabilité

Lorsque la bande de conduction est demi-remplie, un effet de commensurabilité intervient. Dans ce cas, les vecteurs $2\vec{k}_F$ et $-2\vec{k}_F$ sont égaux à un vecteur de réseau réciproque près. Le processus d'emboîtement à $2\vec{k}_F$ interfère avec celui à $-2\vec{k}_F$ et le gain d'énergie électronique est maximum.

Si le remplissage de la bande de conduction est « proche » de $1/2$, l'effet de commensurabilité va imposer une modulation à $q = 1/2$ maximisant le gain en énergie électronique même si la divergence de χ^0 n'est pas maximum. Cela a

néanmoins la conséquence de réduire la température de transition d'autant plus que l'écart à la commensurabilité est élevé.

2.1.6 Exemples de composés présentant une transition de Peierls

Historiquement, le premier composé à présenter cette transition est le sel de Krogman $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.3}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ en 1973 [3]. En 1975, elle a été observée pour la première fois dans un conducteur organique : TTF-TCNQ un sel à transfert de charge [4]. D'autres composés « célèbres » inorganiques sont le NbSe_3 [5] et le bronze bleu $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [6].

2.1.7 Une transition de phase du second ordre

La transition de Peierls est une transition de phase du second ordre dont le paramètre d'ordre $\eta_{\vec{q}}$ peut être défini par l'amplitude de déplacement des atomes U ou la largeur du gap Δ [7]. La variation de ce paramètre avec la température est proportionnelle à $(T - T_c)^\beta$. β est l'exposant critique de la transition. Dans l'approximation de champ moyen $\beta = 0.5$.

La transition de Peierls étant du 2° ordre il existe un régime de fluctuation à haute température ($T > T_c$). Les ondes de densité de charges s'établissent d'abord localement. Certaines chaînes peuvent transiter sur une longueur de quelques mailles au-dessus de la température de transition. Ces différentes ondes ne sont pas couplées entre elles. La transition n'est pas établie dans tout le cristal. Ceci constitue le régime de fluctuations pré-transitionnelles.

Dans ce régime, en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, on peut établir la relation entre $\eta_{\vec{q}}$ et $\chi(\vec{q})$:

$$\langle \eta_{\vec{q}} \eta_{-\vec{q}} \rangle \propto k_B T \chi(\vec{q}) \quad (2.13)$$

où $\langle \dots \rangle$ est la moyenne temporelle.

Ce régime est caractérisé par des longueurs de corrélations finies $\xi_{x,y,z}$ selon les 3 directions de l'espace. Elles varient en $(T - T_c)^{-0.5}$ dans l'approximation de champ moyen.

Dans l'approximation d'Orstein-Zernicke, la fonction de corrélation position-position s'écrit : $\langle \eta(0)\eta^*(r) \rangle \approx e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} e^{-r/\xi}$. χ est alors défini par une lorentzienne :

$$\chi(\vec{q}) = \frac{\chi(\vec{q}_c)}{1 + (\xi_x q_x)^2 + (\xi_y q_y)^2 + (\xi_z q_z)^2} \quad (2.14)$$

Quand la température de transition est atteinte, les ondes sont alors corrélées à longue portée dans toutes les directions de l'espace. Elles sont mutuellement ordonnées dans tout le cristal. Les longueurs de corrélations divergent et les fluctuations disparaissent.

2.1.8 Propriétés physique de la transition de Peierls

Transition métal-isolant

Du fait de l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi dans la bande de conduction, la transition de Peierls est une transition métal-isolant ou métal-semi-conducteur. La mesure de la résistivité en fonction de la température permet d'observer cette transition.

Susceptibilité magnétique de Pauli

A haute température, on observe une susceptibilité constante. C'est le régime de Pauli typique d'un métal, la susceptibilité est proportionnelle au nombre de porteurs de charge participant à la conduction. Lors de l'établissement de la transition le nombre de porteurs baissent car le composé devient isolant, ce qui fait chuter la susceptibilité jusqu'à zéro quand le gap est fortement ouvert.

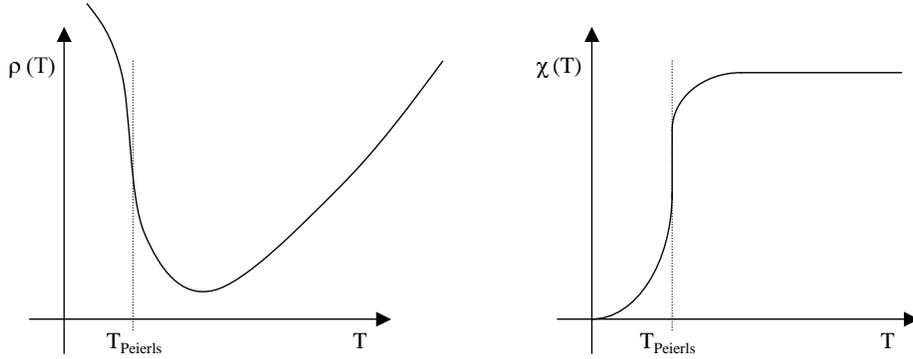


FIG. 2.5 – Graphiques montrant l'évolution attendue de la résistivité (à gauche) et de la susceptibilité magnétique (à droite) lors d'une transition de Peierls.

Anomalie de Kohn

L'anomalie de Kohn est une anomalie dans la dynamique d'une branche de phonons acoustiques. Lorsque la transition de Peierls a lieu, la nouvelle périodicité à \vec{Q}_c change la relation de dispersion pour les phonons de vecteur d'onde \vec{Q}_c . L'hamiltonien de Fröhlich permet de prendre en compte les interactions électron-phonon :

$$H_{Frohlich} = \sum_k E_k a_k^* a_k + \sum_Q \hbar \omega_Q b_Q^* b_Q + \frac{1}{V} \sum_{k,Q} g(Q) a_{k+Q}^* a_k (b_Q + b_{-Q}^*) \quad (2.15)$$

Le premier terme est l'hamiltonien des électrons libres, le deuxième terme celui des phonons et le troisième terme représente le couplage électron-phonon avec $g(Q) = i \sqrt{\frac{\hbar}{2Mn_i \omega_Q}} \frac{Ze^2 n_i}{\epsilon_0 Q}$. M, n_i, Z sont, respectivement : la masse, la densité

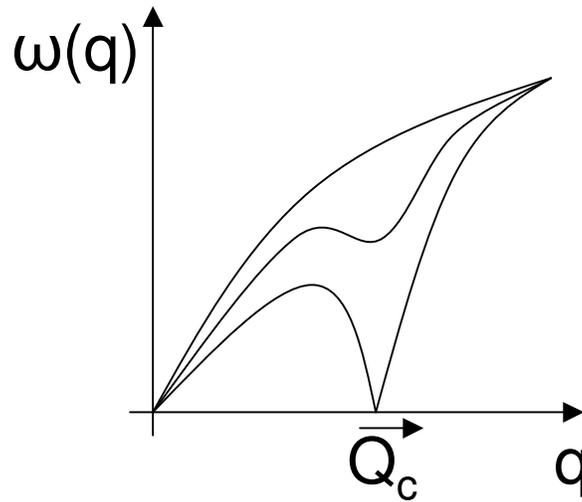


FIG. 2.6 – Relation de dispersion d'un phonon acoustique. La fréquence du mode mou tend vers zéro quand la température atteint la température de transition (courbe du bas).

et la charge des ions. La relation de dispersion renormalisée obtenue pour les phonons est :

$$\omega^2(\vec{q}) = \omega_0^2(\vec{q}) - \frac{2|g(\vec{q})|^2 \omega_0(\vec{q}) N}{\hbar V} \chi(\vec{q}) \quad (2.16)$$

avec $\omega_0(\vec{q})$ la fréquence de phonon sans couplage électron-phonon.

Cette nouvelle relation de dispersion implique pour $T < T_c$ que $\omega(\vec{Q}_c) = 0$ pour compenser la divergence de $\chi(\vec{q})$ à \vec{Q}_c . Ceci correspond au fait que les électrons amortissent les ondes acoustiques de longueur d'onde \vec{Q}_c . A $T > T_c$, $\omega(\vec{Q}_c)$ n'est pas nul mais est inférieur à $\omega_0(\vec{Q}_c)$. Ce mode de phonon de vecteur d'onde \vec{Q}_c est appelé *mode mou*. Cette anomalie peut être observée par diffraction inélastique des neutrons ou des rayons X.

2.2 Les électrons fortement corrélés

2.2.1 Le liquide Fermi

La présentation de la transition de Peierls de la section précédente ne prenait pas en compte les interactions électron-électron. Dans un composé 3D, ces interactions ne changent pas énormément les propriétés physiques tant qu'elles restent faibles. Landau a montré que les électrons peuvent être considérés comme des quasi-particules qui n'ont pas d'interactions entre elles. Ces quasi-particules sont constituées d'un électron entouré d'un nuage d'autres électrons qui écrantent les interactions électron-électron [8, 9, 10]. Les quasi-particules peuvent

donc être considérés comme libres. Cette description est appelée *liquide de Fermi*.

Si les interactions sont fortes, c'est-à-dire d'une énergie supérieure à la largeur de bande, la description par le liquide de Fermi n'est plus valable. Les électrons se repoussent tellement qu'il se crée un état isolant, dit de Mott-Hubbard, à basse température [11].

2.2.2 Le liquide de Luttinger

Quand la dimensionnalité du système baisse, les électrons ont de moins en moins de place pour s'éviter. A une dimension il est évident qu'un électron ne peut pas du tout éviter ses voisins. Les mouvements des électrons sont donc forcément collectifs. Pour cette raison la description par le liquide de Fermi devient caduque. La description d'un système d'électrons unidimensionnel est faite par le *liquide de Luttinger*.

Dans cette description, il n'existent plus de quasi-particules mais seulement des excitations collectives de charge et de spin totalement découplées : ces excitations sont respectivement appelées *holon* et *spinon* [12, 13].

Cette absence de quasi-particule se traduit par une densité d'état nulle au niveau de Fermi et constitue un indice expérimental fort pour distinguer le liquide de Fermi du liquide de Luttinger (voir figure 2.7).

2.2.3 Le modèle de Hubbard étendu

Le modèle de Hubbard étendu prend en compte directement les interactions fortes entre électrons. Il introduit 2 paramètres : la répulsion coulombienne intrasite U et le couplage intersite V . L'hamiltonien s'écrit :

$$H_{Hubbard} = \sum_{i,\sigma} t(c_{i,\sigma}^* c_{i+1,\sigma} + c_{i,\sigma} c_{i+1,\sigma}^*) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + \sum_{i,j} V_j n_i n_j \quad (2.17)$$

avec t l'énergie de transfert d'un électron vers un site voisin, $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^* c_{i,\sigma}$ la densité d'électron de spin σ au site i , U l'énergie de répulsion coulombienne intrasite et V_j l'énergie de répulsion entre électrons j -ème voisins.

Plusieurs états fondamentaux peuvent être obtenus selon les valeurs relatives de U , V et t .

Onde de densité de spin

Quand U est prépondérant sur V l'onde de densité de charge disparaît au profit d'une onde de densité de spin. En effet, les 2 électrons d'un même site vont se repousser. Ces 2 électrons ont chacun un spin différent. L'onde de charge se sépare en 2 ondes de charge : une de spin \uparrow , l'autre de spin \downarrow . Ces 2 ondes sont déphasées de π . Le résultat global est qu'il n'y a plus d'onde de densité de charge mais une onde de densité de spin de vecteur d'onde $2\vec{k}_F$.

Dans certains cas le déphasage est différent de π ou/et l'amplitude des 2 ondes ne sont pas égales. Il en résulte une coexistence de phases onde de densité

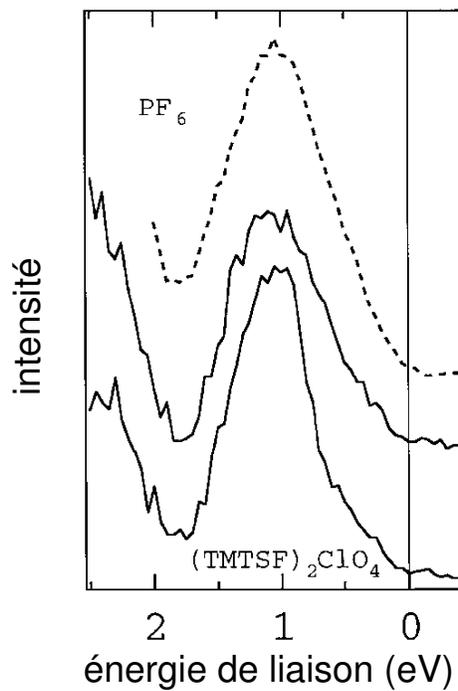


FIG. 2.7 – Spectre de photo-émission du sel de Bechgaard $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (pointillés) et ARPES du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (trait plein) au point Γ (courbe du bas) et en bord de zone selon la direction des chaînes (courbe du milieu) à 150 K. On observe clairement l'absence de marche de Fermi dans ces composés quasi-1D. Ceci montre bien l'absence de quasi-particules au niveau de Fermi et suggère la présence d'un comportement de type liquide de Luttinger (graphique publié dans [14]).

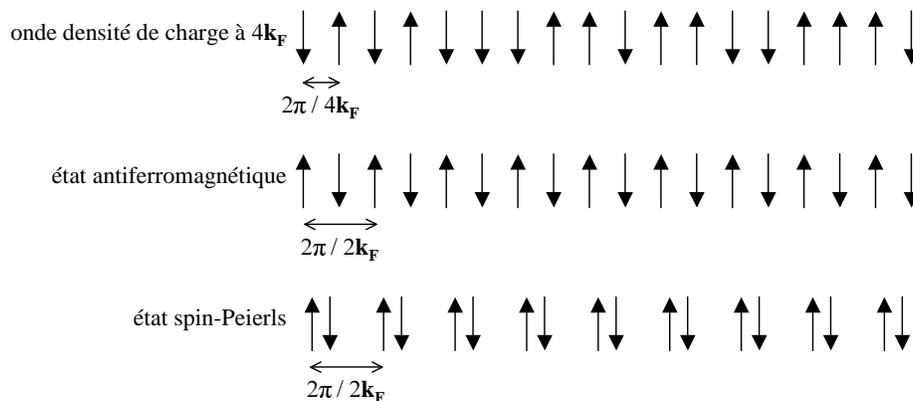


FIG. 2.8 – Schéma représentant une onde densité de charge à $4\vec{k}_F$ (en haut) ainsi que les états possibles à basse température : antiferromagnétique et spin-Peierls.

de spin et onde densité de charge. Un exemple de composé présentant une telle coexistence est le $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ [15].

Onde de densité de charge à $4\vec{k}_F$

Quand V est prépondérant sur U , l'interaction électron-électron inter-site a tendance à éloigner les électrons les uns des autres. Elle est en compétition avec l'énergie de transfert d'électron d'un site à un autre t . Si elle l'emporte, alors les électrons ont tendance à se localiser sur les sites du réseau. Une nouvelle périodicité va apparaître, elle sera contrôlée par le remplissage de la dernière bande d'énergie électronique : $\rho = 2 \times 2k_F$ électrons.

En effet, du fait de la présence de fortes interactions électron-électron la fonction de réponse du gaz d'électrons corrélés $\chi(\vec{q})$ présente une nouvelle anomalie pour $\vec{q} = 4\vec{k}_F$. L'instabilité à $4\vec{k}_F$ l'emporte si les corrélations V sont fortes ce qui entraîne la formation d'une onde de charge de vecteur d'onde $4\vec{k}_F$. Cette onde de charge correspond à la localisation des électrons de la bande de conduction sur les sites du réseau. Ce nouvel état n'est plus métallique. Contrairement à l'onde densité de charge à $2\vec{k}_F$, le degré de liberté de spin de chaque électron reste totalement libre. Le premier composé présentant une telle instabilité est le TTF-TCNQ [16].

A basse température deux états sont possibles : un état antiferromagnétique et un état de spin-Peierls non magnétique.

État antiferromagnétique Quand le désordre thermique est faible et que les interactions magnétiques entre spins (J) sont favorables à ce que 2 spins voisins soient opposés il se crée un ordre antiferromagnétique : succession de spin \uparrow et de spin \downarrow . La périodicité magnétique de la chaîne est alors doublée mais la périodicité structurale reste inchangée. Le vecteur d'onde de l'ordre magnétique

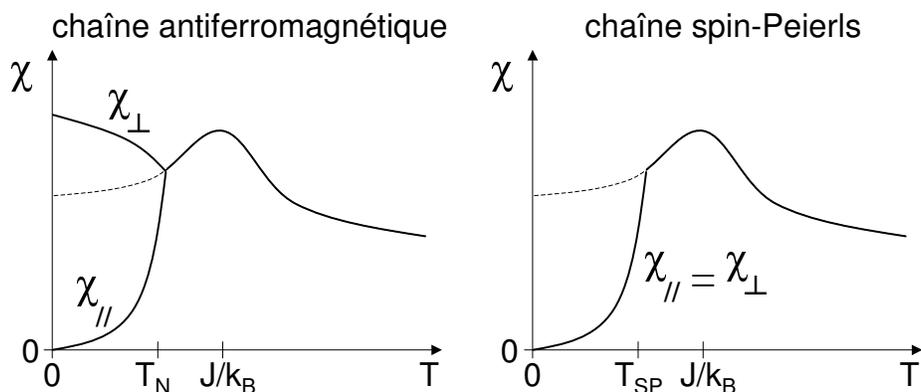


FIG. 2.9 – Susceptibilité magnétique d’une chaîne présentant une transition antiferromagnétique à T_N (à gauche) et d’une chaîne présentant une transition spin-Peierls à T_{SP} (à droite).

est $2\vec{k}_F$. La figure 2.9 montre la susceptibilité de spin attendue pour un système antiferromagnétique.

État spin-Peierls Pour un système de spin $1/2$ localisés, il peut exister à basse température, un état énergétiquement plus favorable que l’état antiferromagnétique. Cet état est obtenu en appariant tous les spins voisins 2 à 2. Chaque paire forme alors un état singulet de spin $S = 0$. L’énergie élastique perdue par le rapprochement des électrons (et des ions) est compensée par l’énergie gagnée par couplage magnétique de chaque paire. La transition vers cet état est appelée transition de spin-Peierls : analogue magnétique de la transition de Peierls. Du fait de l’appariement des spins cet état n’est plus magnétique. La périodicité structurale de la chaîne est doublée : $2\pi/2\vec{k}_F$. La susceptibilité de spin s’annule donc à T_{SP} . Pour $T > T_{SP}$, elle présente un comportement Bonner-Fisher typique d’une chaîne de Heisenberg de spins $1/2$ avec un maximum quand $k_B T$ est de l’ordre de J (voir figure 2.9).

Onde de lien

L’onde densité de charge est caractérisée par une modulation de la charge de vecteur d’onde \vec{q} et de phase φ (voir formule (2.5)). Selon le phasage φ de l’onde de densité de charge par rapport au réseau d’ions sous-jacents, on observe différents cas dans le cas d’une commensurabilité 2 [17] :

- si $\varphi = 0$: ρ est maximum sur les sites, on parle d’onde de densité de charge de site
- si $\varphi = \pi/2$: ρ est maximum entre les sites, on parle d’onde de lien (bond order wave) car la présence de charge entre atome n’est possible que si le lien est modulé (voir figure 2.10).

Notons que, généralement, et à condition de ne pas être dans le cas d'une commensurabilité 2, les deux effets coexistent. En effet, par couplage électron-phonon, l'onde de densité de charge est couplée à une modulation de déplacement des atomes (en quadrature avec l'onde de densité de charge) qui donne généralement lieu à une onde de lien.

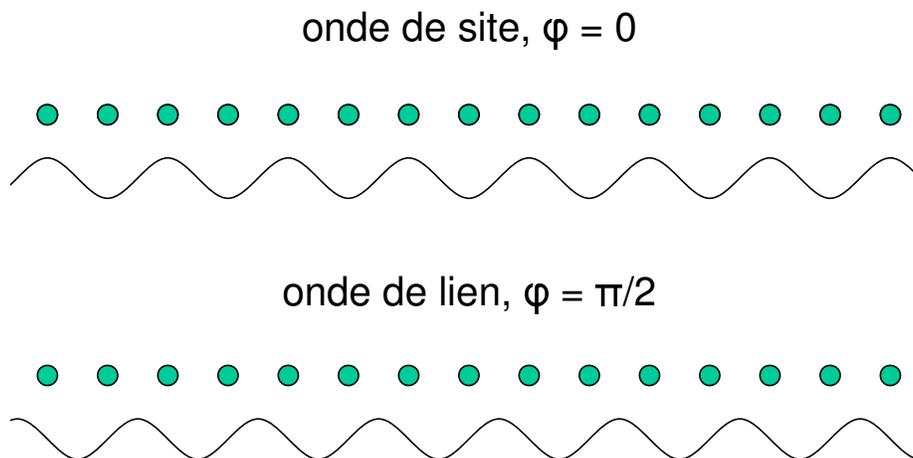


FIG. 2.10 – Schéma représentant une chaîne d'ions ainsi que l'onde de densité de charge associée dans le cas d'une commensurabilité 2. En haut $\varphi = 0$: c'est une onde de site. En bas $\varphi = \pi/2$: c'est une onde de lien.

2.3 Résumé

La présence de fortes interactions électroniques dans des systèmes de basse dimensionnalité peut créer de multiples variétés d'états fondamentaux : onde de densité de charge ou de spin à $2\vec{k}_F$, onde de densité de charge à $4\vec{k}_F$, état anti-ferromagnétique. La figure 2.11 présente un diagramme de phase théorique qui montre, à 1D, la proximité de ces états électroniques avec la supraconductivité dans le cas où $2\vec{k}_F$ est incommensurable. L'étude de composés de basse dimensionnalité à fermions corrélés est très riche du fait des nombreuses phases observables pour un même composé en fonction de la température et de la pression. Il est alors possible d'étudier les compétitions entre différents fondamentaux.

BaVS₃ est un composé 1D, il est donc intéressant de déterminer la nature des différentes instabilités de ce composé et d'établir son diagramme de phase pour pouvoir le confronter avec les prédictions théoriques.

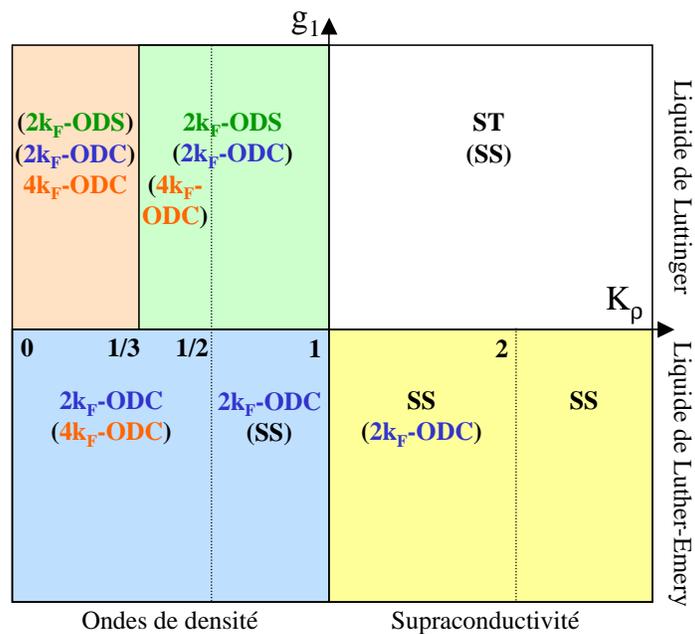


FIG. 2.11 – Diagramme de phase théorique présentant les différentes instabilités électroniques possibles en fonction de g_1 et K_ρ d'après [18]. K_ρ est la compressibilité relative du gaz d'électrons. g_1 est la constante de diffusion vers l'arrière : 2 électrons d'impulsion k_F et $-k_F$ interagissent et chacun repart de son côté, leurs impulsions deviennent respectivement $-k_F$ et k_F .

Chapitre 3

Méthode expérimentale : la diffraction de rayons X

La technique expérimentale utilisée lors de cette thèse est la diffraction de rayons X. Selon les informations cherchées j'ai utilisé la diffraction sur monocristal, sur poudre ou la diffraction anormale.

Lorsqu'un rayonnement interagit avec un objet périodique il se produit un phénomène d'interférence qui est aisément visible si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur de la période de l'objet observé. Les cristaux sont périodiques dans les 3 directions de l'espace avec une période, généralement, de l'ordre de l'angström. Le rayonnement X ($0.1 < \lambda < 10 \text{ \AA}$) est donc bien adapté pour l'étude des systèmes cristallins.

3.1 Interaction des rayons X avec la matière

Le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique. Il interagit avec les particules chargées présentes dans la matière, c'est-à-dire les électrons ou les protons. L'interaction avec les électrons est de loin la plus forte. Nous négligerons donc les termes d'interaction avec les protons.

Pour un rayonnement monochromatique de vecteur d'onde \vec{k}_i l'intensité diffusée de vecteur d'onde \vec{k}_f tel que $\vec{k}_i + \vec{q} = \vec{k}_f$ est :

$$I(\vec{q}) = \langle A(\vec{q})A^*(\vec{q}) \rangle \quad (3.1)$$

$\langle \rangle$ signifie valeur moyenne et $A(\vec{q})$ est l'amplitude de l'onde diffusée :

$$A(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}d^3r \quad (3.2)$$

$\rho(\vec{r})$ est la densité électronique du milieu. La diffusion élastique ($|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$) et inélastique ($|\vec{k}_i| \neq |\vec{k}_f|$ par interaction avec les phonons) est prise en compte.

3.2 Diffraction sur monocristal

Si le milieu est périodique, c'est le cas des cristaux, on peut définir un réseau et un motif. L'amplitude diffusée devient :

$$A(\vec{q}) = \sum_n F_n(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_n} \quad (3.3)$$

avec

$$F_n(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{j,n}} \quad (3.4)$$

L'indice n repère le numéro de la maille dans le cristal et l'indice j repère le numéro de l'atome dans la maille. \vec{R}_n est la position de la maille n , $F_n(\vec{q})$ le facteur de structure de la maille n , $f_j(\vec{q})$ le facteur de diffusion atomique de l'atome j et $\vec{r}_{j,n}$ la position de l'atome j dans la maille n .

L'intensité devient :

$$I(\vec{q}) = N \sum_p \langle F_n(\vec{q}) F_{n+p}^*(\vec{q}) \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_p} \quad (3.5)$$

avec N le nombre de maille du cristal.

Le facteur de structure F_n peut se décomposer en deux termes :

$$F_n(\vec{q}) = \langle F(\vec{q}) \rangle + \Phi_n(\vec{q}) \quad (3.6)$$

$\langle F(\vec{q}) \rangle$ correspond au facteur de structure moyen de toutes les mailles du cristal. $\Phi_n(\vec{q})$ correspond à la perturbation due au désordre présent dans la maille n . On peut remarquer que par définition $\langle \Phi_n(\vec{q}) \rangle = 0$.

Avec cette décomposition :

$$\langle F_n(\vec{q}) F_{n+p}^*(\vec{q}) \rangle = |\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 + \langle \Phi_n(\vec{q}) \Phi_{n+p}^*(\vec{q}) \rangle \quad (3.7)$$

L'intensité a donc deux composantes :

$$I(\vec{q}) = N \sum_p \left(|\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 + \langle \Phi_n(\vec{q}) \Phi_{n+p}^*(\vec{q}) \rangle \right) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_p} = I_B(\vec{q}) + I_D(\vec{q}) \quad (3.8)$$

$I_B(\vec{q})$ est l'intensité des réflexions de Bragg et $I_D(\vec{q})$ l'intensité de la diffusion diffuse.

3.2.1 Les réflexions de Bragg

Les réflexions de Bragg proviennent du réseau moyen :

$$I_B(\vec{q}) = N \sum_p |\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_p} = N^2 |\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{q} - \vec{G}) \quad (3.9)$$

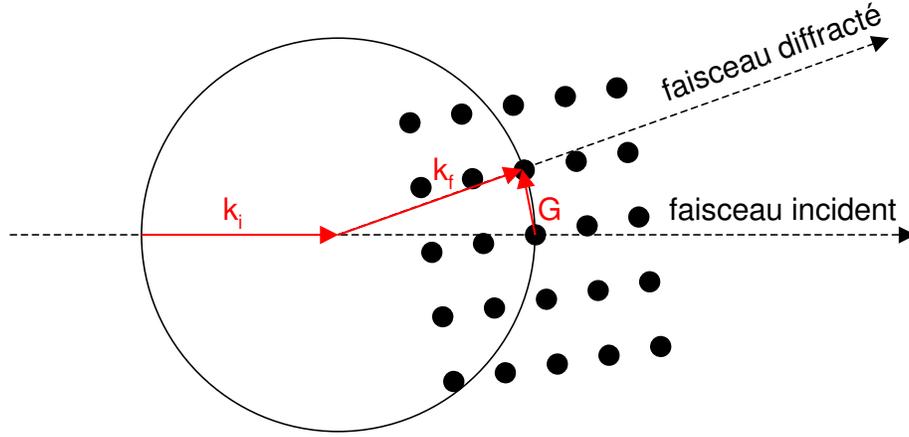


FIG. 3.1 – La construction d’Ewald. Le réseau réciproque est représenté par les cercles noirs. Selon l’orientation du cristal, différents noeuds du réseau réciproque croisent la sphère d’Ewald. Cette construction permet de visualiser la formule 3.9.

\vec{G} est un vecteur du réseau réciproque défini par :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}, \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.10)$$

Un moyen géométrique de visualiser les différentes réflexions est la *construction d’Ewald*. Cette construction se fait à partir d’une sphère (appelée sphère d’Ewald) de rayon $|\vec{k}_i|$ et centrée sur l’échantillon. La seconde intersection de la sphère d’Ewald avec le rayon incident définit le centre du réseau réciproque. Lorsqu’un noeud \vec{G} du réseau réciproque est en intersection avec la sphère d’Ewald il se produit une réflexion de Bragg dans la direction $\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$ et d’intensité $I_B(\vec{G})$ (voir figure 3.1).

3.2.2 La diffusion diffuse

La diffusion diffuse est due au désordre de 1^o espèce du cristal (désordre conservant la périodicité) : phonon, fluctuations de déplacement, désordre de substitution. Son intensité est :

$$I_D(\vec{q}) = N \sum_p \langle \Phi_n(\vec{q}) \Phi_{n+p}^*(\vec{q}) \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_p} \quad (3.11)$$

$$= N \langle \phi_0(\vec{q}) \phi_0^*(\vec{q}) \rangle + N \sum_{p \neq 0} \langle \phi_n(\vec{q}) \phi_{n+p}^*(\vec{q}) \rangle e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_p} \quad (3.12)$$

proportionnelle à N . S’il n’y a pas de corrélations (désordre total) : $\langle \phi_n \phi_{n+p}^* \rangle = \langle \phi_n \rangle \langle \phi_{n+p}^* \rangle = 0$.

3.2.3 Observation de la transition de Peierls

Lorsqu'une transition de Peierls a lieu, la périodicité du cristal change. Il se produit de faible déplacement d'atomes qui suivent cette nouvelle périodicité. Ceci entraîne l'apparition de nouvelles taches de diffraction, appelée réflexions satellites, situées entre les taches de Bragg.

Réflexions satellites

Après l'établissement de la transition de Peierls la nouvelle position dans la maille des atomes de type j est donnée par :

$$\vec{r}_{j,n} = \vec{r}_j + \vec{u}_j \sin(\vec{Q} \cdot \vec{R}_n + \varphi_j) \quad (3.13)$$

Le facteur de structure devient :

$$F_n(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_j + \vec{u}_j \sin(\vec{Q} \cdot \vec{R}_n + \varphi_j)]} \quad (3.14)$$

L'expression $e^{i \cdot z \cdot \sin \theta}$ peut se développer en fonction de Bessel :

$$e^{i \cdot z \cdot \sin \theta} = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} J_\nu(z) \cdot e^{i \cdot \nu \cdot \theta} \quad (3.15)$$

d'où :

$$F_n(\vec{q}) = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} F_\nu(\vec{q}) \cdot e^{i \cdot \nu \cdot \vec{Q} \cdot \vec{R}_n} \quad (3.16)$$

avec

$$F_\nu(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) \cdot J_\nu(\vec{q} \cdot \vec{u}_j) \cdot e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j + \nu \cdot \varphi_j)} \quad (3.17)$$

L'amplitude devient :

$$A(\vec{q}) = \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} F_\nu(\vec{q}) \cdot \sum_n e^{i(\vec{q} + \nu \vec{Q}) \cdot \vec{R}_n} \quad (3.18)$$

D'où l'intensité :

$$I(\vec{q}) = N^2 \sum_{\nu=-\infty}^{+\infty} |F_\nu(\vec{q})|^2 \sum_{\vec{G}} \delta(\vec{q} + \nu \vec{Q} - \vec{G}) \quad (3.19)$$

Quand $\nu = 0$ l'intensité apparaît aux vecteurs du réseau réciproque ce qui donne les réflexions de Bragg de la phase haute température.

Quand $\nu \neq 0$ l'intensité apparaît à $\nu \vec{Q}$ des vecteurs du réseau réciproque : ce sont les réflexions satellites.

Si le déplacement des atomes \vec{u}_j est faible, c'est-à-dire si $\vec{q} \cdot \vec{u}_j \ll 1$, l'expression de $F_\nu(\vec{q})$ peut se simplifier grâce au développement limité de la fonction de Bessel :

$$J_\nu(x) = \frac{1}{\nu!} \left(\frac{x}{2}\right)^\nu \quad (3.20)$$

$F_\nu(\vec{q})$ devient :

$$F_\nu(\vec{q}) = \sum_j f_j(\vec{q}) \left(\frac{\vec{q} \cdot \vec{u}_j}{2}\right)^{|\nu|} \frac{(-1)^\nu}{|\nu|!} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j + \nu \varphi_j)} \quad (3.21)$$

Cette expression indique que $|F_\nu(\vec{q})|^2$ baisse fortement quand ν augmente. Les réflexions satellites harmoniques de $\nu > 1$ sont bien moins intenses que celles de $\nu = 1$. Pour cette raison on observe dans la plupart des cas uniquement les satellites du 1^{er} ordre avec $\nu = 1$.

L'ordre de grandeur caractéristique de $|\vec{q}|$ est 1 \AA^{-1} , celui de $|\vec{u}_j|$ est entre 0.01 et 0.1 \AA , si bien que le rapport d'intensité I_{sat}/I_{Bragg} est entre 10^{-2} et 10^{-4} selon l'amplitude de la modulation.

$$I_{sat} \propto |F_\nu(\vec{q})|^2 \propto |f_j(\vec{q})|^2 \left|\frac{\vec{q} \cdot \vec{u}_j}{2}\right|^{2|\nu|} \frac{1}{|\nu|!^2} \quad (3.22)$$

Or \vec{u}_j est un paramètre d'ordre de la transition de Peierls et on a donc $|\vec{u}_j| \propto (T - T_c)^\alpha$, d'où : $I_{sat} \propto (T - T_c)^{2\alpha}$. La mesure de I_{sat} en fonction de la température permet donc de déterminer la température de transition ainsi que l'exposant critique α .

Diffusion diffuse

Au-dessus de la température de transition nous avons vu que des morceaux de chaînes ont déjà établi une transition de Peierls le long de quelques mailles seulement. Ces différents morceaux de chaînes sont peu ou pas corrélés entre eux. Ils diffusent les rayons X de manière incohérente et donnent lieu à de la diffusion diffuse autour de $\vec{Q} = \vec{Q}_c$. L'anisotropie de la diffusion donne des informations sur la dimensionnalité du système à l'origine de l'instabilité.

Dans l'approximation d'Ornstein-Zernicke et la théorie de Ginzburg-Landau qui traite des fluctuations du paramètre d'ordre, comme on l'a vu dans le chapitre 2 (formule (2.14)), le profil d'intensité du halo diffus est lorentzien et son intensité est : $I(\vec{q}) = k_B T \chi_{struct}(\vec{q})$. Le comportement de $\chi_{struct}(\vec{q})$ en fonction de la température est proportionnel à $(T_{Peierls} - T)^{-\gamma}$ où γ est relié à la nature de la transition de phase. La courbe représentant T/I est proportionnelle à $(T_{Peierls} - T)^{-\gamma}$ ce qui permet de déterminer expérimentalement, par la mesure de l'intensité de la diffusion diffuse, $T_{Peierls}$ et γ .

La forme du halo renseigne sur l'anisotropie des corrélations structurales. $\xi_{//}$ est la longueur de corrélation parallèle aux chaînes, elle représente la longueur moyenne de chaîne qui a transité. ξ_{\perp} est la longueur de corrélation perpendiculaire aux chaînes, elle représente la longueur moyenne de corrélation transverse

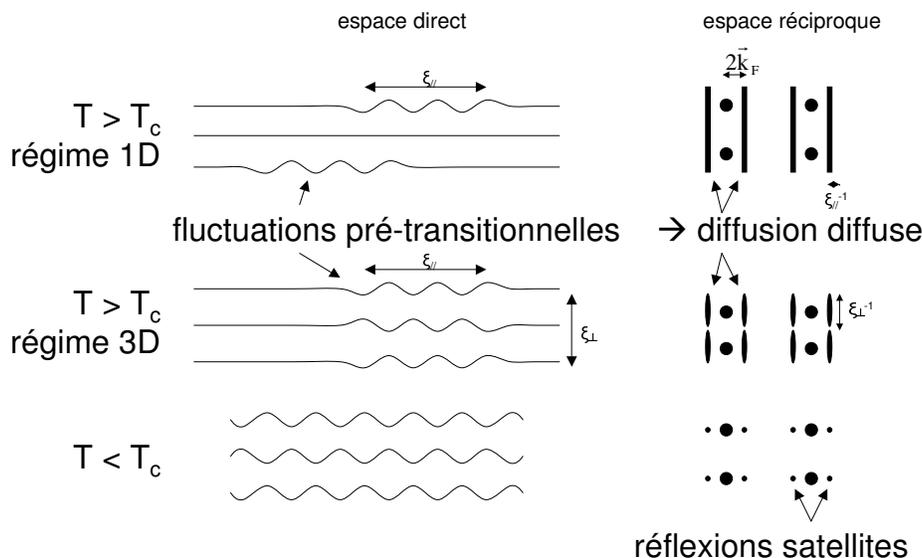


FIG. 3.2 – Schéma du régime de fluctuations prétransitionnelles (régime 1D et 2D/3D) et phase modulée dans l'espace direct et réciproque.

entre chaînes voisines. La détermination de $\xi_{//}$ et ξ_{\perp} se fait en mesurant la demi-largeur à mi-hauteur des halos parallèlement et perpendiculairement à l'axe des chaînes. Il faut ensuite convertir ces mesures faites dans l'espace réciproque en grandeur de l'espace réel après déconvolution par la résolution expérimentale. On distingue deux types de régimes de fluctuations. Le régime 1D ($\xi_{\perp} < d_{\perp}$) dans lequel le halo devient un plan diffus dans l'espace réciproque, après l'intersection avec la sphère d'Ewald il se traduit par une ligne diffuse. Le régime 2D/3D ($\xi_{\perp} > d_{\perp}$) dans lequel le halo a une forme ellipsoïde centrée à \vec{Q}_c des réflexions de Bragg (voir figure 3.2).

3.3 Détermination de structure

La diffraction X permet de déterminer la structure des cristaux. La direction des réflexions de Bragg permet de déterminer les paramètres de maille. L'intensité de ces réflexions nous renseigne sur la position des atomes dans la maille.

Diverses techniques peuvent être mise en oeuvre, parmi elle la diffraction monochromatique sur poudre et sur monocristal.

3.3.1 Diffraction sur poudre

Une poudre est constituée d'une multitude de petits monocristaux de petite taille, typiquement inférieure à une dizaine de microns. Chaque monocristal

a une orientation aléatoire si bien qu'en moyenne toutes les orientations sont également occupées.

Lors de la diffraction, on observe des anneaux concentriques centrés sur l'axe du faisceau direct : c'est le résultat de l'intersection de la sphère d'Ewald avec toutes les orientations possibles du réseau réciproque. Seule l'intensité en fonction de l'angle de réflexion a besoin d'être enregistrée.

A partir de cette mesure, les paramètres de maille peuvent être obtenus grâce à un programme d'indexation automatique des pics mesurés. Ensuite on détermine le (ou les) groupes d'espaces possibles d'après les extinctions systématiques observées. Puis on extrait les intensités de toutes les réflexions observées ($I(hkl)$) et on cherche un modèle structural en utilisant diverses méthodes : la fonction de Patterson, la méthode de l'atome lourd ou les méthodes directes. Enfin on affine le modèle obtenu avec la méthode de Rietveld. Si on connaît déjà le modèle structural, on peut passer directement à l'affinement Rietveld après avoir extrait les $I(hkl)$.

Toutes ces étapes sont exécutées avec l'aide de logiciels adaptés. J'ai utilisé le logiciel FULLPROF [19] pour l'affinement Rietveld sur poudre.

Cette technique d'affinement permet d'affiner des structures malgré le recouvrement des raies dans le diagramme de diffraction et de déterminer des structures modulées. Le principe de cette technique est d'affiner le modèle structural tout en améliorant l'extraction des $I(hkl)$.

Les paramètres d'affinement sont les suivants :

- facteur d'échelle : c'est simplement le facteur global permettant d'ajuster l'intensité calculée avec l'intensité mesurée
- zéro du détecteur
- paramètres de modélisation du fond continu
- paramètres de maille
- position atomique
- facteurs de déplacement atomique global et individuel à chaque atome (isotropes et anisotropes)
- forme et largeur des raies
- tailles des grains
- contraintes sur les grains

La largeur des raies n'est pas identiques pour toutes les raies observées. Elle est influencée par la taille des grains de la poudre et par les contraintes mécaniques qu'ils subissent. La taille de grain influence directement la largeur des raies : plus un cristal est petit plus ces raies de diffraction vont être larges. Les contraintes subies par les grains changent aussi légèrement l'angle de diffraction car les paramètres de maille sont alors modifiés. Les contraintes n'étant pas uniformes, la somme des raies de différents angles produit un effet d'élargissement.

Pour mener à bien un affinement de ce type il faut affiner chaque paramètres les uns après les autres en laissant les paramètres les plus subtils (tailles de grains et contraintes) pour la fin.

Les différents facteurs de confiance sont :

– le facteur de Bragg :

$$R_B = 100 \frac{\sum_{hkl} |I_{obs}(hkl) - I_{calc}(hkl)|}{\sum_{hkl} I_{obs}(hkl)} \quad (3.23)$$

– le facteur de profil pondéré :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{calc,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2}} \quad (3.24)$$

– le facteur de profil pondéré attendu :

$$R_{exp} = 100 \sqrt{\frac{n-p}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2}} \quad (3.25)$$

– le chi carré :

$$\chi^2 = \sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{calc,i}|^2 \quad (3.26)$$

$I_{obs}(hkl)$ est l'intensité de la raie hkl extraite du diffractogramme par la méthode Rietveld. $I_{calc}(hkl)$ est l'intensité de la raie hkl calculée par le modèle. n est le nombre de point expérimentaux indépendants. w_i est le poids de chaque point i : $w_i = 1/\sigma_i^2$ avec σ_i l'écart-type du point i . y_i est la valeur du point i . $y_{calc,i}$ est la valeur du point i calculée par le modèle. p est le nombre de paramètres affinés.

3.3.2 Diffraction sur monocristal

L'avantage du monocristal par rapport à la poudre est qu'il n'y a pratiquement pas de recouvrement entre réflexions. Après avoir extrait l'intensité en fonction des indices de Miller l'affinement de structure se fait de manière similaire à celui d'une poudre.

Pour extraire les $I(hkl)$ le logiciel CrysAlis¹ a été utilisé. Il utilise les images acquises par la caméra CCD ainsi que les conditions expérimentales de leur acquisition. Il commence par repérer tous les pics visibles, puis il propose une maille pour le cristal. Généralement la maille proposée n'est pas celle attendue : les axes $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ peuvent être intervertis, la maille peut être double dans une certaine direction ou bien elle peut ne pas avoir le mode de réseau attendu car certains modes peuvent être décrits selon un autre mode. On la transforme donc pour qu'elle ait la forme conventionnelle. Après cet ajustement, on peut affiner les paramètres de maille ainsi que certains paramètres expérimentaux de telle sorte que le maximum de pics soit indexé.

Quand on est satisfait de l'affinement de la maille on peut passer à l'étape d'extraction des intensités. Le logiciel intègre l'intensité de chaque pic en prenant en compte sa présence éventuelle sur plusieurs images successives. Après

¹logiciel fournit par Oxford Diffraction

cette première intégration il faut corriger de l'absorption les données obtenues. Grâce à une vidéo de l'échantillon en rotation sur un des axes du diffractomètre le logiciel fournit un outil permettant de reconstituer la forme et le facettage de l'échantillon. Cette forme permet de faire les corrections d'absorption. La dernière étape consiste à faire la moyenne des différentes réflexions équivalentes par symétrie.

Après avoir obtenu la liste des $I(hkl)$, on l'utilise pour l'affinement de structure avec le logiciel Jana2000 [20]. Ce logiciel permet de faire des cartes de densité électronique de l'espace direct. En observant la différence entre la densité électronique calculée et celle mesurée (carte de différence de Fourier), on peut identifier plus facilement les atomes dont les paramètres sont mal affinés. Dans ce cas, il apparaît un déficit ou un excès d'électrons sur la carte. Les paramètres affinables sont les mêmes que ceux de la résolution de structure sur poudre.

3.4 Diffraction anormale

3.4.1 Description générale

La diffraction anormale, ou diffraction résonante, consiste à faire varier la longueur d'onde du faisceau X incident autour d'un seuil d'absorption d'un des éléments présents dans le composé observé. Deux méthodes complémentaires peuvent être utilisées : la mesure de l'absorption (XANES : X-ray absorption near edge structure) et la diffraction anormale proprement dite (DAFS : diffraction anomalous spectroscopy).

La proximité du seuil va produire des phénomènes d'absorption/émission des photons X par cet élément. Le photon X peut être absorbé réellement ou virtuellement c'est-à-dire absorbé puis réémis « instantanément ». Ce sont les électrons de coeur (de niveau s ou p) qui vont être excités vers les premiers niveaux inoccupés. L'énergie de ces niveaux ainsi que la probabilité de transition dépend de l'environnement immédiat de l'atome absorbeur. Cette propriété est exploitée pour sonder l'environnement de l'atome absorbeur. On peut même sélectionner le site absorbeur dans le cas de la diffraction.

Pour interpréter les mesures d'absorption ou de diffraction il est nécessaire de les comparer avec une simulation tenant compte des phénomènes d'absorption et de la modification du facteur de diffusion atomique au seuil d'absorption. Pour simuler un spectre XANES ou DAFS il faut calculer la probabilité d'absorption réelle ou virtuelle des photons X. Cette quantité est égale à :

$$P = \sum_{f,g} |\langle f|o|g \rangle|^2 \quad (3.27)$$

avec f un état final, g un état initial et o l'opérateur de transition. Les états initiaux sont des états de coeur très bien connus et normalisés. Les états finaux doivent être calculés pour chaque atome absorbeur différent. Ce calcul est la

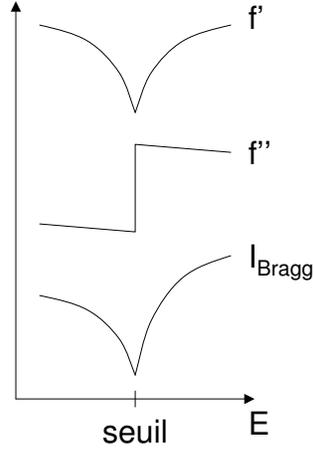


FIG. 3.3 – Variation typique de $f'(E)$, $f''(E)$ et de l'intensité d'une réflexion de Bragg autour du seuil d'absorption.

partie la plus complexe de la simulation. L'opérateur de transition est l'opérateur d'interaction entre un électron et un champ électromagnétique.

Dans le cas de l'absorption, la section efficace d'absorption est :

$$\sigma(\omega) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega \sum_{f,g} |\langle f|o|g \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_g) \quad (3.28)$$

avec α la constante de structure fine et $\hbar\omega$ l'énergie des photons.

Dans le cas de la diffraction, le facteur de diffusion atomique de l'atome absorbeur est modifié à la résonance par une quantité complexe décomposée en $f'(\omega) + if''(\omega)$:

$$f'(\omega) + if''(\omega) = \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{1}{\hbar\omega} \sum_{f,g} \frac{(E_f - E_g)^3 \langle g|o_s^*|f \rangle \langle f|o_e|g \rangle}{\hbar\omega - (E_f - E_g) - i\Gamma/2} \quad (3.29)$$

La figure 3.3 montre l'allure générale de $f'(E)$ et $f''(E)$.

$f''(\omega)$ correspond à l'absorption du composé :

$$\sigma = -4\pi 10^{22} \frac{a_0^2 \alpha^3 m_e c^2}{\hbar\omega} f'' \quad (3.30)$$

avec σ la section efficace d'absorption en megabarn.

$f'(E)$ et $f''(E)$ sont reliés par les relations de Kramers-Kronig qui proviennent uniquement de la causalité du phénomène :

$$f'(E_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E f''(E)}{E_0^2 - E^2} dE \quad (3.31)$$

Le logiciel que j'ai utilisé pour calculer les intensités diffractées est FDMNES créé par Yves Joly [21].

3.4.2 Diffraction anormale et ordre de charge

La valeur du seuil d'absorption dépend de la charge de l'atome absorbeur. Le seuil est décalé vers les hautes énergies si l'atome a une charge positive et réciproquement vers les basses énergies si l'atome a une charge négative.

Si un ordre de charge est présent dans un composé, il existe différents sites contenant le même type d'atome mais avec une charge différente (par exemple $+ - + - + -$ etc). Lors de la diffraction, ces atomes ont un facteur de diffusion atomique différent selon leur charge. Si on se met dans l'approximation où l'on considère que la géométrie des sites n'est pas affectée par cet ordre de charge et que la forme des spectres XANES au seuil est identique pour les deux états, on peut le décomposer de la façon suivante :

$$f_{charge+}(E) \approx f_{neutre}(E - \delta E) \approx f_{neutre}(E) - \frac{\partial f_{neutre}(E)}{\partial E} \delta E \quad (3.32)$$

Si on mesure une réflexion de Bragg qui met en opposition de phase les différents sites il va apparaître un effet de dérivé :

$$f_{charge+}(E) - f_{charge-}(E) \approx -2 \frac{\partial f_{neutre}(E)}{\partial E} \delta E \quad (3.33)$$

On remarque donc qu'il va apparaître un effet proportionnel à la dérivée du facteur de diffusion atomique de l'atome neutre et au décalage en énergie dû à la différence de charge des atomes. La dérivée est maximum au seuil d'absorption. On devrait donc voir un fort effet à l'énergie seuil qui s'ajoute au facteur de structure moyen des réflexions. Cette contribution est donc relativement importante sur les raies faibles (raies de surstructures par exemple). De plus, le décalage en énergie est proportionnel à la charge de l'atome. On a donc un outil pour mesurer la valeur d'un ordre de charge en comparant l'expérience avec la simulation.

Cette méthode a été utilisée avec succès dans le cas du composé NaV_2O_5 . Un ordre de charge de 0.04 électron a pu être mis en évidence [22, 23].

3.4.3 Le programme FDMNES

Ce programme permet de calculer les états finaux utilisés dans la formule 3.27. Il peut utiliser 2 méthodes différentes : la méthode de la diffusion multiple et celle des différences finies. Ces 2 méthodes reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant l'approximation de la densité locale pour décrire les phénomènes multi-électroniques. La méthode des différences finies est plus simple dans son principe mais nécessite beaucoup plus de ressource informatique que la méthode de la diffusion multiple.

Méthode des différences finies

Cette méthode consiste à discrétiser l'équation de Schrödinger sur un maillage aussi dense que possible et ensuite à calculer les solutions. Cette méthode

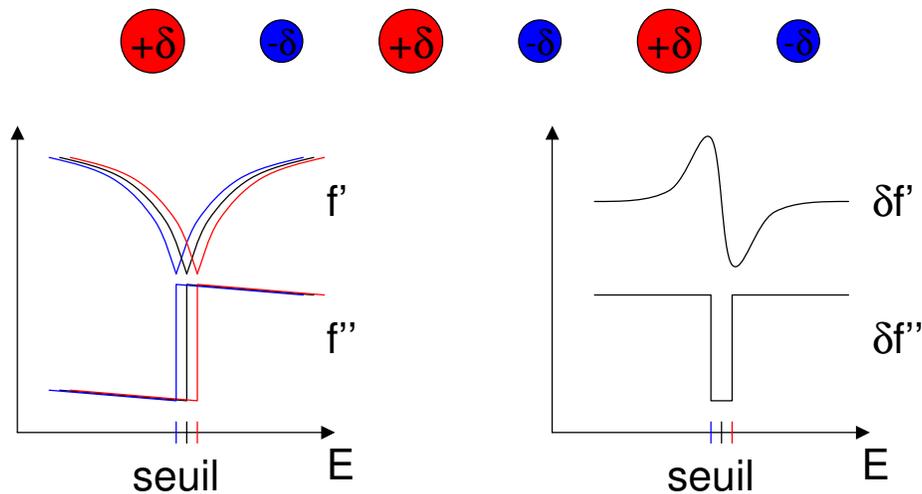


FIG. 3.4 – Schéma représentant l'effet d'un ordre de charge de type $+ - + - \dots$ sur les réflexions satellites. A gauche est représenté la partie réelle et imaginaire du facteur de diffusion anomal sans charge (en noir) et avec charge (en couleur). A droite est représenté la différence entre les facteurs de diffusion des atomes de charge $+$ et de charge $-$: le léger décalage en énergie fait apparaître un effet de dérivé.

est la plus précise des 2 puisqu'elle ne fait aucune hypothèse sur la forme du potentiel utilisé. Le temps de calcul de cette méthode est malheureusement beaucoup plus grand que l'autre et la mémoire vive requise aussi. Ceci constitue une limite dans son utilisation.

Méthode des diffusions multiples

Cette méthode utilise la fonction de Green définie par :

$$G^+(k) = \frac{1}{k^2 - H + i\epsilon} = PP \left(\frac{1}{k^2 - H} \right) - i\pi\delta(k^2 - H) \quad (3.34)$$

avec $H = -\nabla^2 + V$ le laplacien réduit et ϵ un nombre infinitésimal positif. La partie imaginaire de la fonction de Green est reliée à la densité d'état $\delta(E_f - E_g - \hbar\omega)$ présente dans la formule 3.28.

Le principe de cette méthode est de considérer qu'il y a une onde incidente et des ondes réfléchies par les atomes via un potentiel V . L'équation à résoudre est l'équation de Lippman-Schwinger qui est la formulation intégrale de l'équation de Schrödinger :

$$\psi_f(\vec{r}) = J_f(\vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi_f(\vec{r}') d^3r' \quad (3.35)$$

avec G_0 la fonction de Green libre correspondant à un potentiel nul et J_f l'onde

excitatrice incidente. Le potentiel choisi est de type *muffin-tin* : il est sphérique à l'intérieur d'une petite sphère autour des atomes et constant à l'extérieur.

Pour résoudre plus rapidement les équations impliquées par cette méthode, l'équivalent d'un développement limité est fait et est tronqué. Ceci implique une approximation qui n'est pas valable aux alentours du seuil d'absorption (≈ 1 eV). Il est donc possible que le calcul ne rende pas bien compte de cette région.

Paramètres du programme

Ce programme nécessite évidemment la structure du composé ainsi que le seuil étudié.

Ensuite, les paramètres essentiels sont : la gamme d'énergie sur laquelle est effectué le calcul, la méthode utilisée, le degré de développement multipolaire du potentiel, le rayon de l'agrégat et les paramètres de convolution.

L'effet de l'excitation d'un électron de coeur est local, c'est pourquoi le programme considère un agrégat d'atome centré autour de l'atome absorbeur. Le rayon de cet agrégat permet de prendre en compte plus ou moins d'atomes autour de l'absorbeur. Il est évident que plus l'agrégat est grand plus le calcul est proche de la réalité et plus le calcul est long.

Quand le programme a fini de calculer l'ensemble des états excités, il calcule le spectre d'absorption en convoluant les états par une lorentzienne et en tenant compte de leurs taux d'occupation. Le niveau de Fermi, la largeur des niveaux et leur probabilité d'occupation ne sont pas calculés. Ils doivent être choisis par l'utilisateur par plusieurs fonctions du programme.

S'il y a plusieurs sites cristallographiques pour l'atome résonant, les différents environnements mènent à des seuils légèrement différents pour chaque site. C'est pourquoi il faut donner un décalage en énergie propre à chaque site pour que le niveau fondamental soit le même pour tous. Le programme donne l'énergie nécessaire pour extraire l'électron du niveau fondamental (valeur E_{psii}). Pour harmoniser tous les atomes il faut calculer le E_{psii} moyen puis décaler le spectre de chaque atome de la différence entre leur E_{psii} et le E_{psii} moyen. Plus E_{psii} est grand plus il faut d'énergie pour extraire l'électron donc le spectre de cet atome doit être décalé vers les grandes énergies.

Simulation et fit d'un ordre de charge

Un ordre de charge peut se simuler simplement en indiquant la charge de chaque atome de la structure. Dans ce cas il faut faire un calcul entier pour chaque valeur de l'ordre de charge.

Une méthode plus simple consiste à faire le calcul sans ordre de charge puis un seul calcul avec un ordre de charge de la valeur espérée. Plus un site est chargé plus l'énergie nécessaire pour extraire un électron est grande. En utilisant encore les valeurs de E_{psii} on détermine le décalage en énergie proportionnel à la charge pour chaque site. Ensuite on peut calculer simplement en changeant le décalage en énergie pour la partie convolution. Cette étape est quasi-instantanée.

Le programme permet de comparer la simulation et l'expérience. Il calcule pour chaque réflexions et chaque valeur de l'ordre de charge un facteur de confiance. En traçant la courbe des facteurs de confiance on peut déterminer l'optimum pour l'ordre de charge.

Il existe 3 facteurs de confiances différents : D_1 , D_2 et R_X .

$$D_1^{(i)} = \frac{1}{2} \int \left| \frac{f_{th}^{(i)}(e)}{c_{th}^{(i)}} - \frac{f_{exp}^{(i)}(e)}{c_{exp}^{(i)}} \right| de \quad (3.36)$$

$$D_2^{(i)} = \frac{1}{2} \int \left| \frac{F_{th}^{(i)}(e)}{c_{th}^{(i)}} - \frac{F_{exp}^{(i)}(e)}{c_{exp}^{(i)}} \right| de \quad (3.37)$$

avec $f(e)$ les spectres des raies calculés ou mesurés, $c = \int_{E_{min}}^{E_{max}} f(e) de$ et F l'intégrale des f .

$$R_X^{(i)} = \frac{13 \sum_e \left| c^{(i)} f_{th}^{(i)}(e) - f_{exp}^{(i)}(e) \right|^2}{6 \sum_e \left| f_{exp}^{(i)}(e) \right|^2} \quad (3.38)$$

avec $c^{(i)}$ tel que $\frac{\partial R_X^{(i)}}{\partial c^{(i)}} = 0$.

La somme des facteurs de confiance pour l'ensemble des n spectres se fait ainsi :

$$D_{1,2} = \sum_{i=1,n} p_i D_{1,2}^{(i)} \quad (3.39)$$

$$R_X = \frac{6}{13} \left(\frac{3}{2n} + \frac{2}{3} \right) \sum_{i=1,n} p_i R_X^{(i)} \quad (3.40)$$

avec $p_i = \frac{E_{max}^{(i)} - E_{min}^{(i)}}{\sum_{i=1,n} E_{max}^{(i)} - E_{min}^{(i)}}$.

Le minimum de R ou D donne la valeur optimale de l'ordre de charge.

Chapitre 4

Montages expérimentaux

4.1 Source de rayons X

Deux sources différentes ont été utilisées : tube ou anode tournante et synchrotron.

4.1.1 Tube et anode tournante

Dans un tube à rayons X des électrons sont arrachés à un filament de tungstène puis accélérés jusqu'à l'anode avec laquelle ils interagissent et émettent des rayons X. Le spectre de rayonnement est composé d'un fond continu produit par la décélération des électrons quand ils pénètrent dans l'anode et de raies d'émission caractéristiques des atomes de l'anode. Les principales raies d'émission sont bien plus intenses que le fond continu.

Les anodes tournantes fonctionnent selon le même principe que les tubes. La différence est que l'anode est mieux refroidie que le tube du fait de sa rotation. Ceci permet d'augmenter la puissance du générateur et donc le flux de rayons X en sortie.

4.1.2 Rayonnement synchrotron

L'inconvénient principal des tubes est l'impossibilité de changer continûment la longueur d'onde tout en conservant un flux raisonnable. Le rayonnement synchrotron est produit lors de la déviation d'un faisceau d'électrons ou de positrons par un champ magnétique. Toute particule chargée relativiste subissant une accélération centripète (ce qui est le cas lorsqu'elle évolue dans un champ magnétique perpendiculaire à sa vitesse) émet un rayonnement. Ce principe est utilisé pour produire un rayonnement dans la gamme de longueur d'onde X. Le spectre en énergie est continu ce qui permet d'ajuster la longueur d'onde en conservant un flux important. Cette caractéristique est fondamentale pour faire de la diffraction anormale puisque cette méthode nécessite de faire varier la longueur d'onde continûment autour d'un seuil d'absorption.

4.1.3 Monochromatisation du faisceau

L'essentiel des expériences réalisées en laboratoire sur tube ou anode tournante, ou sur synchrotron, ont été réalisées avec un faisceau monochromatique.

Pour se faire, nous utilisons au laboratoire un monochromateur double courbure de graphite. Dans le cas de BaVS_3 , composé très absorbant, nous avons utilisé la raie K_α du molybdène d'énergie 17.5 keV et de longueur d'onde 0.7106 Å. Nous avons eu le choix entre des anodes en molybdène et des anodes en cuivre. Le coefficient d'absorption de BaVS_3 est de 12.1 mm^{-1} pour la raie K_α de l'anode Mo (0.71 Å) et de 102 mm^{-1} pour l'anode Cu (1.54 Å). Comme l'absorption est environ 8 fois plus importante pour le cuivre, on a choisi d'utiliser la raie $K_\alpha = 0.7106 \text{ Å}$ du molybdène.

L'angle de diffraction est le même pour toutes les longueurs d'onde harmoniques de la longueur d'onde sélectionnée. C'est pourquoi le monochromateur les laisse passer et cela crée de la diffusion parasite. Pour éviter cette pollution on s'arrange pour ne pas produire les longueurs d'onde harmoniques. Ceci est possible en ajustant la tension du générateur en dessous du seuil d'émission de l'harmonique 1. Dans le cas du molybdène, ce seuil est 35 keV.

Sur synchrotron, la monochromatisation se fait en utilisant un double monochromateur de silicium qui permet de sélectionner la longueur d'onde voulue parmi le spectre « blanc » du faisceau incident. Le choix d'un double monochromateur permet de faire varier la longueur d'onde sans changement de la direction du faisceau de sortie. De plus, avant ce double monochromateur, un miroir en réflexion totale agit comme un filtre passe-haut en longueur d'onde, ce qui permet d'éliminer les harmoniques de la longueur d'onde sélectionnée (voir figure 4.1).

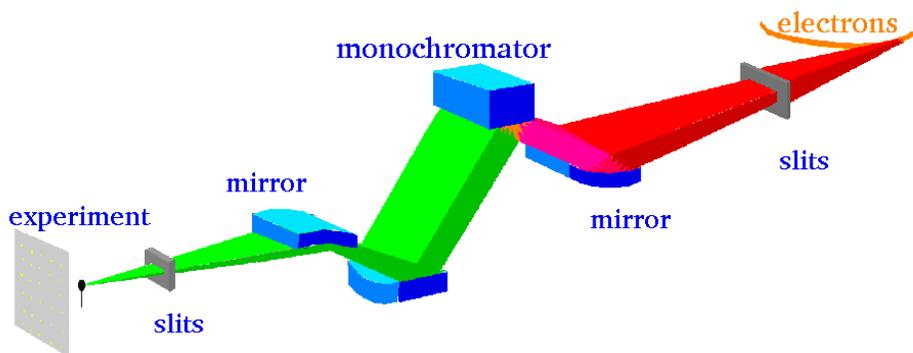


FIG. 4.1 – Schéma de l'optique de la ligne D2AM à l'ESRF. Le miroir situé après le double-monochromateur sert à faire converger le faisceau verticalement.

4.2 Méthode film fixe-cristal fixe

4.2.1 Description

Dans cette méthode, l'échantillon est un monocristal fixe par rapport au faisceau incident. Le faisceau de rayon X utilisé est monochromatique. Les conditions de diffraction sont néanmoins réalisées grâce à la divergence naturelle du faisceau. L'enregistrement des diagrammes de diffraction se fait à l'aide d'un film photo ou d'une image-plate de forme cylindrique. Les image-plates sont des détecteurs de rayons X bidimensionnels. Ils sont sensibles aux rayons X par l'intermédiaire d'une molécule qui s'excite en recevant un photon X. Après la pose, l'image-plate est mise dans un scanner qui désexcite chaque point de l'image. En se désexcitant la molécule émet un photon dont la longueur d'onde est située dans le bleu. Le scanner compte le nombre de photons bleus émis. On obtient ainsi une image numérique équivalente à une photo. L'image-plate peut se réutiliser après désexcitation totale.

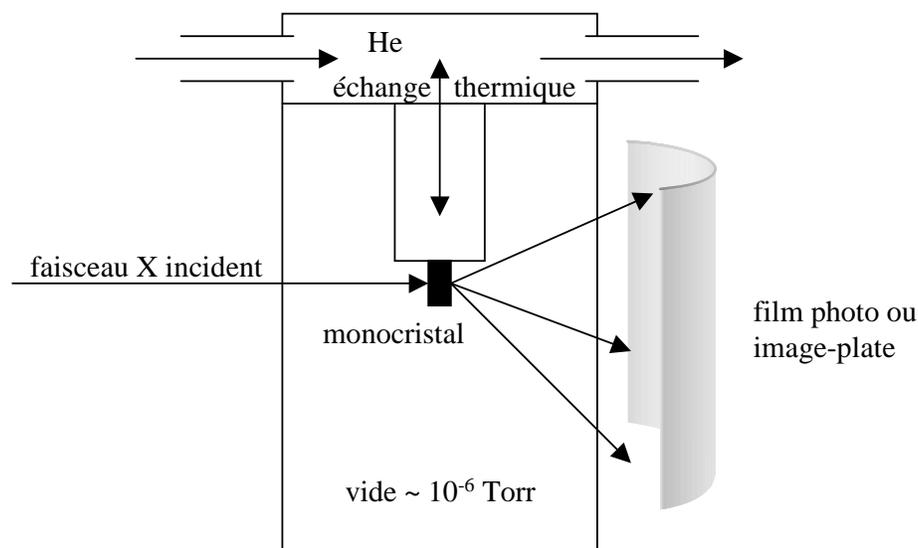


FIG. 4.2 – Schéma du montage film fixe-cristal fixe.

4.2.2 Montage cryogénique

Pour observer l'influence de la température, en particulier à basse température, l'échantillon est placé dans une enceinte sous vide secondaire (10^{-6} Torr) et refroidi par un cryo-générateur à circuit fermé d'hélium utilisant la détente de Joule-Thomson de l'hélium gazeux. L'échange thermique se fait par contact avec le porte-échantillon. La plus basse température atteignable est d'environ 10 K. La précision de mesure de la température est de ± 0.5 K.

4.2.3 Informations obtenues

Cette méthode permet d'avoir une vue d'ensemble du réseau réciproque et de détecter plus facilement l'apparition d'effets structuraux nouveaux même très faibles. Il est en effet possible avec nos montages, exempts de diffusion parasite de mesurer jusqu'à 10^{-5} - 10^{-6} fois l'intensité des réflexions de Bragg. En particulier, on peut observer avec ce montage les réflexions satellites et la diffusion diffuse apparaissant à la transition de Peierls et trouver le vecteur $\vec{Q}_c = (2k_F, q_\perp)$ de la modulation structurale. Pour des mesures plus quantitatives on utilise plutôt le diffractomètre 3-cercles.

4.3 Diffractomètre 3-cercles

Le diffractomètre 3-cercles est un montage original composé de :

- un détecteur ponctuel qui compte le nombre de photons d'énergie fixée (pour éviter la pollution des harmoniques de la longueur d'onde sélectionnée) diffusés dans une direction précise de l'espace
- un moniteur mesurant le flux du faisceau incident pour pouvoir travailler à flux constant
- 2 cercles permettant d'orienter le détecteur dans la direction souhaitée
- 1 autre cercle permettant d'orienter l'échantillon autour d'un axe vertical fixe

La source de rayons X est un tube à anode tournante. La température de l'échantillon est contrôlée par un montage cryogénique de même nature que celui du montage film fixe-cristal fixe. La plus basse température qu'il est possible d'atteindre est 12 K. La précision de mesure de la température est de ± 0.5 K. Tous ces éléments sont pilotés à l'aide d'un ordinateur utilisant le logiciel SPEC.

Ce montage permet de mesurer précisément intensité et largeur des réflexions de Bragg, des réflexions satellites et de la diffusion diffuse dans une large portion de l'espace réciproque.

4.4 Diffractomètre 4-cercles ESRF

Les expériences de diffraction anormale ont été effectuées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur les lignes ID20 et D2AM avec une source synchrotron et un diffractomètre 4-cercles. Ce diffractomètre possède 3 cercles pour orienter l'échantillon et un cercle pour le détecteur. Le détecteur évolue dans le plan vertical.

Sur la ligne BM1A (Swiss-Norwegian), un diffractomètre 6-cercles de géométrie Kappa a été utilisé. La particularité de cette géométrie est que les cercles orientant l'échantillon n'ont pas des axes de rotation perpendiculaires. L'un des axes a un angle de 60° par rapport à la normale aux autres axes. L'avantage de cette géométrie est qu'il y a beaucoup moins de zones d'ombre dues aux divers

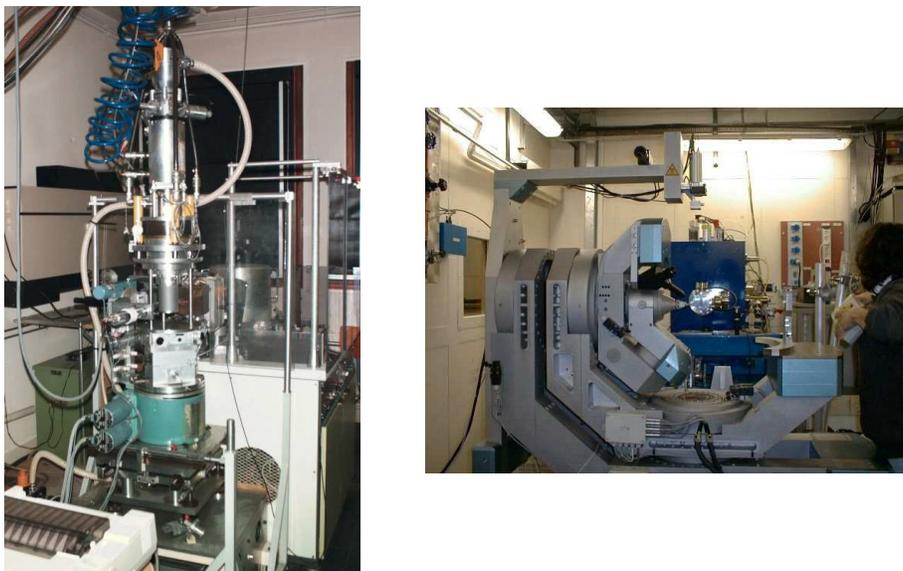


FIG. 4.3 – Photos du diffractomètre 3-cercles du laboratoire (à gauche) et du diffractomètre 6-cercles kappa de la ligne BM1A à l'ESRF (à droite).

supports des cercles coupant le faisceau incident ou réfléchi par rapport à une géométrie totalement orthogonale.

4.5 Diffractomètre 2-cercles ESRF

Nous avons utiliser un diffractomètre 2-cercle pour l'acquisition du spectre de diffraction de poudres à l'ESRF sur la ligne ID31. Il est composé d'un cercle qui fait tourner le capillaire contenant la poudre de notre échantillon et d'un autre cercle pour les détecteurs. Le bras détecteur comportent 9 détecteurs décalés de 2 degrés les uns par rapport aux autres ce qui permet d'acquérir 9 fois plus rapidement un spectre.

4.6 Montage des échantillons

Les porte-échantillons sont en cuivre. Les échantillons sont collés avec de la laque d'argent pour avoir le meilleur contact thermique possible avec le doigt froid du cryostat. S'il n'est pas possible de coller directement l'échantillon sur le porte-échantillon, il est collé sur un fil électrique préalablement aplati avec un étau pour agrandir la surface de contact entre l'échantillon. Puis le fil est lui-même collé sur le porte-échantillon. Cette méthode permet d'éviter de la diffusion parasite si les échantillons sont de petites tailles.

Chapitre 5

Présentation de BaVS_3

Plusieurs raisons incitent à étudier ce composé. Il est unidimensionnel car il est constitué de chaînes de vanadium faiblement couplées entre elles. Or, les systèmes 1D sont connus pour présenter un riche diagramme de phases comme nous l'avons vu au chapitre 2. De plus, c'est un système où les corrélations électroniques sont fortes. En effet, des mesures de photoémission ont montré l'absence de marche au niveau de Fermi [24] (voir figure 5.1). Ceci traduit l'absence de quasi-particules et donc la présence de fortes corrélations électroniques suggérant un comportement type liquide de Luttinger (voir chapitre 2). Enfin ce composé est intéressant effectivement car il présente une succession de transitions de phase : une transition structurale à 240 K, une transition métal-isolant à 70 K et une transition magnétique à 30 K. Ces deux dernières transitions ont une origine controversée depuis 20 ans.

Les interprétations de la transition métal-isolant proposées dans la littérature sont très variées. Il s'agirait soit d'une transition de Mott-Hubbard [24], ou d'onde de densité de spin ou encore de spin-Peierls [25, 26]. Quant à la transition magnétique un ordre orbital frustré par l'arrangement triangulaire des chaînes de vanadium est proposé [27]. L'apport d'une étude structurale détaillée serait donc très importante.

5.1 Structure

Ce composé a été synthétisé par Gardner en 1968 [28]. Il est constitué de chaînes de vanadium. Chaque vanadium est au centre d'un octaèdre de sulfures qui sont liés par face le long de la chaîne (voir figure 5.2). A température ambiante il cristallise en système hexagonal, son groupe d'espace est $P6_3/mmc$, avec $a_H = 6.71 \text{ \AA}$ et $c_H = 5.61 \text{ \AA}$.

Une autre manière de décrire cette structure est de la voir comme l'empilement selon \vec{c} de plans compacts de BaS_3 en suivant la série ABAB par analogie avec la structure du graphite. Le vanadium se place en position interstitielle octaédrique de manière à former des chaînes.

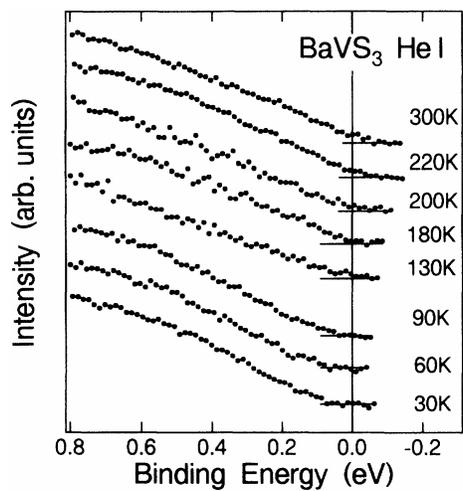


FIG. 5.1 – Spectre de photoémission de BaVS_3 en fonction de la température montrant une absence de marche de Fermi. Ceci indique la présence de fortes corrélations électroniques et suggère un comportement type liquide de Luttinger [24].

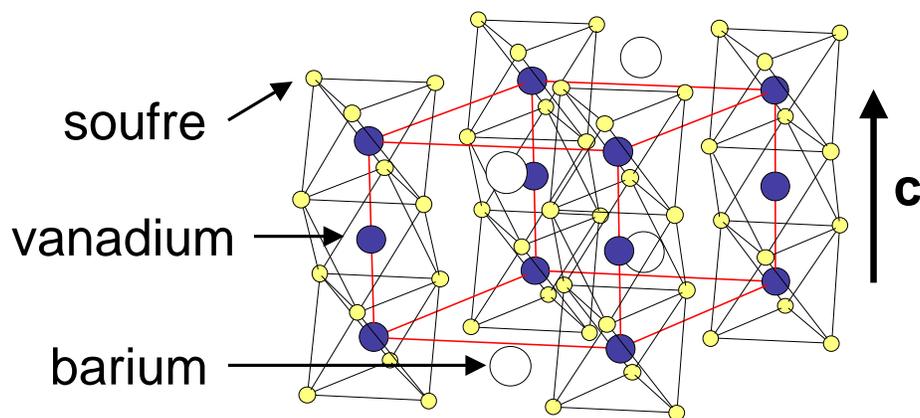


FIG. 5.2 – Structure de BaVS_3 à température ambiante.

La distance V-V intra-chaîne est 2.8 Å tandis que la distance V-V inter-chaîne est 6.75 Å. Pour cette raison nous attendons un comportement unidimensionnel de ce composé.

5.2 Synthèse des échantillons

La synthèse de la poudre que j'ai utilisée a été effectuée par l'équipe de Martha Greenblatt. Un mélange de BaCO_3 et de V_2O_5 d'une pureté supérieure à 99.99% et respectant la stoechiométrie 2/1 a été mis sous forme de pastille puis chauffé dans un flux d'azote bullant à travers du CS_2 liquide. La cuisson a duré 5 heures à 500°C, puis 5 heures à 600°C, et pour finir 114 heures à 900°C entrecoupé de 2 polissages de l'échantillon. La poudre finale obtenue ensuite avait une taille de grain d'environ 1 μm . Une mesure de susceptibilité magnétique montre un comportement typique du composé pur : ceci indique que la stoechiométrie en soufre est respectée.

En ce qui concerne les monocristaux, j'ai utilisé des cristaux synthétisés par Chang au LEPES (CNRS-Grenoble), Helmut Berger de l'EPFL (Lausanne) et l'équipe de Martha Greenblatt (Rutgers). La synthèse de monocristaux est faite à partir de la poudre en utilisant un flux de BaCl [28] ou de Te [29]. Dans le cas du flux de BaCl , un mélange de poudre et de flux est placé dans une ampoule de silice et chauffé à 1050°C pendant 12 à 24 heures la température est baissée de 1050 à 800°C au rythme de 3° par heure puis jusqu'à température ambiante à 50° par heure. Les monocristaux ainsi obtenus ont la forme d'aiguille de quelques millimètres de long avec un facettage hexagonal.

Les échantillons dopés que j'ai utilisés ont été faits par l'équipe de Martha Greenblatt. La méthode est identique à celle utilisée pour le composé pur en ajoutant en bonne proportion les éléments dopants lors de la synthèse de la poudre.

5.3 Structure électronique

D'un point de vue ionique on a $\text{Ba}^{2+}\text{V}^{4+}\text{S}_3^{2-}$. D'où la présence d'un électron sur l'orbitale 3d du vanadium. Toute la physique de ce composé est liée à cet électron d. L'environnement octaédrique du vanadium lève la dégénérescence du niveau d :

- 2 niveaux de haute énergie (e_g)
- 3 niveaux de basse énergie (t_{2g}) dont :
 - un niveau nommé d_{z^2}
 - 2 niveaux nommés $e(t_{2g})$

L'orbitale d_{z^2} est l'orbitale usuelle $3z^2 - r^2$ avec l'axe z selon \vec{c} . L'octaèdre de soufre est incliné par rapport à l'axe \vec{c} , il a 2 de ses faces triangulaires perpendiculaires à cet axe. C'est pourquoi les niveaux $e(t_{2g})$ sont une combinaison linéaire des niveaux d usuels : $\sqrt{2/3}xy - \sqrt{1/3}yz$ et $-\sqrt{2/3}(x^2 - y^2) - \sqrt{1/3}xz$ (voir figure 5.3) [30]. On peut remarquer que les noms des niveaux ainsi que leurs

énergies sont différents de ceux utilisés pour les manganites car les octaèdres n'ont pas la même orientation.

La structure de bande a été calculée par différentes méthodes : ab-initio [31], liaison forte [30] et LDA [32]. Les résultats sont similaires. A température ambiante on remarque 3 bandes qui croisent le niveau de Fermi (voir figure 5.4) :

- une bande large (≈ 1 eV) quasi 1D dirigée selon l'axe \vec{c}^* , quasiment remplie (94%) et principalement constituée par le recouvrement des orbitales d_{z^2}
- 2 bandes dégénérées étroites (≈ 0.2 eV), principalement constituée par le recouvrement des orbitales $e(t_{2g})$

Cette structure électronique fait apparaître 2 catégories d'électrons qui vont déterminer la physique du composé. Des électrons d_{z^2} délocalisés qui vont contribuer à la conduction électrique et des électrons $e(t_{2g})$ localisés qui vont contribuer au magnétisme.

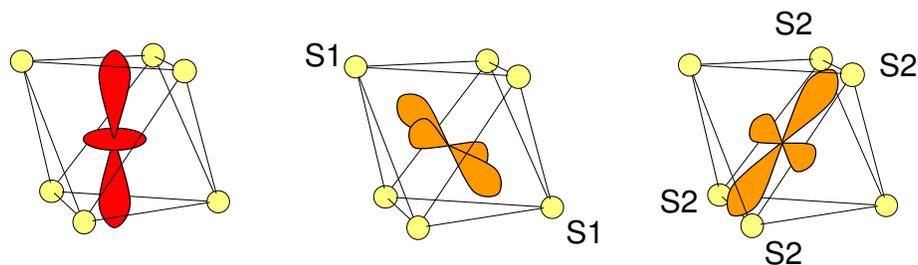


FIG. 5.3 – Représentation de l'orbitale d_{z^2} en rouge et des orbitales $e(t_{2g})$ en orange (au milieu la $\sqrt{2/3}xy - \sqrt{1/3}yz$ et à droite la $-\sqrt{2/3}(x^2 - y^2) - \sqrt{1/3}xz$). Les lobes de l'orbitale d_{z^2} pointent vers le centre des faces triangulaire du haut et du bas. Ceux de l'orbitale $e(t_{2g})$ du milieu pointent vers les soufres S1 et ceux de l'orbitale $e(t_{2g})$ de droite pointent vers le milieu des arêtes du carré défini par les soufres S2.

5.4 Transition structurale

A $T_S = 240$ K, il se produit une transition structurale : le système passe d'une symétrie hexagonale à orthorhombique. Il apparaît un zigzag d'amplitude 0.25 Å selon y dans la chaîne de vanadium. A 100 K, $a_O = 6.75$ Å, $b_O = 11.48$ Å et $c_O = 5.60$ Å, le groupe d'espace est $Cmc2_1$.

Ce groupe d'espace a été récemment remis en question par Inami et al [33] qui proposait le groupe $Cmcm$ dans lequel il n'y a pas de zigzag de la chaîne de vanadium. Notre étude structurale sur poudre [34] a montré clairement que le groupe d'espace $Cmc2_1$ est le bon (voir partie 6.3).

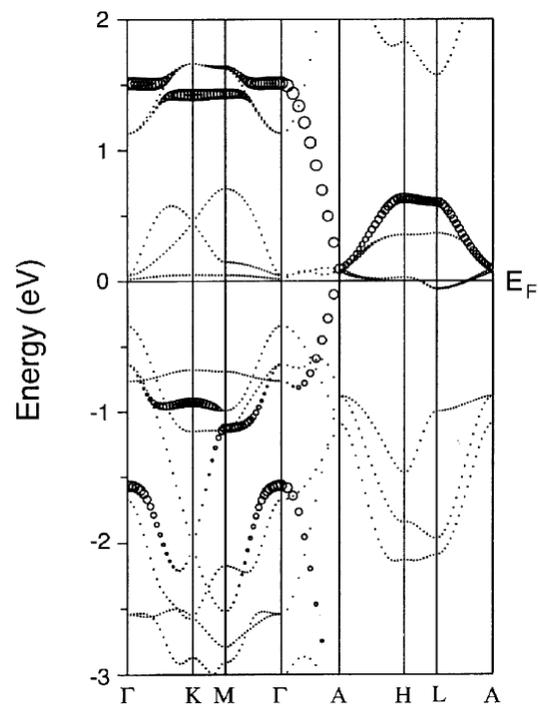


FIG. 5.4 – Structure de bande calculée avec la méthode FP-LAPW [30]. Le rayon des cercles indique la proportion des orbitales d_{z^2} .

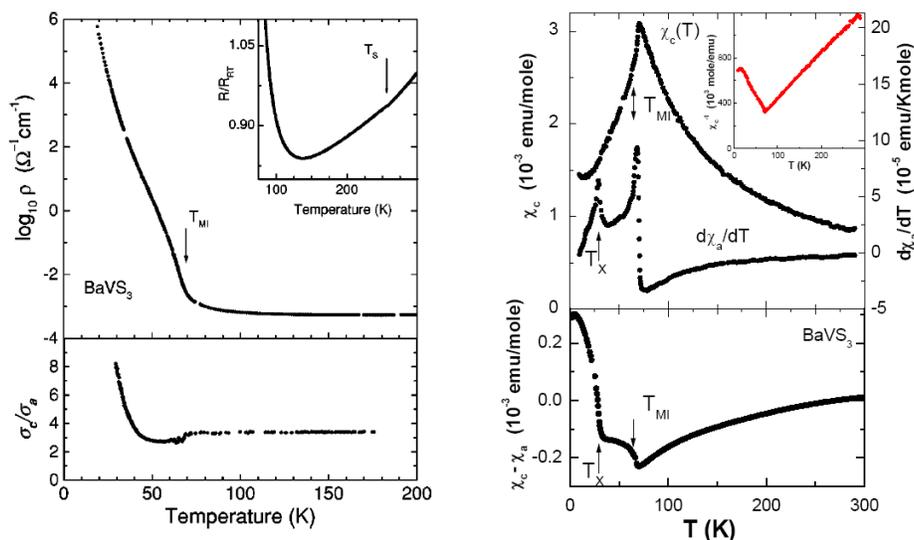


FIG. 5.5 – Résistivité (à gauche) et susceptibilité magnétique (à droite) en fonction de la température [27].

5.5 Transition métal-isolant

Ce composé est métallique à haute température et subit une transition métal-isolant à $T_{MI} = 70 \text{ K}$ [35] (voir figure 5.5). Cette transition s'observe dans d'autres propriétés : paramètres de maille [36], chaleur spécifique [26] (voir figure 5.6). A plus haute température on peut observer des effets précurseurs : la résistivité présente un minimum vers 130 K tandis que la chaleur spécifique a un excédent entre 130 et 240 K. On remarque aussi dans le pouvoir thermoélectrique un excès avant la transition [37] (voir figure 5.7).

Du point de vue magnétique ce composé présente, à haute température, des corrélations ferromagnétique avec une température de Curie-Weiss $\theta \approx 10 \text{ K}$ [27]. Le moment magnétique (μ_{eff}) déduit de la loi de Curie est de $1.2 \mu_B$, ce qui correspond à environ 0.5 électron localisé par vanadium. On observe une légère dispersion des valeurs publiées : de 1.02 à $1.2 \mu_B$ pour μ_{eff} et de 10 à 45 K pour θ [24, 27].

Ce comportement magnétique est modifié à T_{MI} : la susceptibilité chute mais reste finie. La chute de susceptibilité à T_{MI} est supérieure à la valeur de $\chi(300 \text{ K})$ qui devrait correspondre à la contribution de Pauli des électrons d_{z^2} s'il n'y avait pas de magnétisme localisé.

5.6 Transition magnétique basse température

A $T_X = 30 \text{ K}$, une autre transition a lieu. Cette transition est de nature magnétique. Elle est observée dans l'anisotropie de la susceptibilité magnétique

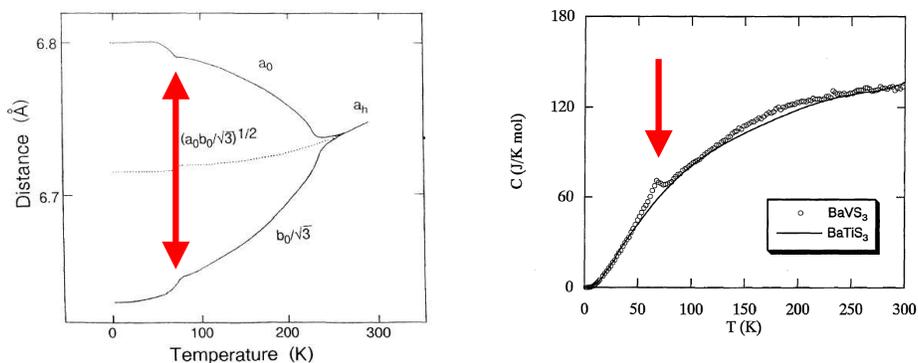


FIG. 5.6 – Évolution des paramètres de mailles a et b avec la température (à gauche). On observe la transition structurale à T_S et une anomalie à T_{MI} . Chaleur spécifique de BaVS_3 comparée à celle de BaTiS_3 (à droite). On observe un excès de chaleur spécifique entre 130 et 240 K ainsi qu'une anomalie à T_{MI} .

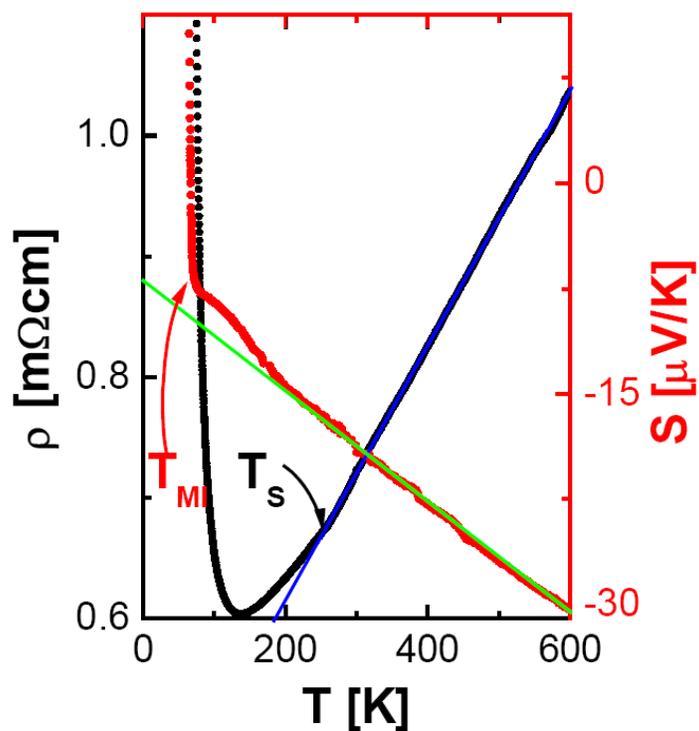


FIG. 5.7 – Graphique présentant le pouvoir thermoélectrique ainsi que la résistivité jusqu'à 600 K. On observe sur la résistivité un comportement linéaire en température et un changement de pente à T_S avec un minimum vers 130 K. Le pouvoir thermoélectrique présente une déviation à la linéarité en dessous de 170 K (figure tirée de [37]).

[27] (voir figure 5.5). En résonance de spin de muon il est clairement établi l'apparition d'un ordre magnétique sous T_X caractérisé par l'apparition d'oscillations de type Kubo-Toyabe dans l'asymétrie de spin de muon sous T_X [38] (voir figure 5.8). Cet ordre a aussi été observé par diffraction de neutron sur poudre. Le vecteur d'onde déterminé à partir de 4 raies de surstructure purement magnétiques est incommensurable : $(0.226\ 0.226\ 0)_H$ (dans la maille hexagonale) [39] (voir figure 5.8).

Des mesures de résonance nucléaire quadrupolaire également montrent un gradient de champ électrique sous T_X . Ceci a été interprété comme le signe d'un ordre orbital [40].

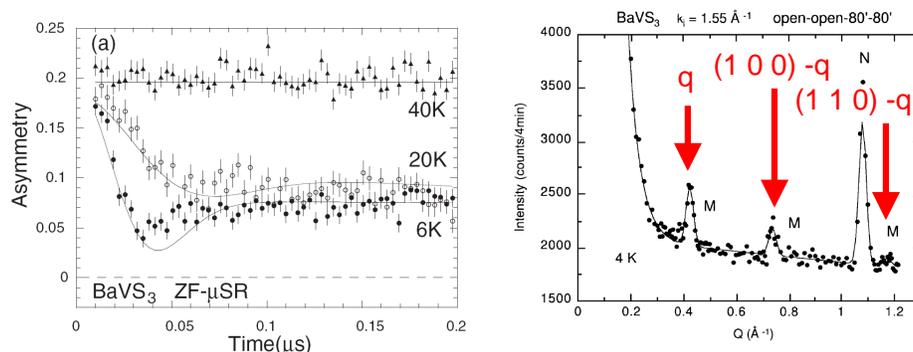


FIG. 5.8 – Asymétrie de spin de muon en fonction de la température (à gauche) et diagramme de diffraction de poudre à 4 K (à droite) : les raies purement magnétiques sont indiquées par des flèches rouges avec leur indexation en fonction du vecteur d'onde incommensurable $\vec{q} = (0.226\ 0.226\ 0)_H$.

5.7 Effet de la pression

La pression a un fort effet sur les différentes transitions de phase de BaVS_3 .

La température de transition structurale (T_S) augmente avec la pression. Ceci a pu être déterminé par des mesures de transport sur un échantillon de grande qualité. Au delà de 0.65 GPa $T_S > 300$ K [37].

Par contre, la température de transition métal-isolant chute linéairement jusqu'à 15 K à 1.7 GPa puis la chute se fait beaucoup plus brutale et à 2.0 GPa $T_{MI} = 0$ K. La présence d'une transition de phase à 0 kelvin suggère la présence d'un point critique quantique. Au delà de cette pression un régime non-liquide de Fermi, caractérisé par un exposant critique n de la conductivité égal à 1.5 ($\rho = \rho_0 + AT^n$), est observé. A plus forte pression ce régime se transforme progressivement en régime de liquide de Fermi ($n = 2$) vers 3.0 GPa. Un diagramme de phase température-pression a pu être établi (voir figure 5.9) [37]. Le comportement de la transition magnétique basse température en fonction de la pression est encore inconnu.

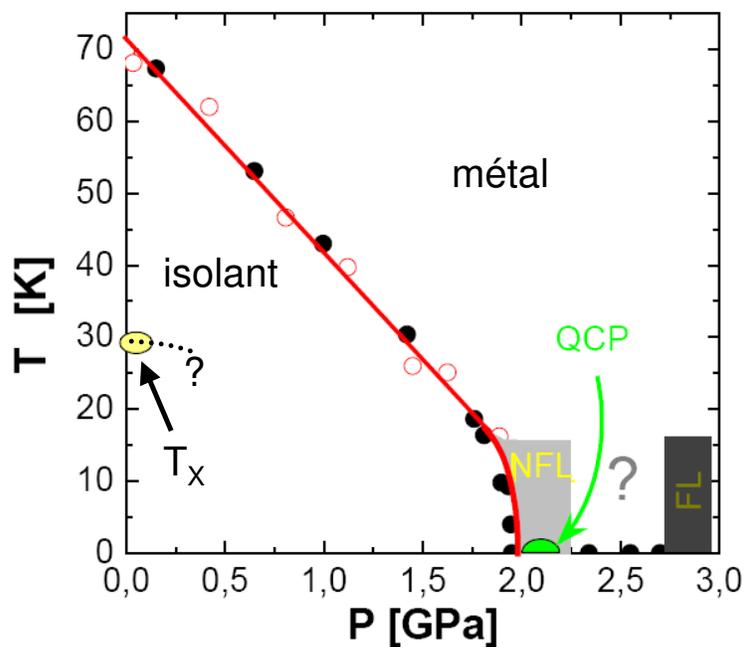


FIG. 5.9 – Diagramme de phase température-pression suggéré par [37] (figure adaptée de [37]).

5.8 Substitutions chimiques

K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W

FIG. 5.10 – Partie du tableau périodique des éléments. Les éléments substituants sont indiqués en rouge et les éléments substitués en bleus.

Les substitutions chimiques permettent d'obtenir des informations sur les propriétés du composé pur en observant les changements produits par les perturbations créées : changement du nombre d'électrons, des paramètres de maille, des corrélations électroniques. Plusieurs substitutions chimiques ont été testées sur ce composé. Il est possible de substituer tous les sites tout en gardant la même structure.

Le baryum a été substitué par du potassium ou du strontium, le vanadium par du titane, du niobium ou du tantale, et le soufre par du sélénium ou de l'oxygène. Les substitutions peuvent être partielles ou totales. Il a aussi été

testé des compositions non-stoechiométriques en soufre.

5.8.1 Substitution du baryum

La substitution du baryum par le strontium (isoélectronique) [41] ou le potassium (non-isoélectronique) [42] abaisse la température de transition métal-isolant (figure 5.11). Ceci est dû à un effet de pression chimique. Les rayons ioniques sont :

Ba^{2+}	135 pm
K^{+}	133 pm
Sr^{2+}	113 pm

Comme le rayon ionique du substituant est plus faible, les autres atomes vont être plus rapprochés ce qui est presque équivalent à une augmentation de pression pour le composé pur. On a vu que la transition métal-isolant de BaVS_3 disparaît progressivement sous pression, l'effet des substitutions est alors interprété comme un effet de pression chimique.

L'effet de la pression sur les composés au strontium est similaire à celui sur le composé pur. La pression chimique produit un décalage du point où T_{MI} s'annule. Ce décalage est d'autant plus important que la proportion de strontium est élevée. Aucune mesure de l'évolution de T_S (température de transition hexagonale-orthorhombique) n'est disponible dans la littérature.

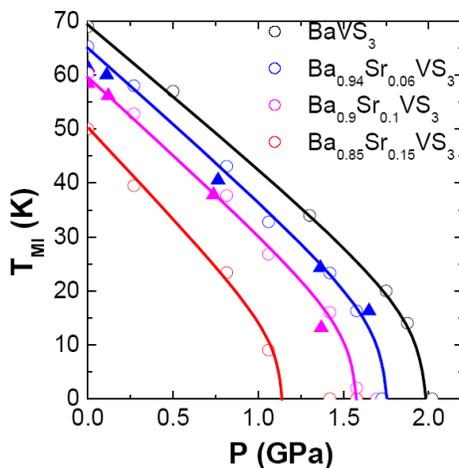


FIG. 5.11 – Evolution de T_{MI} en fonction de la pression pour les composés substitués au strontium [37].

5.8.2 Substitution du soufre

Le soufre a été substitué avec du sélénium ou de l'oxygène.

Le composé BaVO_3 n'a pas la même structure que le BaVS_3 [43].

Le composé BaVSe_3 est isostructural de BaVS_3 . Il présente une transition orthorhombique à 303 K. Il est métallique jusqu'à basse température (4 K). A 41 K se produit une transition ferromagnétique. L'aimantation à saturation est de $0.34 \mu_B$ par V tandis que le moment paramagnétique à haute température est de $1.42 \mu_B$ par V [44, 45, 42].

5.8.3 Sous-stoechiométrie en soufre

Plusieurs sous-stoechiométrie ont été testées jusqu'à $\text{BaVS}_{2.80}$. Il faut noter tout d'abord que la mesure de la quantité exacte de soufre reste difficile car une analyse chimique simple n'est pas possible, ceci se traduit dans la précision du résultat.

Dans les composés sous-soufré se produit un état ferromagnétique. La température de transition (T_C) ainsi que l'aimantation à saturation (M_S) augmentent avec la sous-stoechiométrie. Il y a une saturation pour T_C à 15 K environ et pour M_S à $0.4 \mu_B$ (voir figure 5.12). La conductivité montre un comportement isolant dès la température ambiante et une saturation à partir de T_C [46, 47].

La température de transition hexagonal-orthorhombique chute avec la proportion de soufre. Pour un échantillon de $\text{BaVS}_{2.88}$ elle est de 150 K [46].

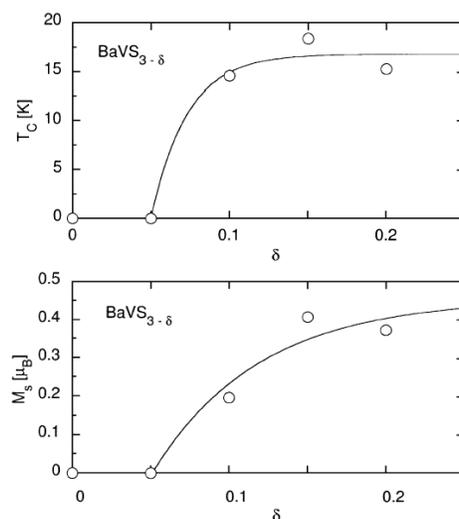


FIG. 5.12 – Évolution de la température de transition (en haut) et de l'aimantation à saturation (en bas) en fonction de δ pour $\text{BaVS}_{3-\delta}$.

5.8.4 Substitution du vanadium

Le vanadium a été substitué par du niobium ou du titane.

La substitution avec le niobium est isoélectronique. BaNbS_3 a une transition métal-isolant à 620 K. Il est diamagnétique. Aucune transition hexagonal-orthorhombique n'a été observée jusqu'à 80 K [48, 49].

Le titane a un électron de moins que le vanadium. En ce qui concerne la transition hexagonale-orthorhombique, la température de transition chute avec l'augmentation de x . Au delà de $x = 0.5$, la solution solide $\text{BaV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$ ne présente plus cette transition [50]. Quant à la transition métal-isolant, elle disparaît pour $x \geq 0.05$ ainsi que le pic dans la susceptibilité magnétique (voir figure 5.13) [51, 52].

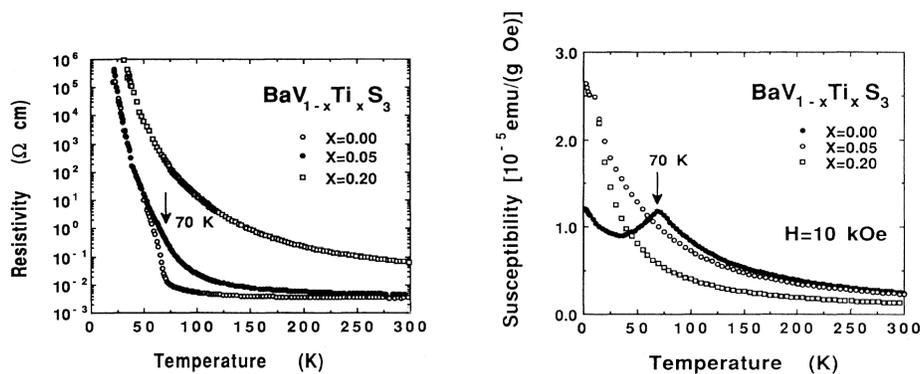


FIG. 5.13 – Résistivité (à gauche) et susceptibilité magnétique (à droite) pour le $\text{BaV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{S}_3$ avec x variant de 0 à 0.2.

Chapitre 6

Expériences sur BaVS_3

Aucune expérience de diffraction sur monocristal à basse température n'avait été faite sur ce composé. Or, les propriétés de BaVS_3 présentées au chapitre 5 laissent supposer que la transition métal-isolant a une contre-partie structurale. Une étude structurale est donc nécessaire pour comprendre l'instabilité à T_{MI} ainsi que le fondamental basse température de BaVS_3 .

6.1 Caractérisation des échantillons

6.1.1 Faciès

Les échantillons ont la forme d'aiguilles avec un faciès hexagonal. Il est donc aisé de déterminer l'axe \vec{c} et les axes \vec{a} et \vec{b} en observant les faces du cristal. Ceci est très utile pour orienter le cristal. Les dimensions typiques des cristaux utilisés sont $0.1 \times 0.2 \times 1.5$ mm. Ils sont collés avec de la laque d'argent.

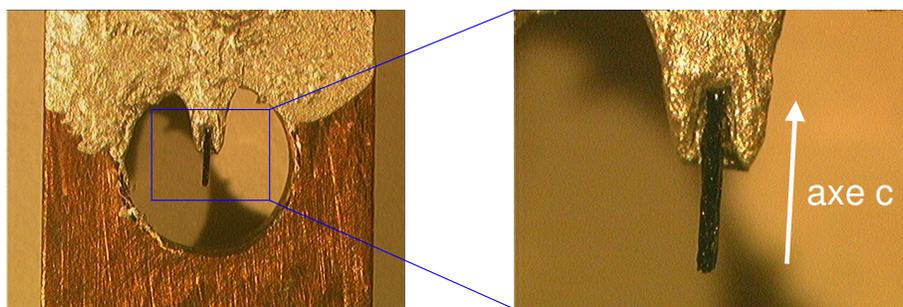


FIG. 6.1 – Photo d'un échantillon collé sur un porte-échantillon adapté au montage film fixe-cristal fixe basse température. L'axe de l'aiguille correspond à l'axe \vec{c} .

6.1.2 Transition hexagonale-orthorhombique

A T_S a lieu la transition hexagonale-orthorhombique ($P6_3/mmc \rightarrow Cmc2_1$). Cette transition s'accompagne de la formation de 6 individus différents. En effet, la perte de l'axe 3 crée 3 domaines orientés à $\pm 120^\circ$ les uns des autres. La perte du miroir de normale $\vec{a}_H + \vec{b}_H$ crée 2 domaines symétriques par ce miroir. En combinant ces 2 éléments on est déduit qu'il se crée 6 domaines.

Avec le diffractomètre 3-cercles on observe un élargissement des pics en dessous de T_S . La résolution du montage ne permet pas de distinguer les différents pics provenant des différents domaines (voir figure 6.2).

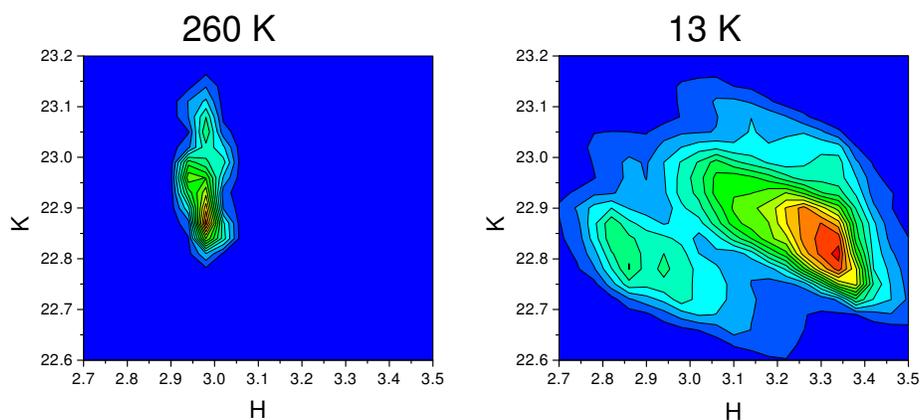


FIG. 6.2 – Carte du plan $l = 0$ pour la réflexions $(3\ 23\ 0)$ à 260 K à gauche et à 13 K à droite.

Pour simuler l'espace réciproque sous T_S il faut prendre comme base la maille orthorhombique à laquelle on applique une rotation de $\pm 120^\circ$ autour de \vec{c} . Puis, à chacun de ces 3 domaines, on applique la symétrie par rapport à un miroir de normale $\vec{a}_O + \vec{b}_O$ qui correspond à $\vec{a}_H + \vec{b}_H$. Comme le rapport $a/b \neq \sqrt{3}$ pour la maille orthorhombique, ces deux opérations ne produisent pas des réseaux dont les noeuds se superposent (voir les figures 6.3 et 6.4).

Ce phénomène est un problème si on choisit d'affiner la structure à partir d'un monocristal car différentes réflexions provenant de différents individus ne seront pas assez séparées. Ceci empêche donc de mesurer l'intensité de chaque réflexion. Seul un montage haute résolution permettrait de bien séparer les réflexions. Une collecte de donnée à l'ESRF sur la ligne BM1A montre bien la séparation des réflexions attendue mais l'extraction des intensités n'a pas encore pu être réalisée à cause d'une limitation du programme de traitement des données. Une comparaison entre la simulation du modèle de macle et une reconstruction de l'espace réciproque à partir de l'expérience réalisée sur BM1A est montrée figure 6.5 et 6.6 et montre la validité du modèle.

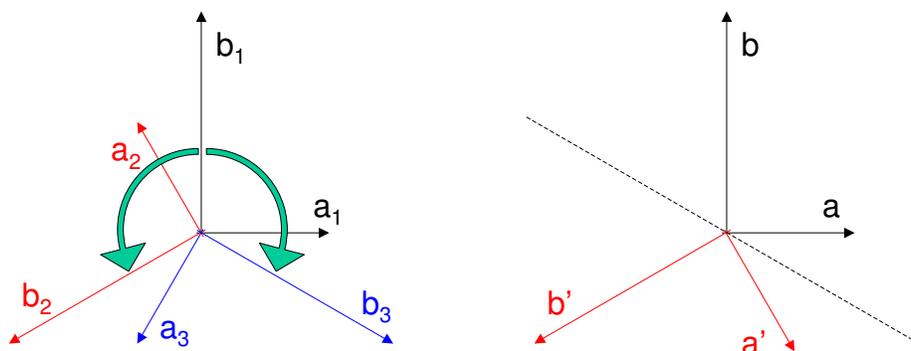
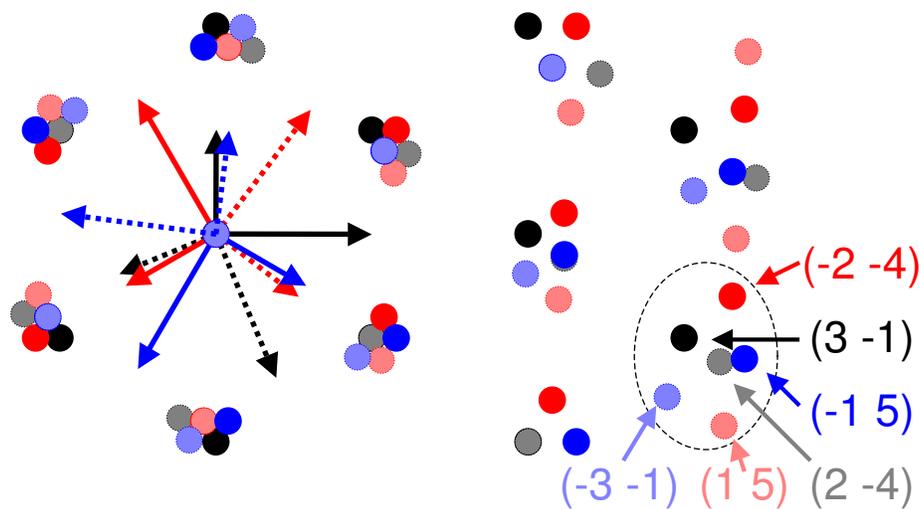


FIG. 6.3 – Représentation de la rotation de $\pm 120^\circ$ autour de \vec{c} (à gauche) et du miroir de normale $\vec{a}_O + \vec{b}_O$.



$$a^*/b^* = 3/2$$

FIG. 6.4 – Représentation des noeuds du plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) de l'espace réciproque sous T_S . Pour améliorer la séparation entre les différentes contributions de chaque macule, le rapport entre a^* et b^* est de 1.5 au lieu de 1.7. La construction commence par le réseau dont les axes sont en traits pleins noirs. On lui applique le miroir de normale $\vec{a} + \vec{b}$: le résultat est le réseau dont les axes sont en pointillés noirs avec les noeuds gris. Ensuite, on applique une rotation de 120° sur ces 2 réseaux pour obtenir les réseaux rouges et une rotation de -120° pour obtenir les réseaux bleus. Les noeuds entourés par le cercle pointillé proviennent tous du même noeud du réseau hexagonal haute température.

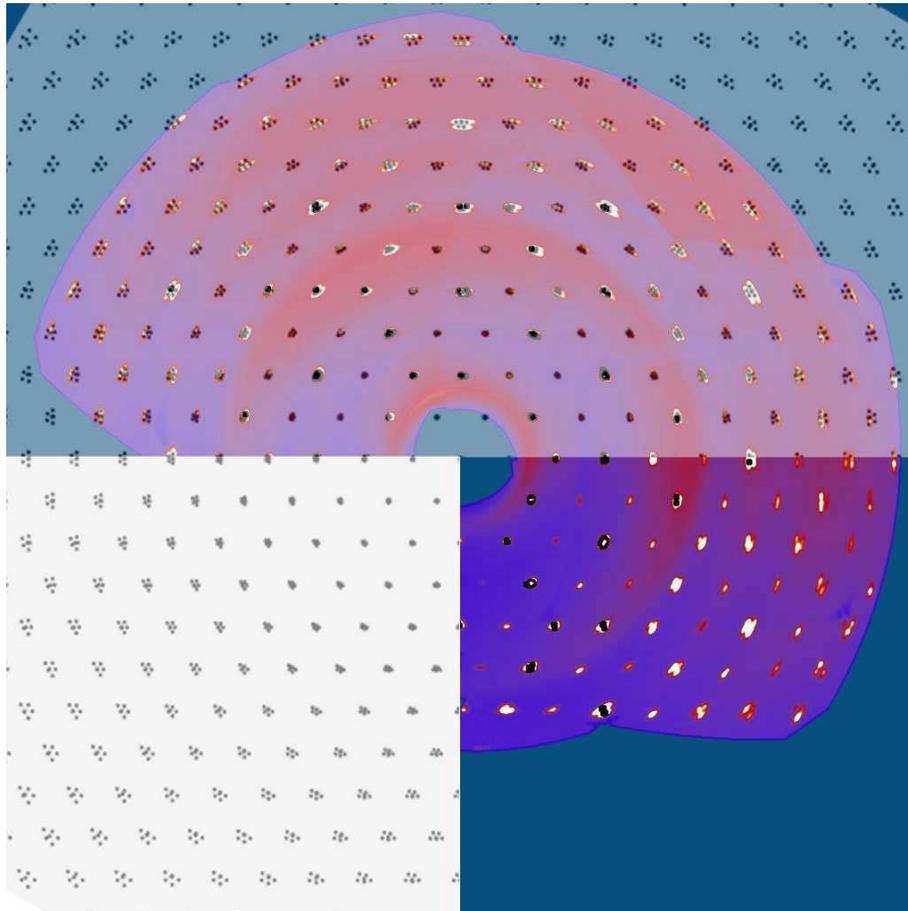


FIG. 6.5 – En haut, reconstruction du plan $(h k 0)$ de l'espace réciproque à partir des données expérimentales obtenues sur BM1A superposée à une simulation faite en utilisant le programme de Sylvain Ravy (seules les positions des réflexions de Bragg sont simulées). Le quart en bas à gauche montre uniquement la simulation, celui en bas à droite donne la reconstruction de l'espace réciproque à partir des données expérimentales.

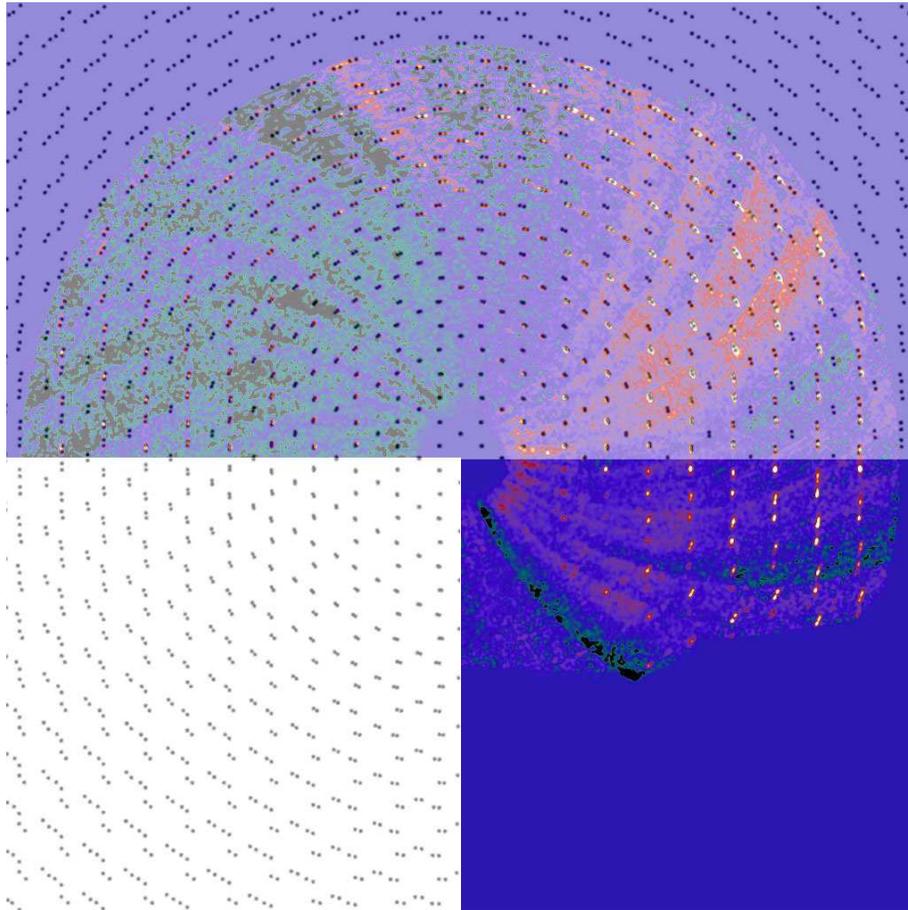


FIG. 6.6 – En haut, reconstruction du plan $(h\ k\ 1/2)$ (le plan des réflexions satellites à $T = 12\ \text{K} < T_{MI}$) de l'espace réciproque à partir des données expérimentales obtenues sur BM1A superposée à une simulation faite en utilisant le programme de Sylvain Ravy (seules les positions des réflexions satellites sont simulées). Le quart en bas à gauche montre uniquement la simulation, celui en bas à droite donne la reconstruction de l'espace réciproque à partir des données expérimentales.

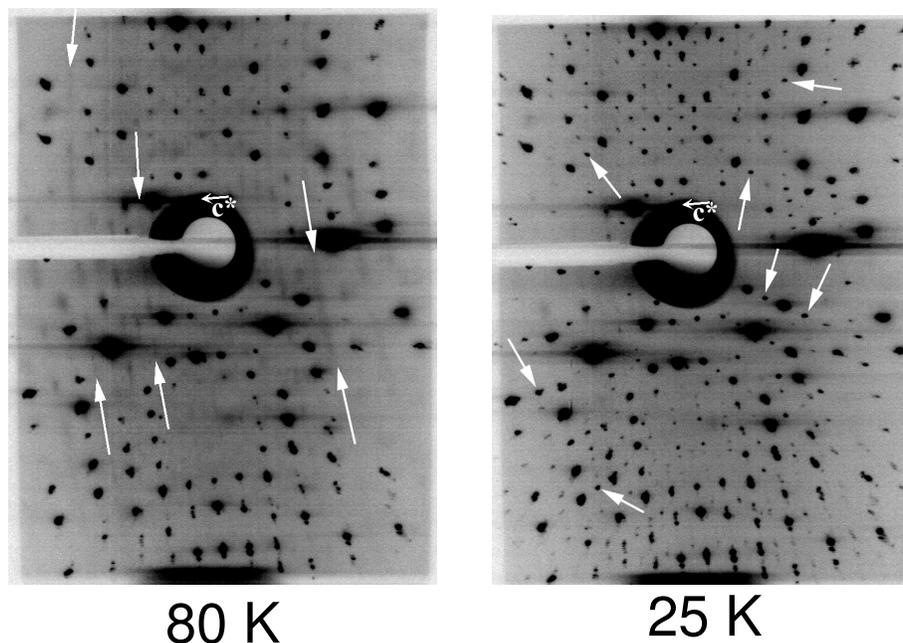


FIG. 6.7 – Photos de rayons X obtenues avec le montage film fixe-cristal fixe et $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$. A gauche $T = 80 \text{ K} > T_{MI}$, les flèches blanches indiquent les lignes diffuses. A droite $T = 25 \text{ K} < T_{MI}$, les flèches pointent sur les réflexions satellites.

6.2 Découverte d'une transition structurale associée à T_{MI}

6.2.1 Diffusion diffuse

Analyse sur photographies

Une première étude a été réalisée sur photo avec un montage film fixe-cristal fixe et avec $\lambda = \lambda_{Mo} = 0.71 \text{ \AA}$. Les photos caractéristiques sont présentées figure 6.7. On distingue à une température supérieure à T_{MI} des lignes diffuses perpendiculaires à l'axe \vec{c}^* et positionnées à $\pm \vec{c}^*/2$ par rapport aux réflexions de Bragg.

Ces lignes diffuses indiquent la présence de chaînes parallèles à \vec{c} , décorrélées les unes des autres. Ceci correspond à des fluctuations des chaînes de vanadium et traduit certainement une instabilité de la chaîne de vanadium [53].

Mesures quantitatives

La diffusion diffuse a été mesurée précisément avec le diffractomètre 3-cercles dans les 3 directions de l'espace réciproque. Le profil théorique attendu pour un

système de chaînes corrélées longitudinalement mais décorrélées transversalement est une lorentzienne :

$$I_{\text{diffusion diffuse}}(\vec{q}) = \frac{I_0}{1 + (\xi_{//} q_{//})^2 + (\xi_{\perp} q_{\perp})^2} \quad (6.1)$$

La mesure est une convolution entre la résolution expérimentale du montage a priori gaussienne (formule (6.2)) et le profil lorentzien de la diffusion diffuse théorique.

$$I_{\text{résolution}}(\vec{q}) = I_0 \exp \left[\left(\frac{q_x - q_{0x}}{\sqrt{2}\sigma_x} \right)^2 + \left(\frac{q_y - q_{0y}}{\sqrt{2}\sigma_y} \right)^2 + \left(\frac{q_z - q_{0z}}{\sqrt{2}\sigma_z} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

Pour déconvoluer les mesures, le profil des réflexions de Bragg proches de l'effet mesuré dans l'espace réciproque est nécessaire. On considère que ces réflexions donnent la résolution expérimentale du montage pour la zone de l'espace réciproque mesurée. Après déconvolution, en utilisant le programme *Fit* créé au laboratoire par Denis Petermann, on peut obtenir les longueurs de corrélations puisqu'elles sont égales à l'inverse des demi-largeurs à mi-hauteur.

La figure 6.8 présente les demi-largeurs à mi-hauteur (HWHM) de la diffusion diffuse selon les 3 directions de l'espace et la figure 6.9 les longueurs de corrélations issues de la déconvolution. On observe tout d'abord une divergence des longueurs de corrélations à T_{MI} comme attendu pour une transition de phase du 2^e ordre. Ceci confirme l'implication des chaînes de vanadium à l'origine de la diffusion diffuse dans la transition à T_{MI} . On observe une diminution des longueurs de corrélations avec l'augmentation de la température. Pour $T > 170$ K, il devient impossible de mesurer un profil car il y a trop peu d'intensité.

Quand les longueurs de corrélations deviennent inférieures à une distance V-V interchaîne, on considère qu'il n'y a plus de corrélations interchaînes. Au dessus de 80 K, selon les directions \vec{a}_H et $\vec{a}_H + 2\vec{b}_H = \vec{b}_O$, ξ_{\perp} est inférieure à la distance entre chaînes ($a = 6.75$ Å). Il n'y a donc plus de corrélation entre chaînes dans le plan (a_H, b_H) au dessus de 80 K.

Dans la direction des chaînes \vec{c} , les corrélations persistent jusqu'à 170 K. Pour $T > 170$ K, $\xi_{//}$ est inférieure à la demi-longueur d'onde de l'onde de densité de charge $\lambda/2 = 2c/2 = c = 5.61$ Å. On remarque donc qu'il y a une grande différence entre les directions perpendiculaires et parallèles aux chaînes de vanadiums : les longueurs de corrélations sont bien plus importantes parallèlement aux chaînes.

L'apparition des fluctuations unidimensionnelles à 170 K est à rapprocher de l'anomalie de chaleur spécifique et de la déviation à la linéarité du pouvoir thermoélectrique apparaissant aussi à 170 K.

En conclusion, on observe un régime de fluctuations unidimensionnel entre 80 et 170 K puis un régime de fluctuations tridimensionnel entre T_{MI} et 80 K qui conduit à une transition 3D ordonnée à T_{MI} . Il est donc clair que la transition à T_{MI} est reliée à une instabilité des chaînes de vanadium.

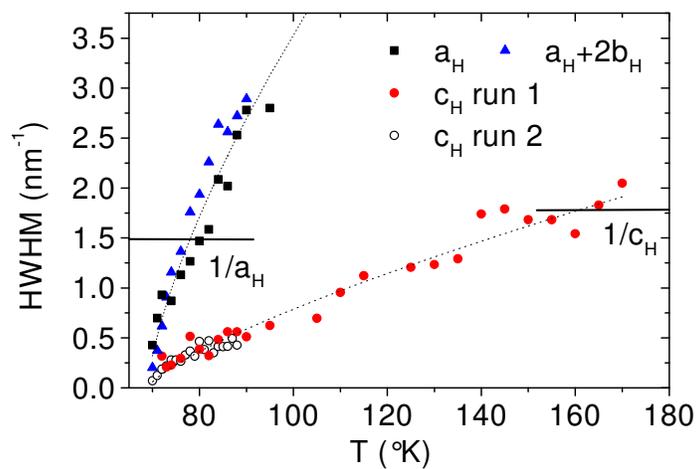


FIG. 6.8 – Demi-largeur à mi-hauteur de la diffusion diffuse en fonction de la température et des directions de l'espace réciproque données dans la maille hexagonale.

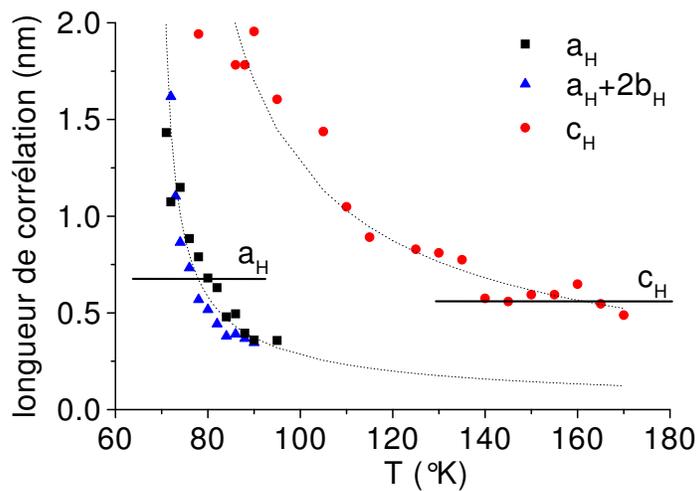


FIG. 6.9 – Longueurs de corrélation en fonction de la température et des directions de l'espace réciproque.

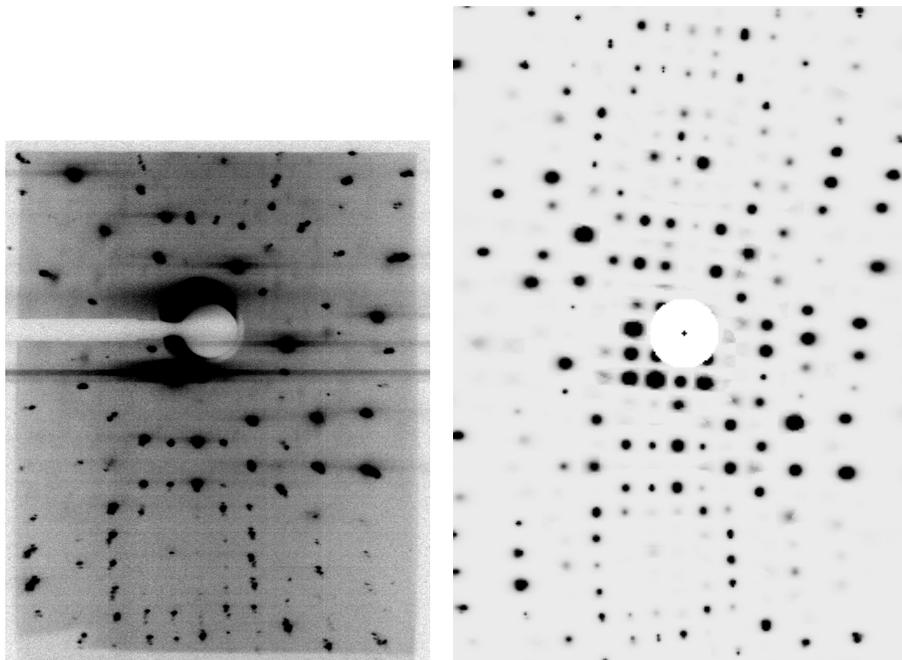


FIG. 6.10 – Comparaison entre la photo à 80 K et la simulation.

6.2.2 Réflexions satellites

Analyse sur photographies

En refroidissant le système, à $T < T_{MI}$ les lignes diffuses se condensent en réflexions satellites. L'intensité de ces réflexions satellites est environ 5.10^{-3} plus faible que celle des réflexions de Bragg (voir la photo figure 6.7).

Comme l'axe \vec{c} est connu (voir figure 6.1), les indices de Miller selon \vec{c}^* sont aisément mesurables. Les autres indices ne sont pas directement accessibles car l'échantillon n'est pas orienté précisément selon un des axes \vec{a}^* ou \vec{b}^* . Pour les déterminer, j'ai utilisé un programme de simulation de clichés fait au laboratoire par Sylvain Ravy. Celui-ci calcule l'intersection du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. Les angles d'Euler sont utilisés pour orienter les axes du réseau direct du cristal par rapport au faisceau de rayons X et au repère du laboratoire. Le programme réalise ensuite une projection sur un film cylindrique. Il calcule aussi l'intensité diffractée connaissant la structure et le groupe d'espace. Par essai-erreur on essaie de simuler la photo obtenue à 80 K en faisant varier l'orientation du cristal (voir figure 6.10).

Après avoir trouvé une orientation qui permet de simuler correctement le cliché, le programme peut calculer les indices de Miller de chaque point de la photo. On peut donc déterminer les indices des réflexions satellites.

Deux types d'indices peuvent indexer les réflexions satellites observées en

prenant pour base la maille orthorhombique à 100 K :

- $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ + indices d'une Bragg
- $(1 \ 0 \ 1/2)$ + indices d'une Bragg

Ceci est dû à la présence des macles apparaissant lors de la transition hexagonale-orthorhombique. Cette transition crée des domaines orientés quasiment à 120° les uns par rapport aux autres. On devrait donc avoir, grossièrement, 3 coordonnées possibles pour chaque réflexions observée.

Mais étant donné la symétrie on observe en fait deux types d'indexation : $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ et $(1 \ 0 \ 1/2)$. Pour déterminer quelle est la vraie coordonnée il faudrait pouvoir observer un cristal qui ne possède qu'un seul domaine malgré la transition hexagonale-orthorhombique. Simultanément à notre étude, une équipe japonaise a réalisé une mesure structurale [33]. La petite taille de leur cristal a permis qu'il ne soit pas maclé. Les satellites qu'ils ont observés ne sont pas dédoublés et ne se superposent pas. Leur résultat montre que l'indexation est $(1 \ 0 \ 1/2)$.

Analyse quantitative de l'intensité

Des mesures quantitatives ont été faites avec le diffractomètre 3-cercles. L'intensité intégrée et l'intensité au maximum des réflexions satellites ont été mesurées en fonctions de la température (voir figure 6.11). Notons que les mesures d'intensité intégrée sont plus fiables que celles d'intensité au maximum car les contributions des 6 macles sont moyennées et que la statistique est meilleure. C'est pourquoi on a choisit de mesurer plutôt l'intensité intégrée. L'allure de la courbe est celle d'un paramètre d'ordre d'une transition du 2^e ordre. L'évolution en fonction de la température est d'abord quasi-linéaire puis sature à basse température. On remarque également 2 anomalies (indiquées par les flèches) dont l'origine n'est pas encore comprise. On remarque un léger effet d'hystérésis probablement dû à un effet de contraction thermique du montage.

L'intensité intégrée de plusieurs réflexions de Bragg a aussi été suivie en température (voir figure 6.12). Il apparaît à T_{MI} une contribution supplémentaire de l'ordre de 10% de l'intensité totale. Cet effet inhabituel indique que la structure moyenne est fortement modifiée à T_{MI} .

6.2.3 Interprétation

Tout d'abord, on observe au-dessus de T_{MI} un régime de fluctuations structurales quasi-unidimensionnelles qui confirment l'implication des chaînes de vanadium dans la transition à T_{MI} .

Sous T_{MI} , ce régime de fluctuations pré-transitionnelles donne lieu à une transition structurale. Le fait qu'une transition électronique de type métal-isolant soit couplée à une transition structurale laisse suggérer qu'il s'agit d'une transition de Peierls associée à une onde de densité de charge à $2\vec{k}_F$.

La température à laquelle apparaissent les fluctuations unidimensionnelles (170 K) peut être attribuée à la température champ moyen 1D de la chaîne.

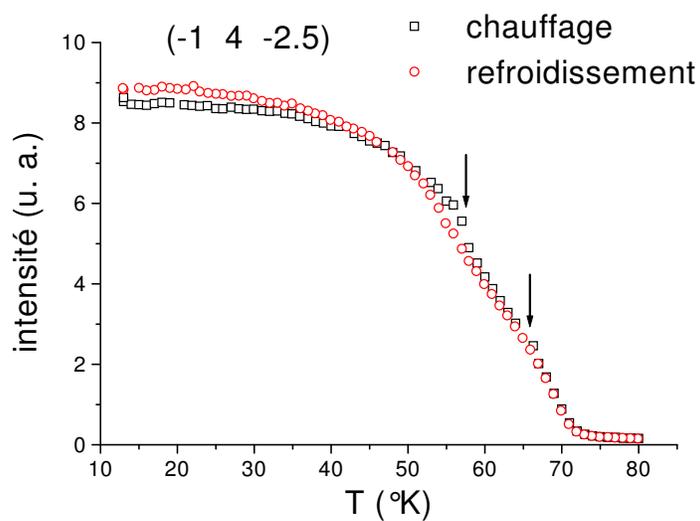


FIG. 6.11 – Évolution de l'intensité intégrée de la réflexion satellite (-1 4 -2.5) en fonction de la température. Les flèches indiquent des anomalies à 65 et 58 K.

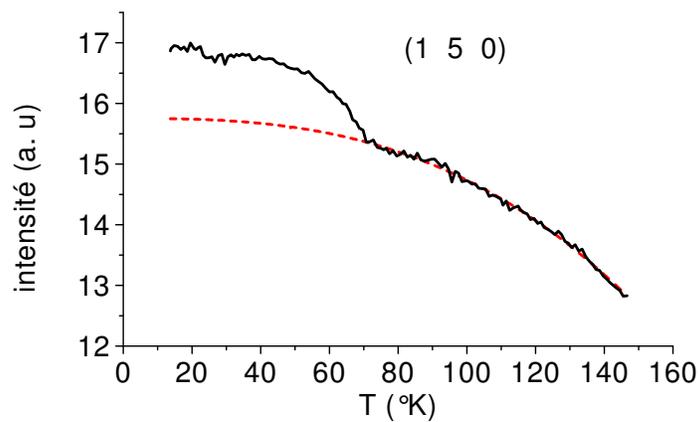


FIG. 6.12 – Évolution de l'intensité intégrée de la réflexion (1 5 0) en fonction de la température. En pointillés rouges est indiqué le fit de la partie haute température de la courbe avec une fonction variant en T^x .

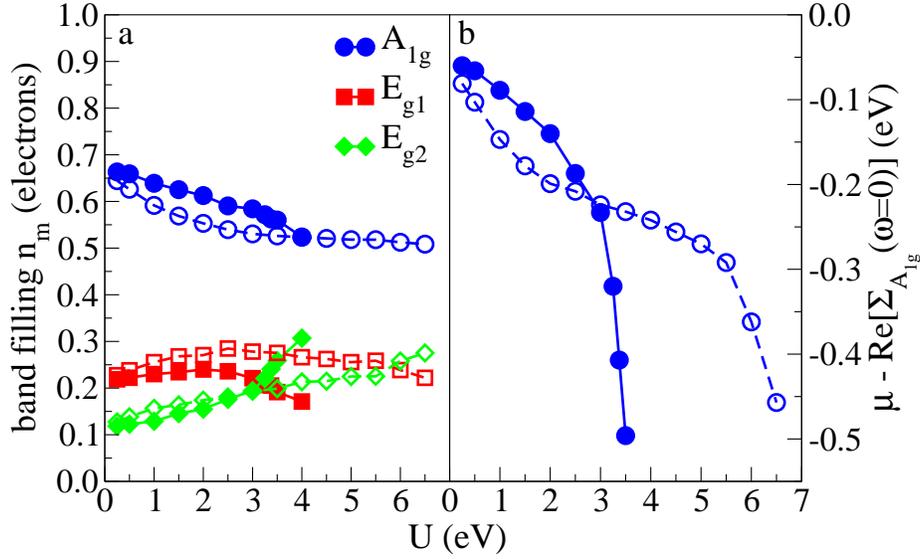


FIG. 6.13 – Remplissage des bandes calculé par la méthode DMFT en fonction des corrélations électroniques [32]. Les électrons nommés A_{1g} correspondent aux électrons d_{z^2} et ceux nommés $E_{g1,2}$ correspondent aux électrons $e(t_{2g})$. Les symboles pleins représentent le cas $U/J = 7$ et les symboles vides $U/J = 4$. Le graphique de droite montre le décalage du niveau de Fermi de la bande d_{z^2} .

Le vecteur de surstructure \vec{Q}_c se décompose en une partie perpendiculaire aux chaînes : $\vec{Q}_\perp = \vec{a}_O^*$ et une partie parallèle : $\vec{Q}_\parallel = 0.5\vec{c}^*$ reliée à $2k_F$.

Le résultat donnant \vec{Q}_\parallel nous indique que le remplissage de la bande de conduction est 0.5. Ce remplissage est très différent de celui déterminé par les différents calculs de structure de bandes qui donnaient un remplissage de 0.94 proche de 1. En revanche ce dernier résultat est compatible avec la susceptibilité magnétique haute température qui donne 0.5 électrons localisés par vanadium. Comme il y a 1 électron d par vanadium, les 0.5 électrons restant sont délocalisés. Ceci signifie que la bande de conduction d_{z^2} est 1/2 remplie.

Cette interprétation est corroborée par un récent calcul de structure de bande [32]. Ce calcul utilise la méthode DMFT. Il tient compte des corrélations électroniques par l'intermédiaire du couplage de Hund J et de la répulsion coulombienne intra-site U . L'augmentation de ces corrélations vide la bande d_{z^2} au profit des bandes $e(t_{2g})$. Le remplissage de la bande d_{z^2} tend vers 1/2 (voir figure 6.13). Ce résultat se comprend intuitivement : les règles de Hund incitent à peupler différentes orbitales, elles favorisent donc le transfert d'électrons des orbitales d_{z^2} vers les $e(t_{2g})$.

Concernant la composante \vec{Q}_\perp de \vec{Q}_c , on s'attend généralement à ce que les couplages coulombiens entre ondes de densité de charge de 2 chaînes voisines interviennent. C'est probablement le cas ici car le minimum d'interaction est

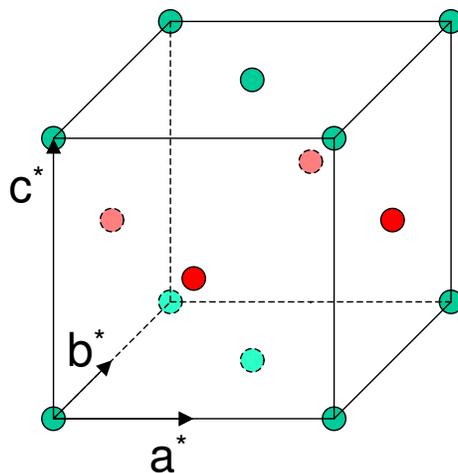


FIG. 6.14 – Schéma d’une maille du réseau réciproque haute température (noeuds en vert). A basse température les noeuds en rouge s’ajoutent en $\vec{a}^* + 0.5\vec{c}^*$: le réseau réciproque passe alors de face C centrée à faces centrées. Ceci correspond à un réseau corps centré (I) dans l’espace réel.

tel que les ondes de densité de charge de 2 chaînes voisines selon \vec{a}_O sont en opposition de phase. Ce qui conduit à un réseau modulé I (voir figure 6.14).

Par ailleurs, on observe aussi une forte anomalie (10%) sur l’intensité des réflexions de Bragg. Ce comportement n’est pas usuel pour une transition de Peierls. Cette anomalie peut s’expliquer par la présence d’une composante à $4\vec{k}_F$ dans l’onde de densité de charge. Comme $4\vec{k}_F = 2 \times 2\vec{k}_F = \vec{c}^*$, le vecteur de propagation de la distorsion structurale associée appartient au réseau moyen. En diffraction, on observe donc l’effet de l’onde à $4\vec{k}_F$ sur les réflexions de Bragg.

L’observation d’une anomalie sur l’intensité des réflexions de Bragg indique un important changement de structure moyenne du cristal en plus de l’apparition de la surstructure. Il est alors vital de déterminer la structure basse température du cristal pour mieux comprendre la transition métal-isolant et le fondamental basse température.

6.3 Affinement de la structure basse température

6.3.1 Affinement à partir d’une diffraction de poudre

La présence de 6 macles dues à la transition hexagonale-orthorhombique rend très difficile un affinement de structure sur monocristal car comme je l’ai précédemment expliqué, les réflexions de Bragg se superposent, ce qui limite la mesure précise de leur intensité intégrée et complique leur indexation. Pour éviter ce problème de macle, j’ai utilisé la technique de diffraction de poudre

pour résoudre la structure.

La nécessité d'avoir une excellente résolution angulaire et un très bon rapport signal sur bruit est vitale dans notre cas où les effets structuraux intéressants sont d'intensité 1000 fois plus faibles que les réflexions de Bragg. Ceci a imposé d'effectuer les mesures sur synchrotron sur les lignes les plus performantes du monde dans ce domaine. Les mesures ont donc été effectuées à l'ESRF sur la ligne ID31.

Quatre diffractogrammes ont été enregistrés à 300, 100, 40 et 5 K (voir figures 6.15, 6.16 et 6.17). La structure a ensuite été affinée avec le logiciel Fullprof. Les paramètres de maille et facteurs de mérite sont donnés dans le tableau 6.1, les facteurs de déplacement anisotropes à 300 et 100 K dans le tableau 6.3, les coordonnées atomiques dans les tableaux 6.4 et 6.5 et les distances interatomiques dans les tableaux 6.2, 6.6 et 6.7.

Structure à 300 K

A 300 K nous retrouvons bien la structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$. L'affinement aboutit à des paramètres compatibles avec le précédent affinement fait sur poudre par diffraction de neutron [54].

On observe de forts facteurs thermiques de Debye-Waller qui traduisent des déplacements atomiques du vanadium : $U_{iso} \approx 0.04 \text{ \AA}^2$ et une anisotropie : $U_{11}/U_{33} \approx 2.9$. Ceci est probablement dû à la proximité de la transition hexagonale-orthorhombique. Les atomes de vanadium ne bougent pas isotropiquement sous l'effet de l'agitation thermique. Ils ont plutôt tendance à se déplacer perpendiculairement à l'axe \vec{c} : ce sont les fluctuations pré-transitionnelles du zigzag de la chaîne de vanadium.

Structure à 100 K

Grâce aux extinctions systématiques de type $h + k = 2n + 1$ observées sur les raies apparues sous T_S , nous pouvons déterminer que le réseau est face C centrée. Celles de type $(h \ 0 \ l)$ $l = 2n + 1$ implique un miroir à glissement c de normale \vec{b} . Ces extinctions combinées avec un réseau orthorhombique donne le choix entre 3 groupes d'espace : $Cmcm$, $Cmc2_1$ ou $C2cm$ (référéncé *Ama2* dans les tables de cristallographie).

L'affinement a été fait pour chaque groupe. Le meilleur affinement s'obtient avec le groupe $Cmc2_1$ avec $\chi^2 = 12.99$, pour le groupe $Cmcm$ $\chi^2 = 15.72$ tandis qu'avec le groupe $C2cm$ l'affinement n'a même pas convergé.

Le test d'Hamilton [55] est un test statistique qui permet de choisir le plus probable des groupes d'espace. Pour cela on utilise le nombre de paramètres structuraux affinés, le nombre de raies et le facteur de Bragg R_B de l'affinement de chaque groupe. La différence entre le nombre de raies et le nombre de paramètres affinés donne le nombre de degrés de liberté : $1419 - 25 = 1394$ dans le cas de $Cmc2_1$. Le groupe $Cmcm$ a 8 degrés de liberté en moins car il est plus symétrique. Le rapport des R_B est $R = R_B(Cmcm)/R_B(Cmc2_1) = 1.54$, il faut utiliser la racine de ce rapport $R' = 1.24$. R' doit être comparé à la

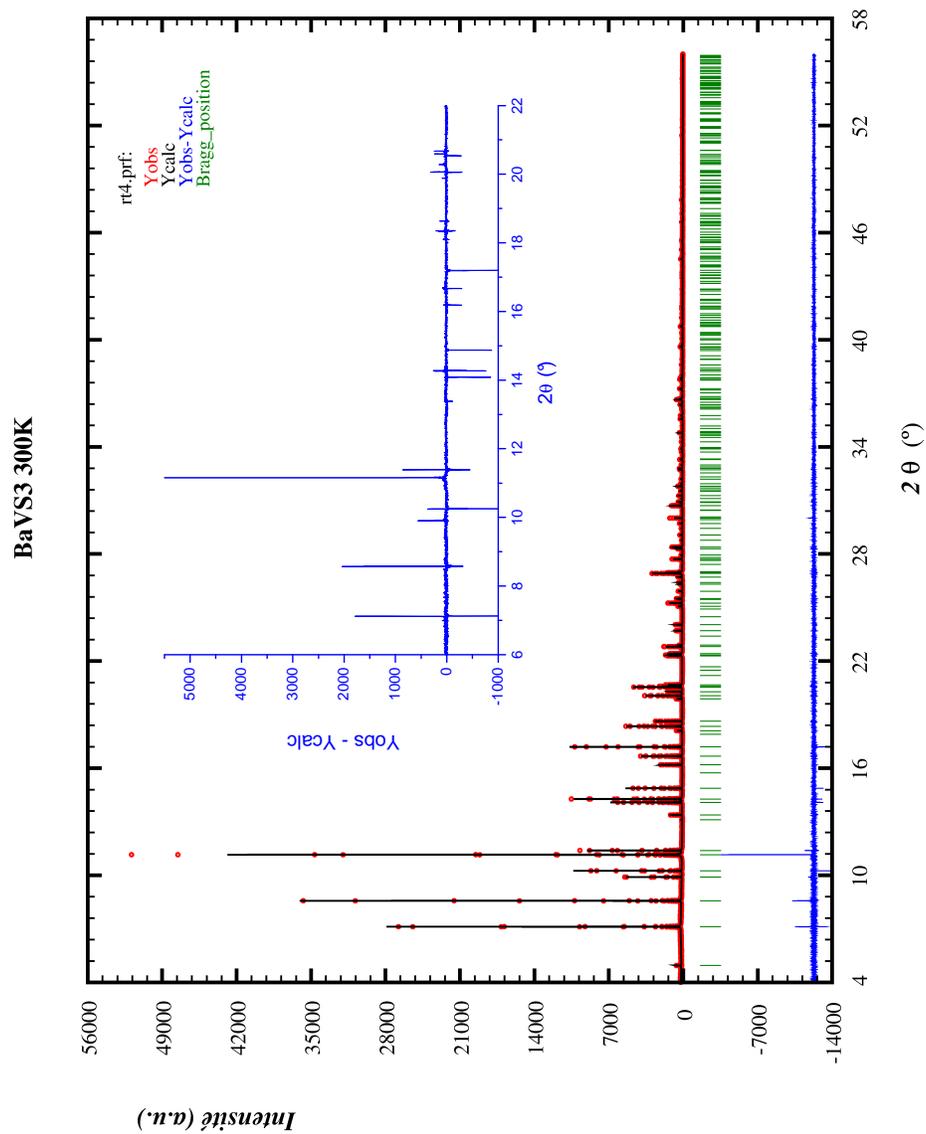


FIG. 6.15 – Diagramme de diffraction de poudre obtenu sur ID31 à température ambiante. La mesure est en rouge, l’affinement de Rietveld en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiqué la position des raies.

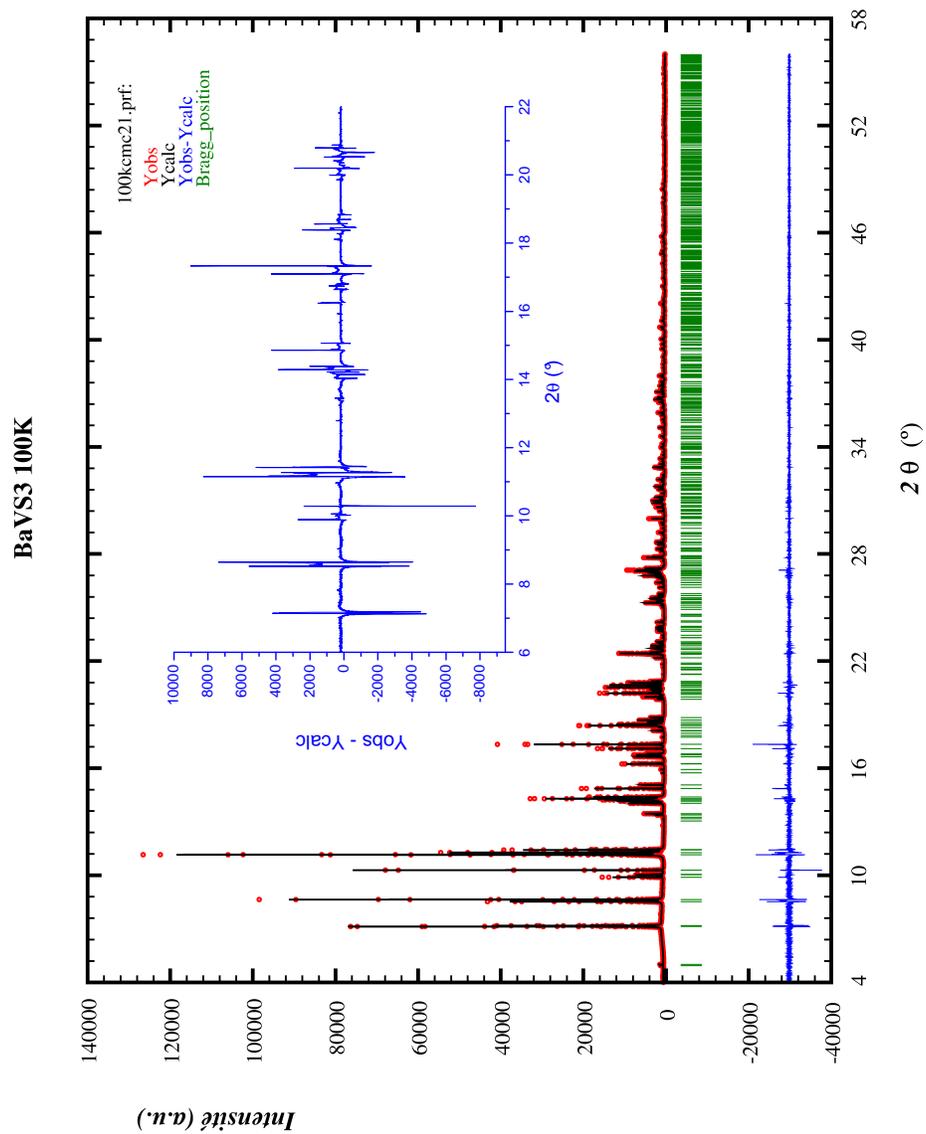


FIG. 6.16 – Diagramme de diffraction de poudre obtenu sur ID31 à 100 K. La mesure est en rouge, l’affinement de Rietveld en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiqué la position des raies.

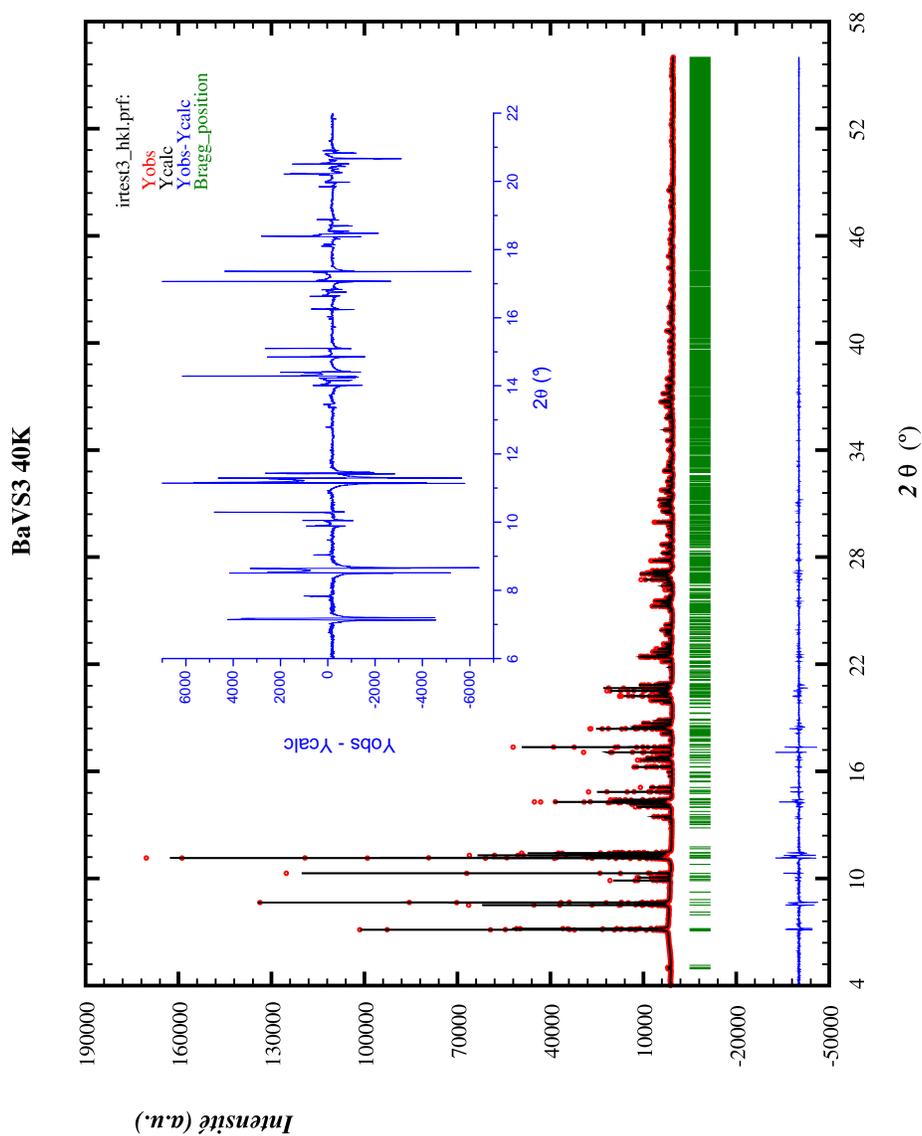


FIG. 6.17 – Diagramme de diffraction de poudre obtenu sur ID31 à 40 K. La mesure est en rouge, l’affinement de Rietveld en noir et la différence entre les 2 en bleu. En vert est indiqué la position des raies. Ce diagramme est quasiment superposable à celui de 5 K, seules quelques raies ont une intensité légèrement différente.

température	300 K	100 K	40 K	5 K
système cristallin	hexagonal	ortho-rhombique	monoclinique	monoclinique
groupe d'espace	$P6_3/mmc$	$Cmc2_1$	Im	Im
a (Å)	6.713 (1)	6.751 (1)	11.458 (1)	11.456 (1)
b (Å)		11.485 (1)	6.764 (1)	6.764 (1)
c (Å)	5.615 (1)	5.597 (1)	11.190 (1)	11.188 (1)
β (°)			90.045 (1)	90.048 (1)
V (Å ³)	219.209 (1)	433.912 (1)	867.216 (2)	866.921 (2)
Z	2	4	8	8
2θ mesuré (°)	4.0 – 56.0	4.0 – 56.0	4.0 – 56.0	4.0 – 56.0
nombre de réflexions	521	1419	5345	5345
N	21729	23764	12464	12370
P	20	42	56	56
C	0	0	0	0
N - P + C	21709	23722	12408	12314
R_B	5.85	3.52	2.74	3.64
R_{wp}	15.5	13.2	10.6	10.7
R_{exp}	12.2	3.67	2.73	3.30
χ^2	1.620	12.99	15.15	10.42

TAB. 6.1 – Paramètres de maille et paramètres de l'affinement de structure.

	300 K		100 K
V-V	2.8077(10)	V-V	2.8450(24)
V-S	2.3763(10)	V-S1	2.6029(32)
		V-S1	2.2011(37)
		V-S2	2.3345(31)×2
		V-S2	2.4301(27)×2
moyenne			2.3889
écart type			0.1344
S-S	3.3207(15)×6	S2-S2	3.2972(16)×2
		S1-S2	3.3452(17)×4
S-S	3.3999(10)×6	S1-S2	3.4818(55)×2
		S1-S2	3.3059(54)×2
		S2-S2	3.3971(50)×2
moyenne	3.3603		3.3621
écart type	0.0414		0.0654

TAB. 6.2 – Distances interatomiques V-V, V-S et S-S (de l'octaèdre VS_6) à 300 et 100 K.

atome	U_{11}	U_{22}	U_{33}
300 K			
Ba	0.0174(1)	0.0174(1)	0.0233(2)
V	0.0471(7)	0.0471(7)	0.0164(6)
S	0.0157(3)	0.0157(3)	0.0220(4)
100 K			
Ba	0.0072(1)	0.0080(1)	0.0077(1)
V	0.0067(4)	0.0048(5)	0.0072(5)
S1	0.0106(5)	0.0087(5)	0.0085(10)
S2	0.0064(3)	0.0081(3)	0.0074(6)
atome	U_{12}	U_{13}	U_{23}
300 K			
Ba	0.0087(1)	0	0
V	0.0235(7)	0	0
S	0.0079(3)	0	0
100 K			
Ba	0	0	0.0005(3)
V	0	0	0.0019(6)
S1	0	0	-0.0014(10)
S2	-0.0019(3)	-0.0014(10)	0.0024(8)

TAB. 6.3 – Paramètres de déplacement anisotropes à 300 et 100 K.

atome	site	x	y	z	U_{iso}
300 K					
Ba	2d	1/3	2/3	3/4	0.0194(2)
V	2a	0	0	0	0.0369(7)
S	6h	0.1648(2)	0.3297(2)	1/4	0.0178(3)
100 K					
Ba	4a	0	0.3364	0.25	0.0076(1)
V	4a	0	0.0223(1)	-0.0102(3)	0.0062(5)
S1	4a	0	0.8306(1)	0.2377(9)	0.0093(7)
S2	8b	0.2442(2)	0.0838(1)	0.2568(8)	0.0073(4)

TAB. 6.4 – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope à 300 K et 100 K.

atome	site	x	y	z	U_{iso}
40 K					
Ba1	2a	0.3404(9)	0	0.1213(5)	0.0042(1)
Ba2	2a	-0.3339(3)	0	0.3737(4)	0.0042(1)
Ba3	2a	0.3364(1)	0	0.625	0.0042(1)
Ba4	2a	-0.3403(7)	0	0.8717(5)	0.0042(1)
V1	2a	-0.0248(9)	0	0.2364(6)	0.0042(1)
V2	2a	0.0241(9)	0	0.4903(11)	0.0042(1)
V3	2a	-0.0210(9)	0	0.7490(8)	0.0042(1)
V4	2a	0.0240(7)	0	0.9907(10)	0.0042(1)
S11	2a	0.8309(14)	0	0.1104(11)	0.0042(1)
S12	2a	-0.8297(11)	0	0.3633(15)	0.0042(1)
S13	2a	0.8242(11)	0	0.6241(14)	0.0042(1)
S14	2a	-0.8290(15)	0	0.8711(15)	0.0042(1)
S21	4b	0.0874(11)	0.2395(26)	0.1264(11)	0.0042(1)
S22	4b	-0.0806(13)	-0.2453(24)	0.3769(13)	0.0042(1)
S23	4b	0.0839(15)	0.2408(31)	0.6279(10)	0.0042(1)
S24	4b	-0.0794(11)	-0.2497(17)	0.8761(13)	0.0042(1)
5 K					
Ba1	2a	0.3364	0	0.125	0.0037(1)
Ba2	2a	-0.3380(6)	0	0.3781(4)	0.0037(1)
Ba3	2a	0.3325(7)	0	0.6291(5)	0.0037(1)
Ba4	2a	-0.3440(3)	0	0.8755(5)	0.0037(1)
V1	2a	-0.0281(10)	0	0.2397(8)	0.0037(1)
V2	2a	0.0208(8)	0	0.4935(9)	0.0037(1)
V3	2a	-0.0272(8)	0	0.7533(6)	0.0037(1)
V4	2a	0.0194(8)	0	0.9945(10)	0.0037(1)
S11	2a	0.8235(13)	0	0.1130(9)	0.0037(1)
S12	2a	-0.8312(15)	0	0.3697(14)	0.0037(1)
S13	2a	0.8252(17)	0	0.6299(11)	0.0037(1)
S14	2a	-0.8351(12)	0	0.8734(15)	0.0037(1)
S21	4b	0.0831(12)	0.2429(24)	0.1318(11)	0.0037(1)
S22	4b	-0.0857(12)	-0.2459(22)	0.3817(11)	0.0037(1)
S23	4b	0.0797(13)	0.2354(16)	0.6317(11)	0.0037(1)
S24	4b	-0.0820(9)	-0.2515(16)	0.8798(12)	0.0037(1)

TAB. 6.5 – Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotrope à 40 K et 5 K.

40 K			
V1-V2	2.896(14)		
V2-V3	2.941(15)		
V3-V4	2.753(14)		
V4-V1	2.806(14)		
moyenne	2.8490		
écart type	0.0853		
vanadium 1		vanadium 2	
V1-S12	2.647(17)	V2-S13	2.738(17)
V1-S11	2.172(17)	V2-S12	2.197(18)
V1-S22	2.374(16) × 2	V2-S23	2.344(19) × 2
V1-S21	2.407(16) × 2	V2-S22	2.408(17) × 2
moyenne	2.3969		2.40642
écart type	0.1514		0.17962
S21-S21	3.239(25)	S23-S23	3.257(30)
S22-S22	3.318(23)	S22-S22	3.318(23)
S11-S21	3.360(19) × 2	S13-S23	3.393(21) × 2
S12-S22	3.322(19) × 2	S12-S22	3.322(19) × 2
S11-S22	3.559(18) × 2	S12-S23	3.522(21) × 2
S12-S21	3.248(20) × 2	S13-S22	3.405(20) × 2
S21-S22	3.402(19) × 2	S23-S22	3.382(20) × 2
moyenne	3.3618		3.3854
écart type	0.1076		0.0783
vanadium 3		vanadium 4	
V3-S14	2.588(20)	V4-S11	2.587(18)
V3-S13	2.258(17)	V4-S14	2.151(20)
V3-S24	2.307(14) × 2	V4-S21	2.335(17) × 2
V3-S23	2.436(19) × 2	V4-S24	2.429(15) × 2
moyenne	2.3888		2.378
écart type	0.1223		0.1441
S23-S23	3.257(30)	S21-S21	3.239(25)
S24-S24	3.377(16)	S24-S24	3.377(16)
S13-S23	3.393(21) × 2	S11-S21	3.360(19) × 2
S14-S24	3.330(19) × 2	S14-S24	3.330(19) × 2
S13-S24	3.467(19) × 2	S14-S21	3.420(20) × 2
S14-S23	3.324(21) × 2	S11-S24	3.284(17) × 2
S23-S24	3.350(19) × 2	S21-S24	3.390(19) × 2
moyenne	3.3635		3.3489
écart type	0.0605		0.0571

TAB. 6.6 – Distances interatomiques V-V, V-S et S-S (de l'octaèdre VS₆) à 40 K.

5 K			
V1-V2	2.894(13)		
V2-V3	2.958(12)		
V3-V4	2.750(13)		
V4-V1	2.798(14)		
moyenne	2.8500		
écart type	0.0935		
vanadium 1		vanadium 2	
V1-S12	2.683(20)	V2-S13	2.712(20)
V1-S11	2.213(16)	V2-S12	2.190(19)
V1-S22	2.393(15) × 2	V2-S23	2.319(14) × 2
V1-S21	2.405(16) × 2	V2-S22	2.412(16) × 2
moyenne	2.4233		2.4083
écart type	0.1941		0.2221
S21-S21	3.286(23)	S23-S23	3.184(16)
S22-S22	3.327(21)	S22-S22	3.327(21)
S11-S21	3.404(19) × 2	S13-S23	3.322(22) × 2
S12-S22	3.360(21) × 2	S12-S22	3.360(21) × 2
S11-S22	3.589(16) × 2	S12-S23	3.488(18) × 2
S12-S21	3.278(19) × 2	S13-S22	3.395(17) × 2
S21-S22	3.400(18) × 2	S23-S22	3.378(18) × 2
moyenne	3.3895		3.3664
écart type	0.1050		0.0800
vanadium 3		vanadium 4	
V3-S14	2.578(17)	V4-S11	2.608(17)
V3-S13	2.182(19)	V4-S14	2.148(18)
V3-S24	2.300(13) × 2	V4-S21	2.364(16) × 2
V3-S23	2.427(14) × 2	V4-S24	2.426(14) × 2
moyenne	2.3717		2.3868
écart type	0.1699		0.1896
S23-S23	3.184(16)	S21-S21	3.286(23)
S24-S24	3.402(16)	S24-S24	3.402(16)
S13-S23	3.322(22) × 2	S11-S21	3.404(19) × 2
S14-S24	3.301(16) × 2	S14-S24	3.301(16) × 2
S13-S24	3.440(17) × 2	S14-S21	3.456(20) × 2
S14-S23	3.286(19) × 2	S11-S24	3.298(16) × 2
S23-S24	3.340(18) × 2	S21-S24	3.394(18) × 2
moyenne	3.3304		3.3663
écart type	0.0718		0.0646

TAB. 6.7 – Distances interatomiques V-V, V-S et S-S (de l'octaèdre VS₆) à 5 K.

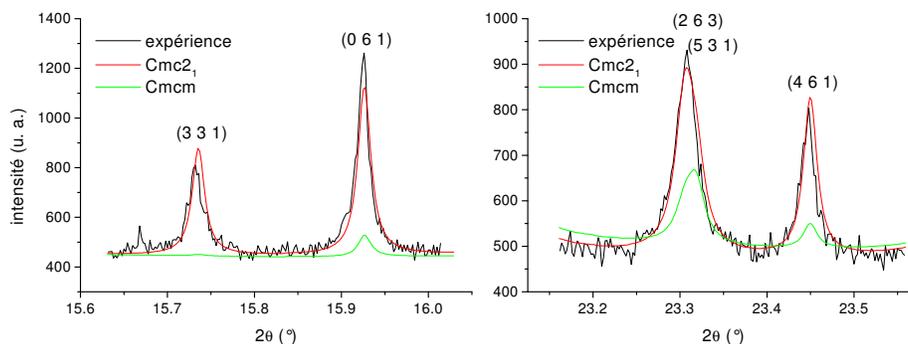


FIG. 6.18 – Exemples de raies mal modélisées dans le groupe $Cmcm$ contrairement au groupe $Cmc2_1$.

valeur tabulée $R_{8,1394,0.005} = 1.008$. Comme R' est supérieur à cette valeur on peut exclure le groupe $Cmcm$ avec une probabilité d'erreur de 5%. Si les tables étaient plus étendues, on pourrait baisser le pourcentage significatif de manière à obtenir une valeur plus proche de 1.24. Ce test montre donc que le groupe $Cmcm$ est à rejeter.

Un autre indice permettant de choisir le groupe $Cmc2_1$ est qu'il modélise correctement l'intensité de certaines raies tandis que le groupe $Cmcm$ ne donne pas la bonne intensité (voir figure 6.18).

Pour toutes ces raisons le groupe $Cmc2_1$ est clairement le bon groupe d'espace sous T_S comme suggéré par la résolution de structure réalisée précédemment par diffraction de neutrons [54].

On peut pourtant s'étonner de la grande valeur de χ^2 (12.99). Ceci peut s'expliquer par la présence d'un élargissement asymétrique des raies mal modélisé par le programme (voir figure 6.19). L'origine de cet élargissement n'a pas été totalement comprise. Il ne s'agit pas d'un effet dû à la taille finie de la fenêtre du détecteur car dans ce cas seules les raies aux petits angles sont asymétriques [56]. Ce n'est pas non plus un effet d'anisotropie de taille de grain qui donnerait alors systématiquement un élargissement aux grands angles.

En comparant les diagrammes 300 K et 100 K on remarque qu'il n'y a pas d'asymétrie à 300 K et que les raies asymétriques à 100 K sont confondues à 300 K. Par exemple les raies (2 2 1) et (0 4 1) à 100 K (figure 6.19) proviennent de la raie (2 0 1) à 300 K. L'asymétrie à 100 K donne l'impression que ces 2 raies ne sont toujours pas « séparées » : il reste un « bras » entre elles. Ceci est d'autant plus visible que les raies sont intenses (grâce à une meilleure statistique). Une explication possible de ce type d'élargissement est que la transition à T_S est ferroélastique. Ceci crée des contraintes anisotropes sur les grains d'où une déformation orthorhombique non-uniforme. La modélisation de ce type d'élargissement n'est donc pas facile et n'a pu être réalisée avec succès, d'où la mauvaise valeur de χ^2 .

Le grand changement structural à la transition T_S se manifeste par la transformation de la chaîne rectiligne de vanadium en une chaîne en zigzag (voir figure

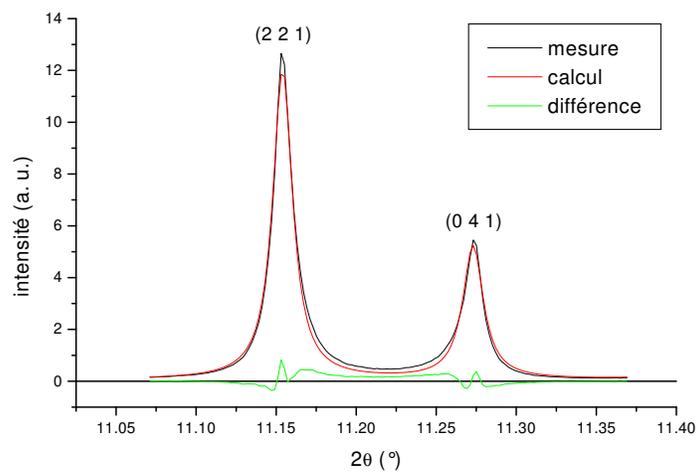


FIG. 6.19 – Graphique où on remarque l’asymétrie des raies : pour certaines raies l’asymétrie est vers la droite (par exemple la (2 2 1)) tandis que d’autres ont une asymétrie vers la gauche (par exemple la (0 4 1)).

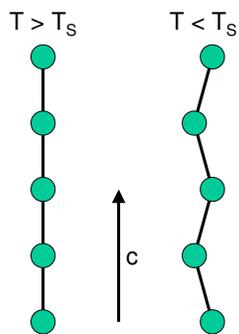


FIG. 6.20 – Schéma de la chaîne de vanadium rectiligne à $T > T_s$ (à gauche) et en zigzag à $T < T_s$ (à droite).

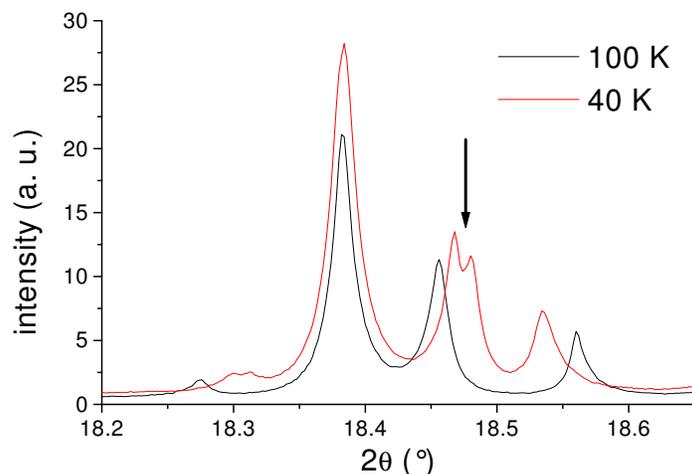


FIG. 6.21 – Dédoublment de raies, caractéristique d’une distorsion monoclinique.

6.20). L’amplitude du zigzag vaut 0.25 Å. Les distances V-V restent néanmoins toutes égales. Il n’y a qu’un seul site pour le vanadium.

Par contre, le soufre occupe désormais 2 sites distincts (4a et 8b). Le soufre 1 est placé sur le miroir $m \perp \vec{a}$ et le soufre 2 occupe une position générale.

Structure à 40 K

A 40 K, la transition métal-isolant est totalement établie mais la température est toujours au-dessus de $T_X = 30$ K. On s’attend donc à observer la structure induite uniquement par la transition métal-isolant.

Deux changements apparaissent avec cette transition :

- un dédoublement de raies, caractéristique d’une distorsion monoclinique (voir figure 6.21)
- quelques raies satellites (environ 8) dues à la transition structurale observée précédemment (voir figure 6.22)

La distorsion monoclinique se fait selon l’axe \vec{a}_O . L’angle (\vec{b}_O, \vec{c}) dévie très légèrement de 90° : 90.045° . Ceci signifie que les chaînes de vanadium se penchent en direction de \vec{b}_O . Cette distorsion monoclinique, bien que faible, indique que le changement de symétrie est plus fort qu’un simple doublement de maille. Pour respecter les notations des tables de cristallographie les axes \vec{a}_O et \vec{b}_O ont été inversés de telle sorte que l’angle différent de 90° soit $\beta = (\vec{a}, \vec{c})$.

La transition structurale est donc caractérisée par un doublement du paramètre de maille c avec le vecteur de surstructure $(1\ 0\ 1/2)$ et une distorsion monoclinique. Le vecteur de surstructure change le mode du réseau en corps centré I car les extinctions systématiques sont de type $h + k + l = 2n + 1$. La distorsion monoclinique détruit l’axe $2_1 // \vec{c}$ et le miroir $c \perp \vec{b}_O$. Il ne reste plus que le miroir $m \perp \vec{a}_O$ (voir figure 6.23). Le programme Isotropy [57] indique que

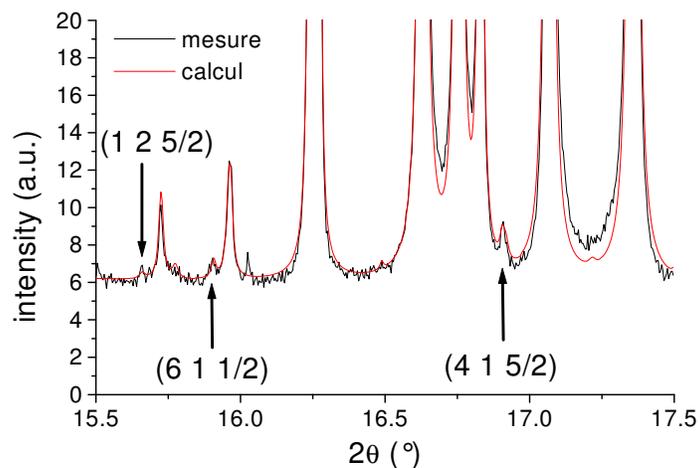


FIG. 6.22 – Quelques raies provenant des réflexions satellites ont pu être observées.

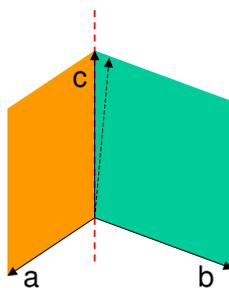


FIG. 6.23 – Schéma montrant les différents éléments de symétrie du groupe $Cmc2_1$: en vert le miroir m perpendiculaire à \vec{a} , en orange le miroir c perpendiculaire à \vec{b} et en rouge pointillé l'axe 2_1 selon \vec{c} . L'axe en pointillé représente la déviation de l'axe \vec{c} lors de la distorsion monoclinique. Ceci permet de visualiser facilement que le miroir m (vert) est conservé tandis que le miroir c (orange) et l'axe 2_1 sont détruits.

les sous-groupes de $Cmc2_1$ compatibles avec un vecteur de surstructure $(1\ 0\ 1/2)$ sont Im et Ia .

Le groupe Ia implique des conditions d'extinctions supplémentaires par rapport à Im : $(h\ 0\ l)$ $h = 2n + 1$. Combinée avec les extinctions du mode corps centré I ($h+k+l = 2n+1$) les raies $(h\ 0\ l)$ avec h et l impairs sont éteintes. Cette règle d'extinction concerne les réflexions satellites (car l est impair). Malgré la faiblesse de ces réflexions on peut observer sans ambiguïtés que les raies $(3\ 0\ 3)$ (10.78°), $(5\ 0\ 1)$ (12.83°), $(1\ 0\ 5)$ (13.12°), $(1\ 0\ 7)$ (18.23°) et $(7\ 0\ 3)$ (19.27°) ne sont pas éteintes. On en déduit donc que le groupe Ia n'est pas possible. Le seul groupe d'espace possible est alors Im .

L'affinement a pu être effectué grâce à la collaboration de Maxim Lobanov de l'équipe de Martha Greenblatt (Rutgers). Nous sommes partis de la structure affinée à 100 K et avons transformé la maille dans le groupe d'espace Im . Le point délicat a été relié aux réglages initiaux de la vitesse de convergence des coordonnées atomiques (`R_at`). Après plus d'une centaine de cycles à basse vitesse de convergence, nous avons pu affiner la surstructure malgré la faiblesse des réflexions satellites et leurs petit nombre. La figure 6.24 montre le résultat.

Le changement principal, par rapport à la structure 100 K, est qu'il apparaît 4 sites distincts pour le vanadium et 4 distances V-V. La chaîne de vanadium est tétramérisée. La différence entre la distance la plus courte et la plus longue est de 0.188 Å, ce qui n'est pas négligeable. Il apparaît aussi des distorsions des octaèdres de soufre. La face du bas des octaèdres $V1S_6$ et $V3S_6$ s'incline par rapport au plan (\vec{a}, \vec{b}) tandis que les autres faces restent plutôt horizontales. Le déplacement des baryums ne semble pas important.

On peut décomposer les déplacements des vanadiums en deux ondes de déplacement :

- une de vecteur d'onde $2\vec{k}_F = c^*/2$ et d'amplitude 0.075 Å
- une de vecteur d'onde $4\vec{k}_F = c^*$ et d'amplitude 0.025 Å

Ces valeurs d'amplitude permettent de rendre compte des distances V-V observées avec une erreur d'environ 0.01 Å (voir figure 6.25).

Ceci indique que plusieurs paramètres d'ordre interviennent lors de la transition métal-isolant. Il est donc essentiel d'effectuer une analyse précise des changements de symétrie impliqués par cette transition pour pouvoir correctement rendre compte des relations entre les différents paramètres d'ordres et comprendre la phase stabilisée.

Structure à 5 K

La structure à 5 K est très proche de celle à 40 K. Il n'y a quasiment pas de différence entre les 2 diagrammes de diffractions. Seule l'intensité de certaines raies change. L'affinement a été effectué de la même manière que celui à 40 K. La figure 6.26 montre le résultat.

La positions des vanadiums ainsi que les distances V-V restent quasiment les mêmes. Par contre, les octaèdres de soufre sont encore plus distordus. Les baryums ne bougent pas du tout.

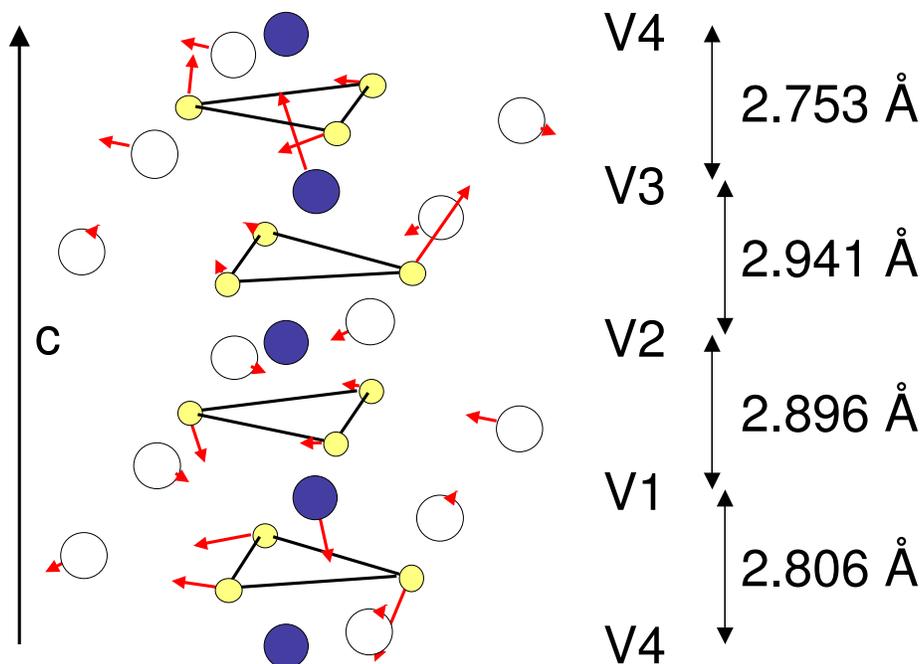


FIG. 6.24 – Représentation de la chaîne de vanadium à 40 K. Les flèches montrent le déplacement des atomes, multiplié par 20, par rapport aux positions qu'ils occupaient à 100 K. Les distances V-V sont indiquées.

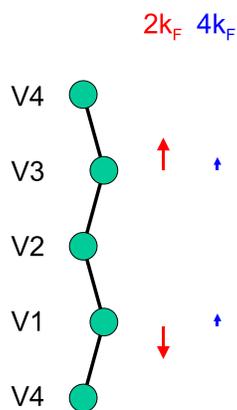


FIG. 6.25 – Schéma de la chaîne de vanadium à $T > T_{MI}$ avec indiqué les déplacements atomiques des ondes de déplacement à $2k_F$ et $4k_F$. Seuls les atomes V1 et V3 se déplacent : en sens opposé pour l'onde à $2k_F$ et dans le même sens pour l'onde à $4k_F$.

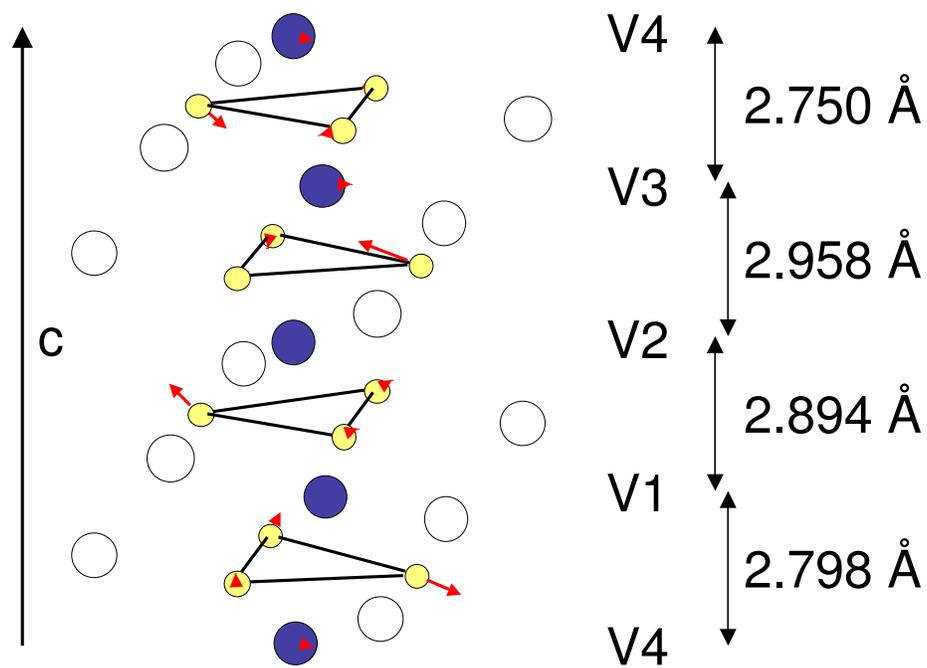


FIG. 6.26 – Représentation de la chaîne de vanadium à 5 K. Les flèches montrent le déplacement des atomes, multiplié par 20, par rapport aux positions qu'ils occupaient à 40 K. Les distances V-V sont indiquées.

6.3.2 Analyse de symétrie

Avec l'aide des références bibliographiques [58, 59] et du logiciel Isotropy [57], la symétrie du paramètre d'ordre a pu être déterminée. Le programme permet d'obtenir la forme de l'énergie libre de Landau à partir du groupe d'espace haute température et des vecteurs d'onde impliqués dans la transition.

La théorie des groupes permet de déterminer la dimension des paramètres d'ordre associés à chaque vecteur d'onde. A partir du groupe d'espace haute température on fabrique le groupe de \vec{k} (le vecteur d'onde associé à la transition). Ensuite on détermine le nombre de représentations irréductibles de ce groupe ainsi que leur dimension. La transition de phase amène le système à sélectionner une de ces représentations irréductibles. La dimension des représentations irréductible est égale à la dimension du paramètre d'ordre associé à \vec{k} . En combinant les paramètres d'ordre des différents \vec{k} de la transition on peut écrire la forme générale de l'énergie libre de Landau.

Dans notre cas le groupe de départ est $Cmc2_1$. Les éléments de ce groupe sont :

- $\{E|\vec{0}\}$: l'identité
- $\{m_x|\vec{0}\}$: le miroir perpendiculaire à \vec{x}
- $\{m_y|\vec{c}/2\}$: le miroir à glissement perpendiculaire à \vec{y}
- $\{2_z|\vec{c}/2\}$: l'axe 2_1 parallèle à \vec{z}

La notation indique la rotation (pure ou inversée) puis la translation.

La table de multiplication de ce groupe est :

	A	B	C	D
$\{E \vec{0}\} = A$	A	B	C	D
$\{m_x \vec{0}\} = B$	B	A	D	C
$\{m_y \vec{c}/2\} = C$	C	D	A	B
$\{2_z \vec{c}/2\} = D$	D	C	B	A

Chaque élément du groupe constitue une classe car, pour chaque élément X , $R^{-1}XR = X \forall R \in \{A, B, C, D\}$. On a donc 4 classes, d'où 4 représentations irréductibles. Le caractère (χ) d'un élément d'une représentation est la trace de la matrice représentant cet élément. En utilisant les relations entre les caractères de chaque classe, on peut en déduire la table des caractères :

	C_1	C_2	C_3	C_4
R_1	1	1	1	1
R_2	1	1	-1	-1
R_3	1	-1	1	-1
R_4	1	-1	-1	1

avec $C_1 = \{E|\vec{0}\}$, $C_2 = \{m_x|\vec{0}\}$, $C_3 = \{m_y|\vec{c}/2\}$ et $C_4 = \{2_z|\vec{c}/2\}$. Cette table de caractère implique que la dimension (d) des représentations irréductibles soit 1 car $\sum \chi^2(C_n) = Nd$ avec N est le nombre d'éléments du groupe.

La transition structurale qui nous intéresse fait intervenir 2 vecteurs : $\vec{k} = \vec{0}$ qui correspond à la distorsion du réseau moyen et $\vec{k} = \vec{a}^* + \vec{c}^*/2$ qui correspond à la surstructure.

Cas $\vec{k} = \vec{0}$

$\vec{k} = \vec{0}$ correspond au point Γ de la zone de Brillouin. Dans ce cas le groupe de \vec{k} et ses représentations irréductibles sont les mêmes que celle du groupe d'espace. On a donc 4 représentations irréductibles de dimension 1 possibles :

- Γ_1 qui conserve le même groupe d'espace
- Γ_2 qui conserve l'axe 2_1 et conduit au groupe $P2_1$
- Γ_3 qui conserve le miroir m et conduit au groupe Cm
- Γ_4 qui conserve le miroir c et conduit au groupe Cc

Γ_1 correspond à R_1 , Γ_2 à R_4 , Γ_3 à R_2 et Γ_4 à R_3 . Les notations en Γ_n sont celles du programme Isotropy.

Cas $\vec{k} = \vec{a}^* + \vec{c}^*/2$

$\vec{k} = \vec{a}^* + \vec{c}^*/2$ correspond au point T de la zone de Brillouin. Ce cas est plus complexe à traiter car le groupe d'espace est non-symorphique (il contient des éléments de symétrie à glissement) et le point T est situé en bord de zone de Brillouin.

La composante $\vec{c}^*/2$ de \vec{k} implique que \vec{c} n'est plus une translation du réseau. Seul $2\vec{c}$ reste une translation de réseau possible (selon l'axe z). Pour cette raison 4 éléments supplémentaires viennent s'ajouter au groupe d'espace initial : $\{E|\vec{c}\}$, $\{m_x|\vec{c}\}$, $\{m_y|\vec{3c}/2\}$, $\{2_z|\vec{3c}/2\}$.

La table de multiplication est :

	A	B	C	D	E	F	G	H
$\{E \vec{0}\} = A$	A	B	C	D	E	F	G	H
$\{m_x \vec{0}\} = B$	B	A	D	C	F	E	H	G
$\{m_y \vec{c}/2\} = C$	C	D	E	F	G	H	A	B
$\{2_z \vec{c}/2\} = D$	D	C	F	E	H	G	B	A
$\{E \vec{c}\} = E$	E	F	G	H	A	B	C	D
$\{m_x \vec{c}\} = F$	F	E	H	G	B	A	D	C
$\{m_y \vec{3c}/2\} = G$	G	H	A	B	C	D	E	F
$\{2_z \vec{3c}/2\} = H$	H	G	B	A	D	C	F	E

Ceci fait apparaître 8 classes constituées par chacun des 8 éléments. La table des caractères des 8 représentations irréductibles de dimension 1 est :

	C_A	C_B	C_C	C_D	C_E	C_F	C_G	C_H
R_1	1	1	1	1	1	1	1	1
R_2	1	1	i	i	-1	-1	$-i$	$-i$
R_3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
R_4	1	-1	$-i$	i	-1	1	i	$-i$
R_5	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
R_6	1	1	$-i$	$-i$	-1	-1	i	i
R_7	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
R_8	1	-1	i	$-i$	-1	1	$-i$	i

Seules les représentations respectant $\chi(\{E|\vec{c}\}) = -d$ (d est la dimension de la représentation) sont autorisées. En effet, dans le cas du groupe des translations $\forall \vec{k}, \vec{t} : \chi^{\vec{k}}(\{E|\vec{t}\}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{t}}$ donc dans notre cas $\chi^{\vec{a}^*+\vec{c}^*/2}(\{E|\vec{c}\}) = e^{i(\vec{a}^*+\vec{c}^*/2)\cdot\vec{c}} = e^{i\pi} = -1$. Cette propriété se transmet aux représentations des groupes d'espace de telle manière que $\chi(\{E|\vec{t}\}) = -d$ lorsque \vec{k} est en bord de zone de Brillouin.

Donc les 4 représentations possibles sont : R_2, R_4, R_6 et R_8 puisque leur χ vaut -1 (colonne C_E).

Le doublement de maille selon \vec{c} à partir du groupe $Cmc2_1$ peut mener à 2 sous-groupes : Cm ou Cc . Comme on a 4 représentations irréductibles possibles 2 d'entre elles mènent au groupe Cm tandis que les 2 autres au groupe Cc . Le paramètre d'ordre associé au vecteur de surstructure est donc de dimension 2.

Le programme Isotropy donne la nomenclature suivante pour les représentations irréductibles au point T :

- T_1T_3 conserve le miroir m et conduit au groupe Cm
- T_2T_4 conserve le miroir c et conduit au groupe Cc

T_1T_3 correspond à R_2R_6 et T_2T_4 à R_4R_8 .

On peut décomposer les déplacements atomiques sur une base représentée figure 6.27. Cette base est constituée par un déplacement uniforme des atomes, un rapprochement des atomes par paires ne créant pas de doublement de maille et 2 déplacements atomiques différents mais dégénérés créant un doublement de la maille. C'est donc une confirmation que le paramètre d'ordre d'une transition impliquant un doublement de maille est de dimension 2.

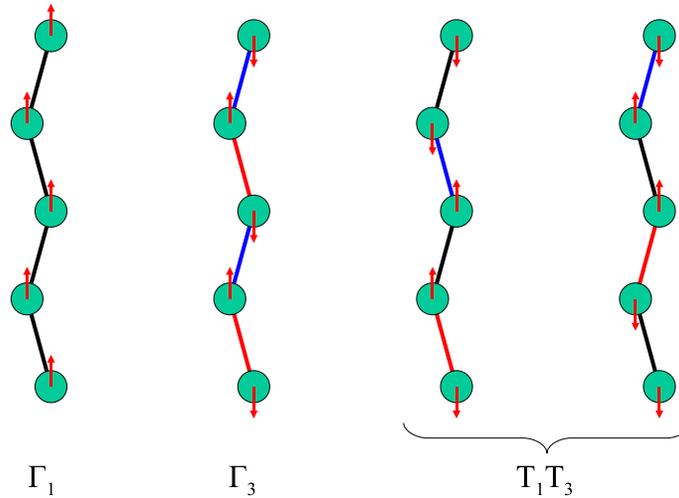


FIG. 6.27 – Schéma des différents déplacements atomiques de base de la chaîne de vanadium. De gauche à droite on a un déplacement uniforme, un déplacement sans doublement de maille et deux déplacements différents avec doublement de maille. Ils correspondent respectivement aux représentations irréductibles Γ_1 , Γ_3 et T_1T_3 pour les deux derniers déplacements dégénérés.

Forme de l'énergie libre de Landau

Le groupe d'espace basse température est Im qui est une autre représentation du groupe « officiel » Cm (voir figure 6.28). Les représentations irréductibles qui vont être conservées par notre transition sont donc Γ_3 au point Γ et T_1T_3 au point T .

L'énergie libre de Landau, développée au 4^e ordre, associée à la transition est de la forme :

$$F(\epsilon, \eta_1, \eta_2) = a \epsilon^2 + b (\eta_1^2 + \eta_2^2) + c \epsilon (\eta_1^2 - \eta_2^2) + d \epsilon \eta_1 \eta_2 + e \epsilon^4 + f \epsilon^2 (\eta_1^2 + \eta_2^2) + g (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + h (\eta_1^4 + \eta_2^4) + i (\eta_1^3 \eta_2 - \eta_1 \eta_2^3) \quad (6.3)$$

avec le paramètre d'ordre principal (η_1, η_2) associé à T_1T_3 et décrivant la modulation à $2\vec{k}_F$ et le paramètre d'ordre secondaire ϵ associé à Γ_3 et décrivant la modulation à $4\vec{k}_F$. On remarque que ces paramètres sont couplés au 3^e ordre : ϵ est couplé avec η^2 . Donc la naissance de η va engendrer celle de ϵ par la minimisation de F . Cette interprétation est corroborée par les résultats expérimentaux montrant qu'en dessous de T_{MI} , à la fois l'intensité des réflexions satellites (proportionnelle à η^2) et celle des réflexions de Bragg (proportionnelle à ϵ) croissent (voir figure 6.29).

Minimum de F

Le fondamental stabilisé est celui qui minimise F . Pour trouver une expression du minimum de F , on commence par s'intéresser aux composantes contenant uniquement des termes en η (modulation à $2\vec{k}_F$ uniquement) :

$$\begin{aligned} F(\eta_1, \eta_2) &= b (\eta_1^2 + \eta_2^2) + g (\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + h (\eta_1^4 + \eta_2^4) + i \eta_1 \eta_2 (\eta_1^2 - \eta_2^2) \\ &= b \eta^2 + g \eta^4 + h \eta^4 (\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) + i \eta^4 \cos \theta \sin \theta (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) \\ &= b \eta^2 + g \eta^4 + h \eta^4 \frac{3 + \cos 4\theta}{4} + i \eta^4 \frac{\sin 4\theta}{4} \\ &= b \eta^2 + u \eta^4 + v \eta^4 \cos 4\theta + w \eta^4 \sin 4\theta \\ &= b \eta^2 + u \eta^4 + r \eta^4 \cos(4\theta - \alpha) \end{aligned}$$

avec les changements de variables : $\eta_1 = \eta \cos \theta$, $\eta_2 = \eta \sin \theta$, $u = g + 3h/4$, $v = h/4 = r \cos \alpha$ et $w = i/4 = r \sin \alpha$.

Les extremums par rapport à η se trouvent lorsque

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} &= 2b \eta + 4u \eta^3 + 4r \eta^3 \cos(4\theta + \alpha) \\ &= \eta [2b + 4u \eta^2 + 4r \cos(4\theta + \alpha) \eta^2] \\ \Rightarrow \eta &= 0 \text{ ou } \eta^2 = \frac{-2b}{4u + 4r \cos(4\theta + \alpha)} \end{aligned}$$

Donc $\eta \neq 0$ si $u < -r \cos(4\theta + \alpha)$.

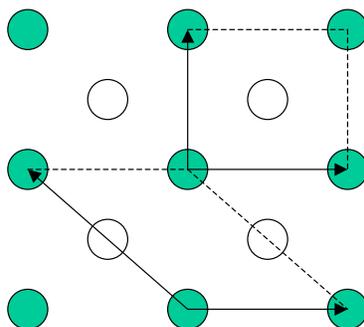


FIG. 6.28 – Schéma représentant les noeuds d'un réseau corps centré ou face centré selon les vecteurs de réseau choisis. Les cercles verts sont à la hauteur 0 et 1 tandis que les cercles blancs sont à la hauteur 1/2.

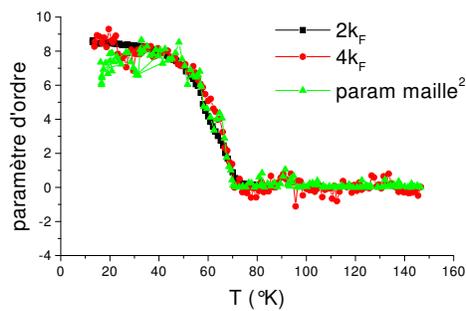


FIG. 6.29 – Évolution en fonction de la température des paramètres d'ordre obtenus à partir de l'intensité intégrée du satellite $(-1\ 4\ -2.5)$ (en noir), de la bragg $(1\ 5\ 0)$ (en rouge) et du paramètre de maille b au carré (en vert). On remarque que le paramètre d'ordre issu du paramètre de maille au carré se superpose à η^2 . On en déduit que η est directement représenté par l'anomalie du paramètre de maille.

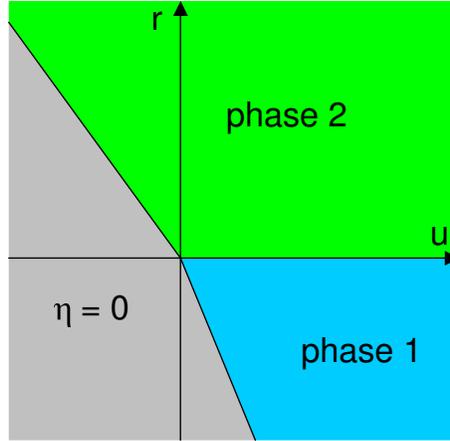


FIG. 6.30 – Diagramme de phase montrant les différentes solutions obtenues pour le minimum de $F(\eta_1, \eta_2)$.

Les extremums par rapport à θ se trouvent lorsque

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0 \Leftrightarrow \sin(4\theta - \alpha) = 0 \Leftrightarrow 4\theta = \alpha \text{ ou } 4\theta = \alpha + \pi$$

Il y a donc 2 solutions différentes pour le minimum de F ($\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} > 0$) selon r :

- si $r < 0$ alors $\theta = \alpha/4$ (phase 1)
- si $r > 0$ alors $\theta = (\alpha + \pi)/4$ (phase 2)

Le graphique 6.30 montre l'ensemble des phases possibles. D'après cette analyse de symétrie, la phase stabilisée correspond à $\eta_1 \neq 0$ et $\eta_2 \neq 0$. Ceci signifie que la modulation à $2\vec{k}_F$ contient les 2 composantes de déplacement associées aux représentations $T_1 T_3$.

Lorsqu'on tient compte de tous les termes de F , on a les termes $a \epsilon^2$, $c \epsilon(\eta_1^2 - \eta_2^2)$, $d \epsilon \eta_1 \eta_2$, $e \epsilon^4$ et $f \epsilon^2(\eta_1^2 + \eta_2^2)$ à rajouter :

$$\begin{aligned} F(\epsilon, \eta, \theta) &= a \epsilon^2 + e \epsilon^4 + c \epsilon \eta^2 \cos 2\theta + d \epsilon \eta^2 \frac{\sin 2\theta}{2} + f \epsilon^2 \eta^2 \\ &\quad + b \eta^2 + u \eta^4 + r \eta^4 \cos(4\theta - \alpha) \\ &= a \epsilon^2 + b \eta^2 + e \epsilon^4 + u \eta^4 + f \epsilon^2 \eta^2 + \\ &\quad \epsilon \eta^2 \left(c \cos 2\theta + d \frac{\sin 2\theta}{2} \right) + r \eta^4 \cos(4\theta - \alpha) \\ &= a \epsilon^2 + b \eta^2 + e \epsilon^4 + u \eta^4 + f \epsilon^2 \eta^2 + \epsilon \eta^2 \tau \cos(2\theta - \beta) + r \eta^4 \cos(4\theta - \alpha) \end{aligned}$$

avec $d/2 = \tau \cos \beta$ et $c = \tau \sin \beta$. Comme on a vu que ϵ est proportionnel à η^2 , les termes en $e \epsilon^4$ et $f \epsilon^2 \eta^2$ peuvent être négligés car ils sont d'un ordre supérieur à η^4 :

$$F(\epsilon, \eta, \theta) = a \epsilon^2 + b \eta^2 + u \eta^4 + \epsilon \eta^2 \tau \cos(2\theta - \beta) + r \eta^4 \cos(4\theta - \alpha)$$

Minimisation par rapport à ϵ :

$$\frac{\partial F}{\partial \epsilon} = 2a \epsilon + \eta^2 \tau \cos(2\theta - \beta) = 0$$

d'où :

$$\epsilon = -\eta^2 \frac{\tau}{2a} \cos(2\theta - \beta)$$

Minimisation par rapport à η :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \eta} &= 2b \eta + 4u \eta^3 + 2\epsilon \eta \tau \cos(2\theta - \beta) + 4r \eta^3 \cos(4\theta - \alpha) \\ &= \eta \left[2b + 4u \eta^2 - \eta^2 \frac{\tau^2}{a} \cos^2(2\theta - \beta) + 4r \eta^2 \cos(4\theta - \alpha) \right] \\ &= \eta \left[2b + 4u \eta^2 - \eta^2 \frac{\tau^2}{a} \frac{1 + \cos(4\theta - 2\beta)}{2} + 4r \eta^2 \cos(4\theta - \alpha) \right] \\ &= \eta \left[2b - \eta^2 \left(4u + \frac{\tau^2}{2a} + 4r \cos(4\theta - \alpha) - \frac{\tau^2}{2a} \cos(4\theta - 2\beta) \right) \right] \\ &= \eta \left[2b - \eta^2 \left(4u + \frac{\tau^2}{2a} + 4r [\cos 4\theta \cos \alpha - \sin 4\theta \sin \alpha] \right) \right] \\ &\quad - \eta^3 \left(-\frac{\tau^2}{2a} [\cos 4\theta \cos 2\beta - \sin 4\theta \sin 2\beta] \right) \\ &= \eta \left[2b - \eta^2 \left(4u + \frac{\tau^2}{2a} + A \cos 4\theta + B \sin 4\theta \right) \right] \\ &= \eta \left[2b - \eta^2 \left(4u + \frac{\tau^2}{2a} + C \cos(4\theta + \gamma) \right) \right] \end{aligned}$$

avec $A = 4r \cos \alpha - \frac{\tau^2}{2a} \cos 2\beta = C \cos \gamma$ et $B = -4r \sin \alpha + \frac{\tau^2}{2a} \sin 2\beta = C \sin \gamma$. Cette équation est de la même forme que celle obtenue en considérant uniquement les termes en η de F .

Minimisation par rapport à θ :

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = 2\epsilon \eta^2 \tau \sin(2\theta - \beta) + 4r \eta^4 \sin(4\theta - \alpha) = \eta^4 C \cos(4\theta + \gamma)$$

On retrouve aussi une équation de même forme que celle obtenue précédemment. La solution est donc similaire avec 2 phases possibles en fonction de C et γ .

Le diagramme de phase engendré par cette forme de l'énergie libre apparaît donc assez complexe. On remarque que les 2 paramètres d'ordre (η_1, η_2) associés à l'onde à $2\vec{k}_F$ sont toujours non nuls. Des champs extérieurs appliqués au système ou une évolution de température pourrait le faire changer de phase, ce qui se traduirait par un changement de θ .

Application

Les distances V-V vont nous servir à illustrer cette analyse de symétrie. Regardons la décomposition des déplacements atomiques des vanadiums sur la base montrée figure 6.27. On choisit de nommer les atomes de haut en bas dans l'ordre V4, V3, V2, V1 comme sur la figure 6.26. On doit alors résoudre le système suivant :

$$\begin{aligned} -2\epsilon - 2\eta_2 + d_{moy} &= d_{43} \\ +2\epsilon - 2\eta_1 + d_{moy} &= d_{32} \\ -2\epsilon + 2\eta_2 + d_{moy} &= d_{21} \\ +2\epsilon + 2\eta_1 + d_{moy} &= d_{14} \end{aligned}$$

Les données numériques sont :

T	d_{43}	d_{32}	d_{21}	d_{14}	d_{moy}
40 K	2.753	2.941	2.896	2.806	2.849
5 K	2.750	2.958	2.894	2.798	2.850

La résolution du système donne :

T	ϵ	η_1	η_2	η	θ
40 K	0.01225	-0.03375	0.03575	0.04916	133.35
5 K	0.014	-0.04	0.036	0.05381	138.01

Les résultats structuraux corroborent bien l'analyse de symétrie faite précédemment. On a bien la coexistence d'un paramètre d'ordre à $4\vec{k}_F$ et de 2 paramètres d'ordre à $2\vec{k}_F$. On remarque aussi, comme prévu par la théorie des transitions de phase du 2^e ordre, que les paramètres d'ordre augmentent quand la température baisse. Le rapport $\eta/\epsilon \approx 3.9$ est similaire à l'approximation de 3 donnée dans la partie précédente. Comme θ ne varie presque pas entre 40 et 5 K, le système reste probablement dans la même phase entre les 2 températures.

6.3.3 Analyse par Bond Valence Sum

La méthode d'analyse par Bond Valence Sum (BVS) permet de déterminer la charge d'un atome en fonction des distances avec ses premiers voisins et de leur nature chimique [60]. Plus deux atomes sont proches, plus la liaison entre eux fait intervenir d'électrons. Selon la nature chimique des atomes et leur degré d'ionisation des constantes empiriques sont tabulées et permettent de calculer la charge de la liaison avec la formule :

$$s_{ij} = \exp \frac{r_0 - r_{ij}}{B} \quad (6.4)$$

où r_{ij} est la distance entre les 2 atomes. La somme des charges de toutes les liaisons d'un atome donne la charge de l'atome. Ce n'est pas le nombre total d'électron mais seulement le nombre d'électrons de valence.

Dans notre cas on veut calculer la charge de chaque vanadium. Les constantes utilisées sont : $r_0 = 2.226 \text{ \AA}$ et $B = 0.37$ [60]. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.8. La barre d'erreur de ce calcul est élevée : 0.25 électron. Ceci est du au caractère empirique de cette méthode.

température	300 K	100 K		40 K	5 K
charge V	4.00	4.07	V1	4.05	3.83
			V2	4.01	4.14
			V3	4.03	4.31
			V2	4.24	4.13

TAB. 6.8 – Charge du vanadium (en électrons de valence) en utilisant la technique BVS.

A 300 K on a bien le nombre d'électron de valence attendus : 4. A 100 K la valeur augmente légèrement. Ce résultat, qui n'est pas significatif, est un artefact attribué à l'effet de la contraction thermique qui n'est pas prise en compte dans le calcul. Comme les distances deviennent plus courtes les s_{ij} augmentent légèrement ce qui influe sur la charge totale.

A 40 K il apparaît 4 sites de vanadium avec pour chacun un environnement particulier. Le résultat donne une charge équivalente pour chaque site si on tient bien compte de la barre d'erreur de 0.25 électron.

A 5 K on a vu que les octaèdres sont encore plus distordus qu'à 40 K. Le calcul BVS montre un ordre de charge : $+\delta$ 0 $-\delta$ 0 pour les vanadium V1, V2, V3, V4 respectivement. La charge moyenne est de 4.10 électrons et δ vaut environ 0.24 électron. Le phasage est tel que le site V1 correspond à $-\delta$, V3 à $+\delta$ et V2 et V4 sont neutres.

La seule différence entre les températures 40 K et 5 K est qu'elles sont situées de part et d'autre de la transition magnétique à T_X . On peut donc supposer qu'un ordre de charge est stabilisé sous T_X .

Ce résultat doit être nuancé car les références de la littérature pour le vanadium ne sont pas très précises. De plus, nos octaèdres de soufre sont très distordus et les vanadiums sont décentrés, ce qui ne constitue pas un cas standard pour l'utilisation du BVS.

Pour avoir une estimation plus précise de cet ordre de charge il est nécessaire de faire une expérience de diffraction anormale qui est un outil puissant pour de telles observations.

6.4 Diffraction anormale

Comme on l'a vu dans la partie 3.4 la diffraction anormale permet de déterminer la valeur d'un ordre de charge. Pour aller plus loin que le calcul BVS présenté partie 6.3.3 nous avons fait une expérience de diffraction anormale au seuil K du vanadium (5463.8 eV) sur les lignes ID20 et D2AM (BM2) de l'ESRF à Grenoble.

6.4.1 Simulations préparatoires

A partir de la structure basse température affinée précédemment j'ai fait des simulations préparatoires aux expériences. La longueur d'onde utilisée ($\lambda \approx 2.27 \text{ \AA}$) permet d'atteindre 41 réflexions différentes si on se limite à $2\theta_{Bragg} < 90^\circ$ techniquement accessible. Toutes ces réflexions ont été simulées pour déterminer les plus intenses et, surtout, les plus sensibles à l'ordre de charge prévu.

Les effets de l'ordre de charge de 0.24 électrons d'amplitude prévu sont énormes comme le montre le calcul présenté graphique 6.31. Dans la zone du seuil on voit très clairement de forte variations d'intensité.

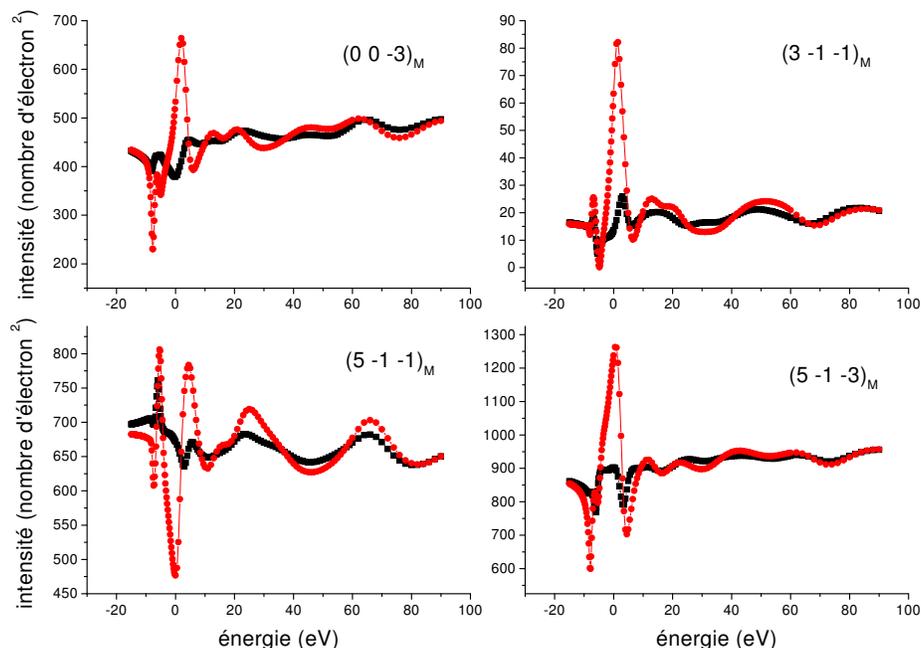


FIG. 6.31 – Exemple de calcul effectué sans (en noir) et avec (en rouge) ordre de charge pour les réflexions satellites $(0\ 0\ -3)_M$, $(3\ -1\ -1)_M$, $(5\ -1\ -1)_M$ et $(5\ -1\ -3)_M$. Ce calcul a été fait avec la méthode des différences finies avec un rayon de l'agrégat de 4.5 \AA (≈ 17 atomes) dans la structure Im à 5 K .

6.4.2 Mesures

Une première expérience sur ID20 a permis de se rendre compte que l'effet anomal au seuil K du vanadium est faible. Aucun effet aussi fort que ceux calculés par la simulation n'ont été observés sous T_{MI} . Cependant, des problèmes de régulation de température, rencontrés lors de l'expérience, en sont peut-être la cause. Cette expérience a aussi permis de soulever le problème de la correction d'absorption à appliquer aux mesures d'intensité brutes.

Lors de la deuxième expérience sur D2AM les satellites (1 4 1), (0 1 3) et (1 2 3) ont été mesurés à 16 K (les indices sont données dans la maille monoclinique Im , ils sont respectivement (4 1 0.5), (1 0 1.5) et (2 1 1.5) dans la maille $Cmc2_1$). Le satellite (1 4 1) a été suivi en température de 16 à 60 K. La fluorescence a été enregistrée en même temps pour chaque réflexion. Des réflexions de Bragg ont également été mesurées : (1 3 0), (1 1 4) et (1 1 2).

6.4.3 Correction d'absorption

Il se trouve que le seuil K du vanadium est situé entre les seuils L2 (5623.6 eV) et L3 (5247.0 eV) du baryum. A l'énergie seuil du vanadium, le seuil L3 du baryum contribue déjà à l'absorption. Ceci amoindrit donc l'effet du seuil K du vanadium (voir figure 6.32).

Les spectres mesurés sont fortement influencés par l'absorption (voir graphique 6.33). Pour corriger cet effet la technique habituelle consiste à mesurer simultanément la fluorescence de l'échantillon et la réflexion souhaitée. La mesure de fluorescence (proportionnelle à l'inverse de l'absorption) permet de déduire l'absorption et ainsi de corriger le spectre mesuré.

Dans notre cas cette méthode n'a pas donné le résultat escompté. Il restait toujours un effet de l'absorption après la correction. Ceci est probablement dû au fait que l'intensité mesurée n'était pas l'intensité intégrée mais l'intensité au pic. L'intensité intégrée dépend de la largeur et de l'intensité du pic. Les effets anomaux changent l'indice de réfraction et la longueur d'atténuation. Ceci affecte la largeur et l'intensité du pic mais moins l'intensité intégrée [61].

Deux autres méthodes ont été testées pour pouvoir corriger l'absorption malgré tout. La première consiste à multiplier la mesure brute par le carré de la fluorescence. Cette méthode est avant tout empirique. La deuxième méthode possible est de diviser la mesure brute par l'intensité d'une réflexion de Bragg proche de la réflexion satellite mesurée et pour laquelle la contribution de l'élément résonnant au facteur de structure est très faible. Seul l'effet de l'absorption affecte une telle réflexion.

La deuxième méthode s'est avérée meilleure. La réflexion de Bragg utilisée est la (1 1 2). Le tableau ci-dessous donne les différentes contributions de chaque type d'atome au facteur de structure de la réflexion (1 1 2) (avec la structure à 40 K) :

atome	$\sum e^{i2\pi(h\cdot x_i+k\cdot y_i+l\cdot z_i)}$
V	0.01364 + 0.24609 <i>i</i>
Ba	-1.78109 - 3.01379 <i>i</i>
S1	1.65052 - 1.22948 <i>i</i>
S2	-0.05713 - 3.79033 <i>i</i>

La contribution du vanadium au facteur de structure est environ un ordre de grandeur en dessous des autres atomes. Comme l'intensité est fonction du carré du facteur de structure, le vanadium a une contribution très faible pour cette réflexions de Bragg. Il faut noter que la simulation de cette réflexion montre aussi un très faible effet anomal.

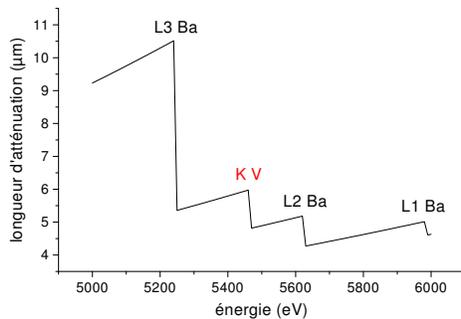


FIG. 6.32 – Graphique montrant la longueur d'atténuation des rayons X dans BaVS_3 en incidence normale. La présence du seuil L3 du baryum atténue l'effet du seuil K du vanadium.

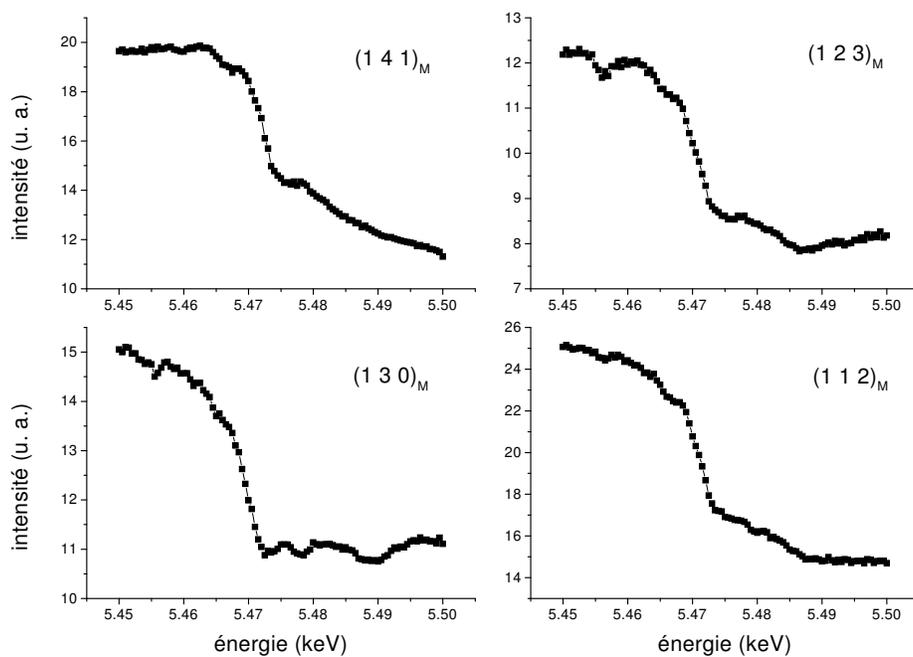


FIG. 6.33 – Graphiques montrant l'intensité au pic brute des réflexions satellites $(1\ 4\ 1)_M$ et $(1\ 2\ 3)_M$ ainsi que les réflexions de Bragg $(1\ 3\ 0)_M$ et $(1\ 1\ 2)_M$ obtenus lors de l'expérience effectuée sur D2AM. On observe principalement l'effet de l'absorption.

6.4.4 Résultats expérimentaux

Le spectre de fluorescence mesuré simultanément à la réflexion (1 4 1) est montré figure 6.34. On distingue un prépic à 5464.8 eV suivi du vrai seuil à 5470.8 eV (ces valeurs ne sont pas absolues, il y a un décalage de zéro sur la valeur de l'énergie qui est ajusté au tout début de l'expérience). Les spectres de fluorescence enregistrés sont quasiment tous identiques. Ceci indique que l'orientation des chaînes de vanadium par rapport à la polarisation du faisceau est sans incidence. On peut donc considérer que la charge du vanadium est isotrope. Ceci n'est pas surprenant puisque l'environnement du vanadium est octaédrique.

L'intensité des satellites, corrigée de l'absorption, est montrée figure 6.35. Le satellite (1 4 1) montre un comportement typique de la diffraction anormale : on voit un pic au seuil à 5472 eV précédé d'un prépic à 5467 eV. Le pic du seuil est typique d'un effet de dérivé attendu lors de la présence d'un ordre de charge. Le spectre du satellite (0 1 3) n'a pas la même allure : il y a une marche d'escalier au seuil. Le spectre du satellite (1 2 3) est aussi différent : il est quasiment plat.

Le spectre du satellite (1 4 1) suggère la présence d'un ordre de charge mais il est impossible d'en donner une valeur par cette analyse qualitative. De plus les spectres des satellites (0 1 3) et (1 2 3) sont difficiles à interpréter. Il est donc nécessaire de comparer ces mesures avec une simulation pour pouvoir estimer quantitativement la valeur de l'ordre de charge.

6.4.5 Simulation

Après avoir obtenu les spectres corrigés de l'absorption on peut comparer la simulation et l'expérience. Le programme FDMNES a été utilisé (voir la partie 3.4.3).

Le calcul a été fait avec la méthode de diffusion multiple en utilisant un agrégat de 8.2 Å de rayon, ce qui correspond à environ 108 atomes. La méthode des différences finies aurait donné des résultats plus justes mais elle demande énormément de ressources informatiques. C'est pourquoi il n'a pas été possible de l'utiliser avec un même rayon. La structure à 5 K a été utilisée.

La comparaison de la fluorescence expérimentale avec le XANES permet d'ajuster le décalage en énergie entre les spectres mesurés et calculés (voir figure 6.34). Il permet aussi de régler le niveau de Fermi pour l'étape de convolution du programme. Le décalage du niveau de Fermi influe sur la position du prépic. Le niveau de Fermi optimum est de -8 eV. La différence entre l'expérience et le calcul aux alentours du prépic n'est pas surprenante car avec le mode calcul par diffusion multiple, le calcul n'est pas exact à basse énergie.

Les indices des différentes réflexions mesurées ne sont pas connus exactement. Le cristal a été orienté à température ambiante. Lors de la transition orthorhombique un des domaines possibles a été choisi pour définir la matrice d'orientation du cristal. On a donc une incertitude sur les indices h et k par rapport à la rotation de 120° autour de l'axe \vec{c} . De plus le signe de l'indice l n'est pas non plus connu. Ceci est important car lors de la diffraction anormale

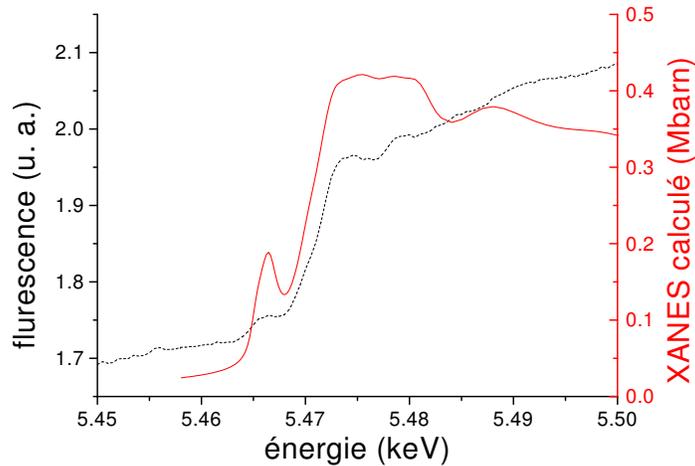


FIG. 6.34 – Spectre de fluorescence expérimental mesuré simultanément au satellite (1 4 1) (en pointillés noirs) et simulé (en trait plein rouge).

les paires de Friedel (réflexions $(h k l)$ et $(\bar{h} \bar{k} \bar{l})$) ne sont plus équivalentes. En résumé, il y a 4 indexations inéquivalentes possibles pour chaque réflexion mesurée.

Comme la longueur d'atténuation est de 5 à 6 μm , il est vraisemblable que l'intensité mesurée provienne d'un seul domaine. De plus, la qualité du rayonnement synchrotron est telle qu'on peut sélectionner une seule réflexion parmi toutes celles observées initialement. Pour trouver les bons indices à utiliser lors des simulations tous les indices parmi les 4 possibles ont été testés. Pour chaque réflexions il est apparu clairement qu'une seule des possibilités rendait bien compte de l'expérience. C'est celle-là qui est présentée dans la suite.

Comme l'ordre de charge proposé par l'analyse BVS est très surévalué, j'ai testé des valeurs plus faibles par pas de 0.0025 entre +0.025 et -0.025 pour δ (voir figure 6.35). J'ai aussi testé d'autres types d'ordre de charge de séquence : $0 + \delta 0 - \delta$, $+ \delta + \delta - \delta - \delta$ et $- \delta + \delta + \delta - \delta$. Voilà les résultats :

V1	V2	V3	V4	meilleur δ
$-\delta$	0	$+\delta$	0	-0.0047
0	$-\delta$	0	$+\delta$	0.0039
$-\delta$	$-\delta$	$+\delta$	$+\delta$	-0.0007
$+\delta$	$-\delta$	$-\delta$	$+\delta$	0.0040

Les écarts entre le meilleur δ de chaque satellite et le meilleur δ global donnent une barre d'erreur de 0.01.

6.4.6 Conclusion

Le programme FDMNES montre qu'à l'intérieur des barres d'erreur ± 0.01 électron l'ordre de charge est nul.

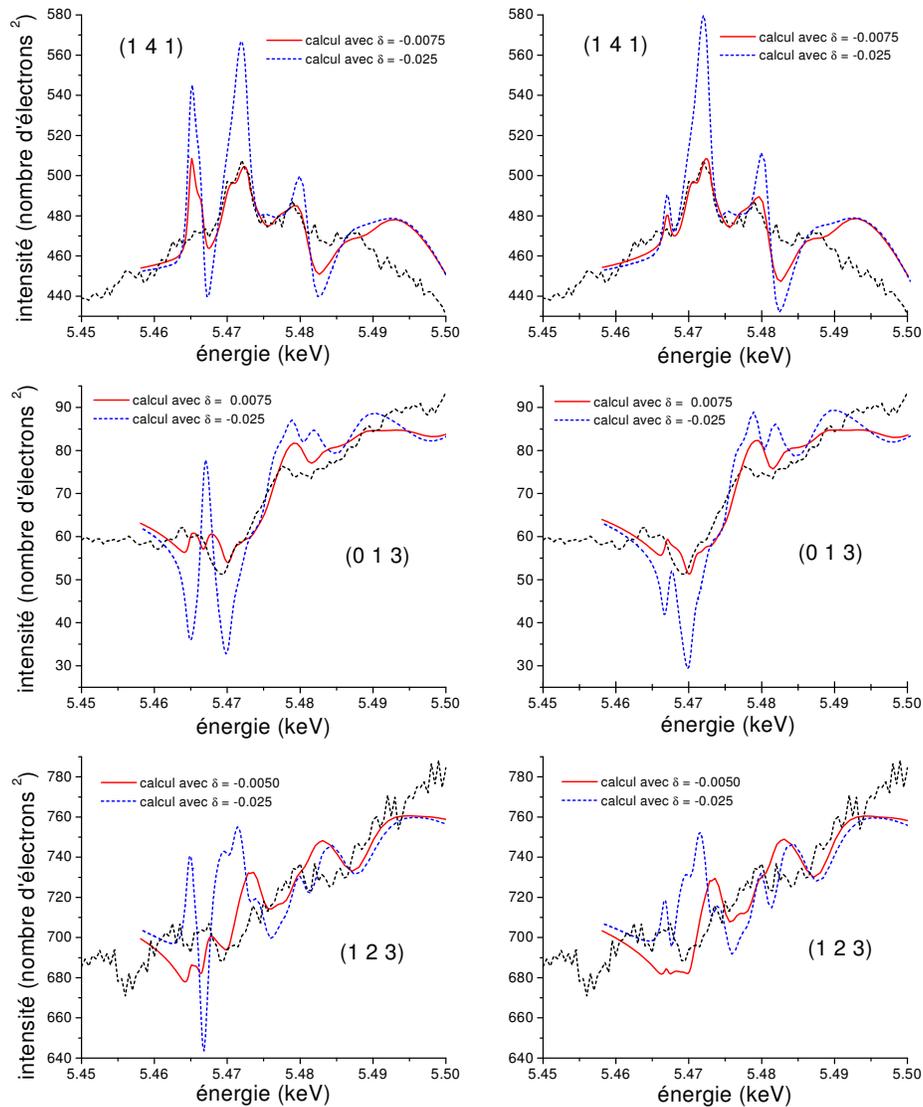


FIG. 6.35 – Graphiques montrant le meilleur fit de chaque réflexion mesurée. En pointillé noir la mesure (corrigée de l'absorption), en continu rouge le meilleur fit, propre à chaque réflexion et en pointillé bleu le fit avec $\delta = -0.025$. Les simulations de gauche sont faites avec une énergie de Fermi de -8 eV tandis que celles de droite sont faites avec -6 eV. Ce changement permet « d'effacer » la région à basse énergie qui est mal calculée par la méthode des diffusion multiple. La valeur optimum du fit est la même pour ces deux énergies de Fermi.

Un argument supplémentaire indiquant que l'ordre de charge est nul est l'absence d'évolution du spectre du satellite (1 4 1) en fonction de la température (voir graphique 6.36). Si un ordre de charge existait, il se renforcerait au fur et à mesure de la chute de température de la même manière qu'un paramètre d'ordre.

Remarquons que les résultats précédents ont été obtenus à basse température ($5 \text{ K} < T_X$), ce qui indique que ni la transition à T_{MI} ni celle à T_X ne sont associées à un ordre de charge.

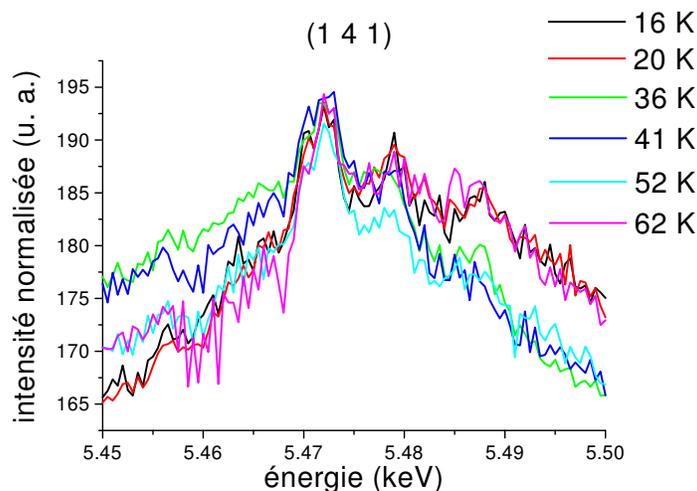


FIG. 6.36 – Intensités normalisées du satellite (1 4 1) après correction de l'absorption à différentes températures. On remarque que le profil est indépendant de la température. En particulier, les courbes à 16 et 62 K se superposent très bien.

6.5 Modèle proposé

L'absence d'ordre de charge est inattendue car le calcul BVS le suggérerait. Cependant ce type de calcul peut s'avérer faux dans le cas où les sites sont distordus. D'autre part, la présence d'une onde de lien sur la chaîne de vanadium, caractérisée expérimentalement par la tétramérisation de la chaîne, devrait impliquer une onde de densité de charge en quadrature avec cette onde de lien (voir la partie 2.1.1 et 2.2.3) et donc stabiliser un ordre de charge.

Pour concilier l'absence d'ordre de charge et la présence d'une onde de lien on pourrait imaginer qu'il y a 2 ondes de densité de charge en opposition de phase mais de même vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{c}^*/2$: une sur les orbitales d_{z^2} et l'autre sur les orbitales $e(t_{2g})$.

Celle sur les orbitales d_{z^2} est une onde de densité de charge à $2\vec{k}_F$ puisque la bande d_{z^2} est demi-remplie et donc $2\vec{k}_F = \vec{c}^*/2$. Celle des orbitales $e(t_{2g})$ correspond dans un modèle quasi-unidimensionnel à une onde de densité de

charge à $4\vec{k}_F$ car la bande $e(t_{2g})$ dégénérée est quart-remplie [32] et donc $4\vec{k}_F = 2 \times 2\vec{k}_F = 2 \times \vec{c}^*/4 = \vec{c}^*/2$. Ceci est possible car la bande $e(t_{2g})$ est très peu dispersive, les couplages électroniques sont donc pertinents et l'instabilité onde de densité de charge à $4\vec{k}_F$ possible. Cependant l'onde de densité de charge à $4\vec{k}_F$ n'est probablement pas associée à une instabilité $4\vec{k}_F$ conventionnelle car les $e(t_{2g})$ ont un caractère 3D. On peut penser à une médiation des interactions électroniques par les électrons de la bande de conduction d_{z^2} , qui est 1D, avec un couplage de type RKKY.

La somme des deux ondes de densité de charge est : $\rho_c = \rho(2\vec{k}_F, d_{z^2}) + \rho(4\vec{k}_F, e(t_{2g})) = 0$. La différence de ces deux ondes montre un ordre orbital de vecteur d'onde $\vec{c}^*/2$: $\rho_{orb} = \rho(2\vec{k}_F, d_{z^2}) - \rho(4\vec{k}_F, e(t_{2g})) \neq 0$.

Cette proposition est corroborée par l'observation de la structure à 5 K et des distances vanadium-soufre des différents sites de vanadium. Il est possible d'avoir une idée qualitative de l'occupation des différentes orbitales t_{2g} de chaque vanadium par une étude des distances vanadium-soufre de chaque octaèdre. Les orbitales d stables sont celles dont les lobes pointent entre les soufres de l'octaèdre puisque les liaisons V-S sont déjà occupées par d'autres orbitales.

L'orbitale d_{z^2} est dirigée selon l'axe \vec{c} , elle sera stabilisée si les triangles de soufre haut et bas perpendiculaire à \vec{c} sont répartis symétriquement [62]. La différence entre la distance vanadium - barycentre du triangle du haut et vanadium - barycentre du triangle du bas donne une indication sur la stabilité de cette orbitale.

En ce qui concerne les orbitales $e(t_{2g})$, l'une (E_g^1) a ses lobes dirigés selon le plan formé par les soufres S2 et l'autre (E_g^2) les a dirigés selon des faces de l'octaèdre (voir figure 5.3).

La stabilité de E_g^1 est contrôlée par l'arrangement du vanadium et des soufres S2. La différence entre les distances vanadium - soufre du haut et vanadium - soufre du bas donne une indication sur la stabilité de cette orbitale.

Pour l'orbitale E_g^2 sa stabilité est influencée à la fois par les positions de S1 et de S2. Comme les différences de distances vis-à-vis de S1 sont bien plus grande que celles vis-à-vis de S2, on considérera uniquement celles vis-à-vis de S1 pour cette analyse qualitative.

Le tableau suivant présente la différence en Å entre les distances $V - S_{haut}$ et $V - S_{bas}$ dans les différentes phases cristallographiques (S_G est le barycentre du triangle du haut ou du bas de l'octaèdre) :

phase	hexagonale	orthorhombique	monoclinique (5 K)			
			V1	V2	V3	V4
$\Delta d(V - S1)$	0	0.40	0.47	0.53	0.37	0.50
$\Delta d(V - S2)$	0	0.10	0.02	0.08	0.13	0.08
$\Delta d(V - S_G)$	0	0.07	0.14	0.12	0.04	0.10

Ce tableau permet de remarquer que l'orbitale d_{z^2} est plus stable sur V3 et moins stable sur V1 tandis que l'orbitale E_g^1 est plus stable sur V1 et moins stable sur V3. Cette analyse ne permet aucune conclusion quant à l'orbitale E_g^2 .

L'analyse des distances V-S renforce la proposition de 2 ondes de densité de charge en opposition de phase : l'une impliquant les orbitales d_{z^2} , l'autre impliquant les orbitales E_g^1 et suivant le phasage proposé figure 6.37. La présence d'un ordre orbital est également suggérée par des calculs précis DMFT de structure de bande [63].

Concernant la transition à T_X , il faut remarquer que nous n'avons vu aucun effet structural significatif, ni en diffraction anormale, ni par les affinements réalisés sur poudre. Seule de légères déformations des octaèdres de soufre ont été mises en évidence (voir la partie 6.3.1). Il semble donc que cette transition ne concerne que les degrés de liberté de spin. Remarquons alors que dans le cadre du modèle précédent, l'établissement d'une onde de densité de charge à $4k_F$ laisse libres les degrés de liberté de spin. Ceci permet de comprendre la transition magnétique à T_X comme la mise en ordre de ses spins.

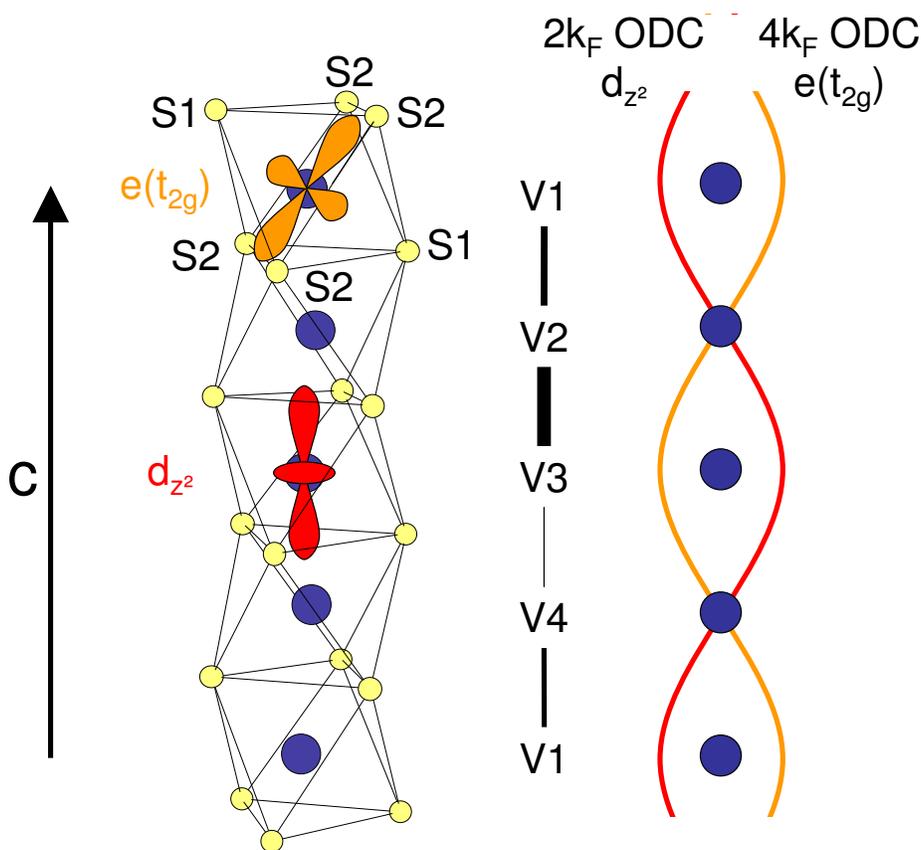


FIG. 6.37 – Schéma illustrant le modèle proposé. Le nom des différents sites de soufre est indiqué. A droite sont représentés schématiquement les 2 ondes de densité de charge en opposition de phase.

Chapitre 7

Expériences sur des échantillons substitués

Pour explorer plus avant la transition métal-isolant, plusieurs substitutions chimiques ont été testées :

- une substitution isoélectronique du vanadium par le niobium
- une substitution sous-électronique du vanadium par le titane
- une substitution sous-électronique du baryum par le potassium.

On attend de ces substitutions, en plus du changement du nombre d'électrons $3d$, un changement des interactions électroniques qui devrait modifier l'instabilité à $2\vec{k}_F$.

Des monocristaux avec une proportion de 2% de substituant ont été étudiés.

7.1 Analyse chimique

La composition chimique précise de nos échantillon est nécessaire. Pour la déterminer, plusieurs méthodes d'analyse chimique ont été utilisées : microsonde, analyse chimique standard et affinement de structure.

7.1.1 Microsonde

La technique de la microsonde consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'électron sur une zone de $1 \mu m^2$. La mesure de la fluorescence X qui en résulte permet d'identifier les éléments chimiques présents dans le μm^3 observé grâce aux raies caractéristiques de chaque élément. Il est aussi possible de déterminer la proportion de chaque élément en comparant l'intensité des raies avec des intensités de référence.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

formule chimique attendue	résultat de la microsonde
BaVS ₃	Ba ₁ V _{0.554} S _{2.533}
BaV _{0.98} Ti _{0.02} S ₃	Ba ₁ V _{0.536} Ti _{0.022} S _{2.530}
Ba _{0.98} K _{0.02} VS ₃	Ba ₁ V _{0.555} K ₀ S _{2.524}
BaV _{0.98} Nb _{0.02} S ₃	Ba ₁ V _{0.531} Nb _{0.027} S _{2.530}

Ces résultats sont très surprenants!!! Il doit y avoir une erreur dans l'analyse quantitative des intensités de raies due notamment à la possibilité d'une superposition des raies des différents constituants.

On peut quand même noter la non-détection du potassium. Ceci est à rapprocher de l'observation d'un comportement similaire au système pur lors des mesures de résistivité. Par ailleurs, l'observation de réflexions satellites identiques au système pur lors de mesures de diffraction de rayons X va également dans ce sens. Il semble que le potassium ne soit pas « rentré » dans les échantillons au cours de leur élaboration ou qu'on soit en présence d'échantillons biphasés (du à une ségrégation de phase) dans lesquels la phase majoritaire est la phase de BaVS₃ pur.

7.1.2 Analyse chimique

Les analyses chimiques n'ont pas permis de déterminer exactement la composition chimique des échantillons à cause de réactions secondaires entre produits de réaction. Le soufre, le baryum et le potassium n'ont pas pu être analysés. Les résultats ne sont donnés qu'en pourcentage relatif au vanadium.

Les rapports entre dopant et vanadium sont : $Ti/V = 2.79 \pm 0.01$ % et $Nb/V = 1.76 \pm 0.01$ %.

Le pourcentage massique du vanadium est de 17.57 ± 0.01 % pour BaVS₃ pur, 20.60 ± 0.01 % pour le dopé Ti et 21.48 ± 0.01 % pour le dopé Nb. Le pourcentage théorique pour BaVS₃ pur est de 17.9 ± 0.01 %. Ceci indique qu'il y a un manque de soufre ou/et de baryum.

Si on suppose qu'il manque autant de soufre que de baryum (pour conserver le degré d'oxydation du vanadium), on obtient le résultat suivant :

composé	x
Ba _{1-x} V _{0.983} Nb _{0.017} S _{3-x}	0.307
Ba _{1-x} V _{0.973} Ti _{0.027} S _{3-x}	0.257
Ba _{1-x} VS _{3-x}	-0.049

Dans le cas du composé pur il apparaît en fait un léger excès qui semble peu significatif. Pour les dopés niobium et titane il y a jusqu'à 10% de soufre en moins.

7.1.3 Affinement de structure

Un affinement de structure sur monocristal a été fait dans le but de déterminer la composition chimique des composés dopés. Seuls les dopés potassium et niobium ont été étudiés. Les données ont été collectées à l'ESRF sur la ligne

BM1A à température ambiante pour les 2 échantillons et à 12 K pour le dopé niobium. Le traitement de ces données a révélé des problèmes lors de la normalisation par l'intensité du faisceau incident. Il semble qu'il y ait eu un problème avec le moniteur. Une seconde collecte a alors été faite au LCM3B à Nancy par Pierre Fertey.

L'affinement n'a pas abouti à un résultat définitif car il reste des résidus dans la carte de différences de Fourier (voir figure 7.1). Une hypothèse suggérée par l'observation de la carte de fourier différence est qu'il y a des fautes d'empilement dans l'empilement hexagonal compact de plan de BaS_3 . Il n'a pas été possible de modéliser ce défaut car le logiciel n'est pas adapté. En laissant libre les paramètres correspondant aux différentes concentrations, l'affinement montre pour tous les échantillons une sous-stoechiométrie en soufre à peu près identique et de 5% environ. L'affinement n'est pas assez sensible pour donner des informations sur la concentration en dopants Nb et K.

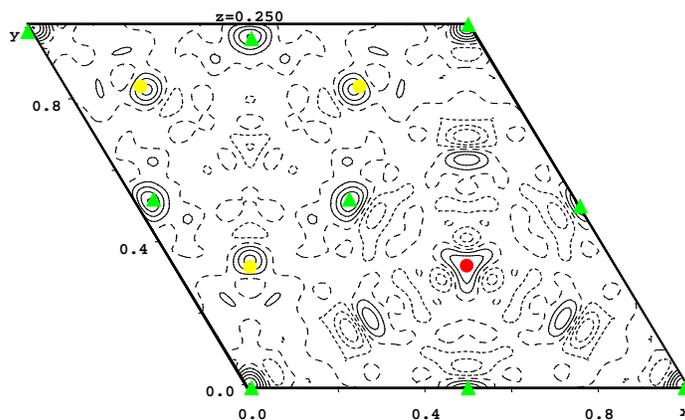


FIG. 7.1 – Carte de différence de Fourier du plan (\vec{a}, \vec{b}) à $z = 0.25$ de la structure du dopé niobium. En rouge est indiquée la position du baryum et en jaune celle du soufre. On remarque des résidus assez importants (indiqués par des triangles verts) qui sont localisés à la position qu'auraient les sulfures et baryums en cas de faute d'empilement.

7.1.4 Résumé

Toutes ces analyses, bien qu'imparfaites, montrent à l'évidence qu'il y a une déficience en soufre de nos échantillons. On peut l'estimer entre 5 et 10%. Elles montrent aussi que les dopants sont à la concentration nominale à environ 2% sauf pour les échantillons dopés au potassium pour lesquels une ségrégation de phases est probable.

7.2 Transition hexagonale-orthorhombique

Avant une étude à basse température, il est nécessaire de connaître la structure à température ambiante et de savoir s'il y a ou non une transition hexagonale-orthorhombique.

Pour mesurer la température de transition hexagonale-orthorhombique (T_S), une réflexion de Bragg éteinte dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ mais allumée dans le groupe $Cmc2_1$ a été utilisée. Les réflexions (hhl) avec $l = 2n + 1$ sont éteintes dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ tandis que pour le groupe d'espace $Cmc2_1$ seules les réflexions $(h0l)$ avec $l = 2n + 1$ sont éteintes.

Les 6 réflexions équivalentes (hhl) du groupe hexagonal sont : (hhl) , $(\bar{h}2hl)$, $(2\bar{h}hl)$, $(\bar{h}\bar{h}l)$, $(h2\bar{h}l)$ et $(2h\bar{h}l)$. Dans le groupe orthorhombique ces réflexions deviennent : $(h3hl)$, $(\bar{h}3hl)$, $(2\bar{h}0l)$, $(\bar{h}3\bar{h}l)$, $(h3\bar{h}l)$ et $(2h0l)$. Sous T_S , dans la phase orthorhombique, à cause du maillage, la réflexion (hhl) mesurée se sépare en plusieurs réflexions de type $(h3hl)$, $(\bar{h}3hl)$, $(\bar{h}3\bar{h}l)$, $(h3\bar{h}l)$ et $(2h0l)$, $(2\bar{h}0l)$. Dans le groupe d'espace $Cmc2_1$ la réflexion de type $(2h0l)$ $l = 2n + 1$ est éteinte mais pas celle de type $(h3hl)$. L'intensité de cette dernière devrait être un paramètre idéal pour caractériser la transition hexagonale-orthorhombique. En effet, l'intensité devrait être nulle pour $T > T_S$ et croître pour $T < T_S$ comme le carré d'un paramètre d'ordre de cette transition.

L'intensité intégrée d'une réflexion de ce type (la $(-2\ 6\ 1)_O$) a été mesurée pour les échantillons dopés potassium et niobium (voir figure 7.2). Un point d'inflexion dans $I(T)$ est observé à 150 K pour le dopé potassium et à 175 K pour le dopé niobium. Il apparaît que même pour $T > T_S$ et en particulier à température ambiante l'intensité n'est pas nulle. Ceci montre que la perturbation créée par la substitution force le système vers la phase orthorhombique dès la température ambiante bien avant la température de ces points d'inflexions.

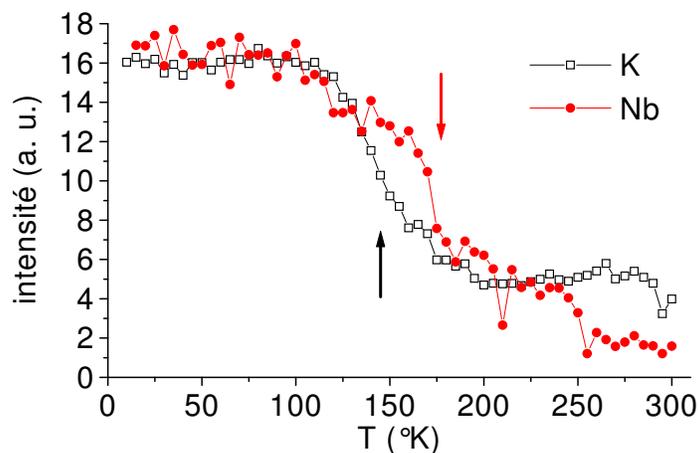


FIG. 7.2 – Intensité intégrée de la réflexion $(-2\ 6\ 1)_O$ (ou équivalente par symétrie hexagonale) pour le système dopé au potassium et au niobium en fonction de la température. Les flèches indiquent les points d'inflexion.

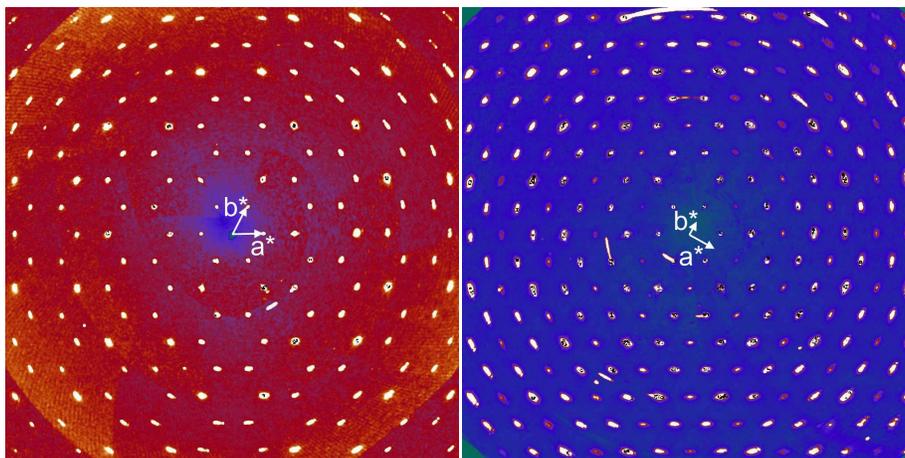


FIG. 7.3 – Reconstruction de l'espace réciproque de la strate $l = 1$ à 300 K (gauche) et à 12 K (droite) pour le dopé niobium à partir d'images obtenues à l'ESRF sur la ligne BM1A. A basse température on observe bien l'apparition des réflexions (hhl) éteintes à haute température. Les vecteurs du réseau réciproque sont donnés dans le réseau hexagonal à haute température et dans le réseau orthorhombique à basse température.

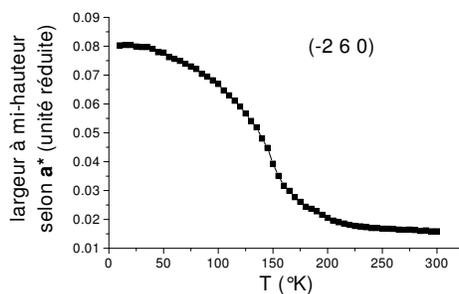


FIG. 7.4 – Largeur selon l'axe \vec{a}^* de la réflexion de Bragg $(-2\ 6\ 0)$ pour le composé dopé au potassium. On observe un élargissement de la réflexion lors de la transition hexagonale-orthorhombique.

Une reconstruction de l'espace réciproque réalisée à partir d'images collectées lors d'une expérience sur BM1A à l'ESRF avec un échantillon dopé niobium est donnée figure 7.3. Curieusement elle ne montre pas d'intensité à température ambiante pour les réflexions (hhl) . Ceci est probablement dû à un temps de comptage trop court lors de la collecte de donnée.

La séparation des différentes réflexions à basse température n'est pas aussi importante que pour le composé pur. Il n'y a pas de séparation nette des différents pics (voir figure 7.3). On observe seulement un élargissement des pics à basse température (voir figure 7.4). Ceci indique que les paramètres de maille

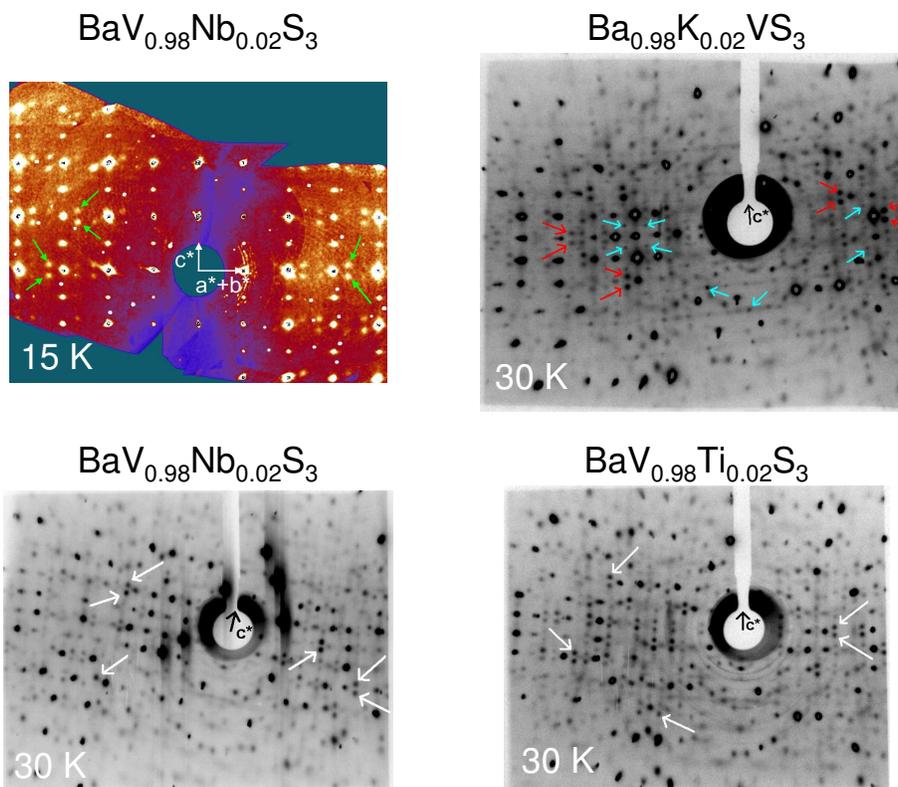


FIG. 7.5 – En haut à gauche reconstruction de l'espace réciproque à partir de photos prises à l'ESRF ligne BM1A pour un échantillon dopé Nb. Les photos noir et blanc ont été obtenues avec le montage film fixe-cristal fixe au laboratoire. Les flèches vertes, rouges et blanches indiquent quelques boules diffuses. Les flèches bleues de la photo du dopé potassium indique des réflexions satellites situées sur les strates $l + 0.5$.

a et b restent proches du rapport $\sqrt{3}$. La transition hexagonale-orthorhombique n'est donc pas aussi marquée que pour le composé pur.

7.3 Pseudo-transition

L'étude en température des composés dopés montre pour tous les systèmes un effet structural : des boules diffuses sont observées au vecteur d'onde $\vec{q}_c = (1/3 \ 1/3 \ 0.21 \pm 0.01)_H = (2/3 \ 0 \ 0.21 \pm 0.01)_O$ (voir les photos de la figure 7.5). Ces boules sont observées dès la température ambiante mais d'intensité très faible.

L'intensité de ces boules diffuses augmente quand la température baisse. La température de pseudo-transition peut être déterminée grâce à l'inverse de

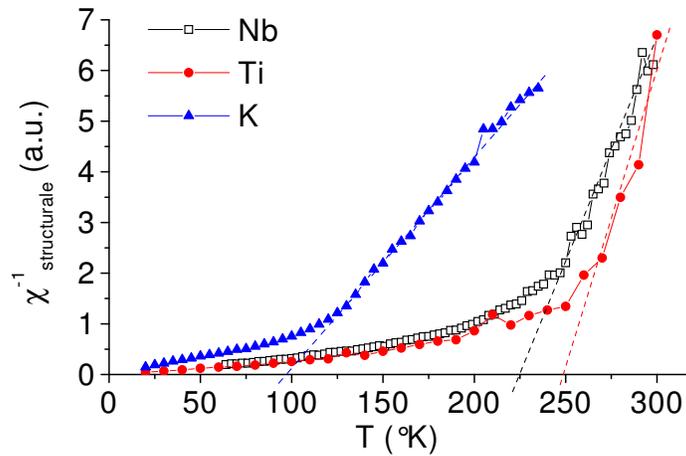
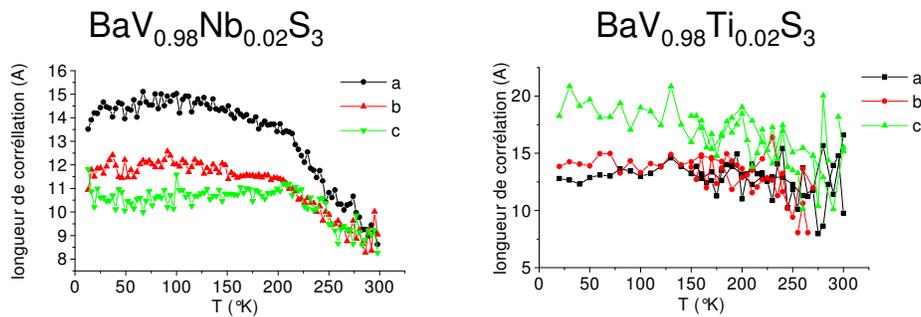
FIG. 7.6 – Inverse de la susceptibilité structurale à \vec{q}_c .

FIG. 7.7 – Longueurs de corrélation en fonction de la température pour les systèmes dopés niobium et titane.

la susceptibilité structurale : $\chi^{-1}(\vec{q}_c) \propto T/I(\vec{q}_c)$. L'intersection entre l'axe des abscisses et l'interpolation de la courbe $\chi^{-1}(T)$ à haute température donne la température de pseudo-transition (voir graphique 7.6). Les températures de pseudo-transition (T_C) sont données dans le tableau suivant :

dopant	T_C
Nb	225 K
Ti	250 K
K	95 K

La largeur des boules diffuses permet de déduire les longueurs de corrélations. Pour cela il faut déconvoluer les mesures par la résolution expérimentale. Les résultats obtenus ont une dispersion statistique assez grande à cause de la faible intensité des boules diffuses. Pour avoir une bonne statistique il aurait fallu augmenter significativement le temps de comptage et l'acquisition de toutes les températures prend environ une semaine de mesures non-stop. L'augmentation

du temps de comptage est donc assez difficile à mettre en oeuvre... On obtient une évolution des longueurs de corrélations faisant également apparaître une pseudo-transition sous T_C : la largeur des boules diffuses atteint un plateau dans les 3 directions de l'espace. Les longueurs de corrélation à basse température sont d'environ 15 Å dans les 3 directions de l'espace (voir figure 7.7).

Cette pseudo-transition semble remplacer la transition métal-isolant à T_{MI} observée dans le système pur.

On remarque, en plus des boules diffuses caractérisant la pseudo-transition, que les échantillons dopés potassium montrent des réflexions satellites situées sur les strates $l = 1/2$ qui disparaissent à $T > 70$ K comme les réflexions satellites du système pur. Elles sont probablement dues à une ségrégation de phase dans l'échantillon : une phase dopée donnant lieu aux boules diffuses et une phase pure donnant lieu aux réflexions disparaissant à 70 K.

7.4 Résistivité

Afin de comprendre l'origine physique de la pseudo-transition observée à T_C , des mesures de résistivité ont été effectuées au laboratoire, dans l'équipe haute pression, par Pascale Senzier. Les résultats sont présentés figure 7.8. L'échantillon dopé au niobium n'a pas pu être mesuré jusqu'à basse température à cause d'un problème de contacts. Pour cet échantillon, en dessous de 100 K, les mesures ne sont plus fiables.

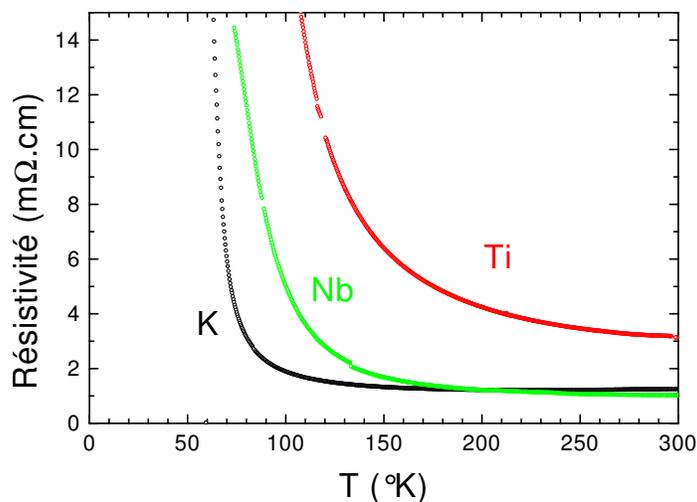


FIG. 7.8 – Résistivité en fonction de la température pour les 3 types de dopage.

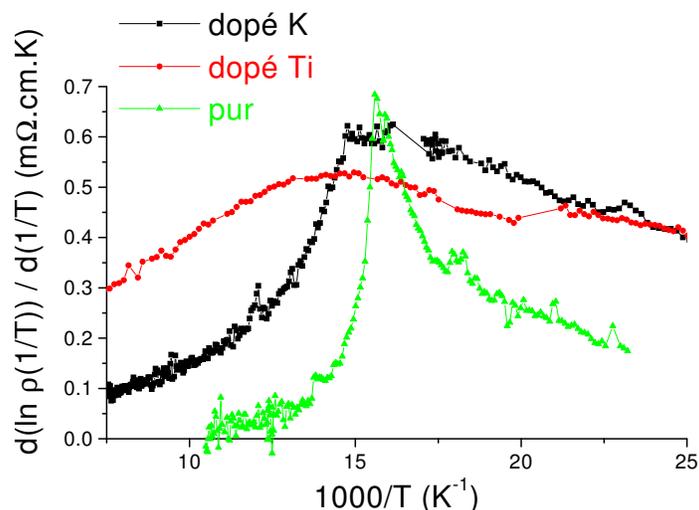


FIG. 7.9 – Graphique représentant la dérivée de $\ln \rho(1/T)$ (diagramme d'Arrhenius) pour les dopés potassium et titane et pour le système pur.

7.4.1 Échantillon dopé au potassium

L'échantillon dopé au potassium montre une résistivité très proche du système pur avec un comportement métallique à haute température et une transition métal-isolant à 70 K. Le minimum de résistivité est à 226 ± 2 K. En traçant la dérivée de $\ln \rho(1/T)$ (diagramme d'Arrhenius) on repère aisément la température de transition métal-isolant (voir figure 7.9). Cette courbe a un pic à T_{MI} . Avec le dopé potassium le pic est très émoussé mais toujours visible.

La température de transition estimée par cette méthode est 67.8 ± 0.3 K à comparer avec le pic du composé pur à 64.2 ± 0.3 K. Ce léger décalage n'est pas significatif et est attribué à un défaut de calibration en température entre les 2 mesures.

Dans l'état isolant basse température, le gap, estimé entre 25 et 50 K, est de 371 ± 4 K. Celui du composé pur est de 700 ± 10 K.

Ces résultats sont à rapprocher des résultats structuraux faisant apparaître systématiquement la coexistence de la phase pure et d'une phase dopée. A supposer que la phase pure se situe en surface, les mesures de résistivité pourraient y être plus sensibles alors que les mesures de diffraction de rayons X effectuées en transmission pourraient détecter les 2 phases.

7.4.2 Échantillons dopés au niobium et au titane

Les échantillons dopés au titane et au niobium sont isolants dès 300 K. Dans le cas du dopé titane, le diagramme d'Arrhenius ne montre plus qu'un dôme à la place du pic correspondant à la transition métal-isolant. Le maximum du dôme est à 68.6 ± 0.3 K, ce qui est égale à la température de transition métal-isolant

du dopé potassium.

Dans l'état isolant basse température, le gap, estimé entre 25 et 50 K, est de 379 ± 2 K pour le dopé Ti.

On observe donc bien la disparition de la transition métal-isolant. Ceci confirme les observations structurales. Il est surprenant que cette disparition se produise avec seulement 2% de substituant car ceci n'a été rapporté dans la littérature que pour un taux de substitution supérieur à 5% [52]. Il est donc raisonnable de penser que la sous-stoechiométrie en soufre a aussi son influence sur la disparition de la transition métal-isolant.

7.5 Magnétisme

La susceptibilité magnétique a été mesurée pour le composé dopé niobium par l'équipe de Martha Greenblatt ayant synthétisé les échantillons (voir figure 7.10). L'affinement de la loi de Curie, entre 100 et 300 K, donne un moment effectif de $1.227 \mu_B$ et une constante de Curie de 49 K. Ceci suggère étonnement la même densité de spin 1/2 que pour le système pur métallique : 1 spin 1/2 pour 2 vanadiums. Il apparaît que ces échantillons sont ferromagnétiques avec une T_C de 13 K.

Ce comportement est très différent du composé pur. Il est beaucoup plus proche du comportement de composés déficitaires en soufre qui montrent une transition ferromagnétique à 16 K [46]. Ceci est compatible avec les résultats d'analyse chimique montrant une déficience en soufre dans tous nos échantillons dopés. Il est intéressant de noter que dans le cas de composés sous-soufrés, le nombre d'électrons $3d$ du vanadium est augmenté. Les règles de Hund impliquent qu'ils soient sur des orbitales différentes avec le même spin. Des interactions ferromagnétiques entre sites voisins transmises par l'intermédiaire des électrons de conduction entraînent un ordre à longue distance (ferromagnétisme itinérant, figure 7.11). Cette hypothèse a déjà été émise par Yamasaki et al. [47].

7.6 Interprétation

Nos échantillons ont tous une déficience en soufre qui a pu être caractérisée de plusieurs manières et est estimée entre 5 et 10%. Les taux de dopage sont ceux attendus à environ 2%.

On observe la disparition de la transition métal-isolant qui est remplacée par une pseudo-transition. Cette disparition n'est pas attendue pour un si faible taux de dopage. Dans le cas du dopage au titane, Matsuura et al. ont montré que la transition métal-isolant disparaît pour un taux supérieur ou égal à 5% [52]. La cause de la disparition est donc probablement la sous-stoechiométrie en soufre.

La pseudo-transition caractérisée par une modulation structurale à courte portée au vecteur d'onde \vec{q}_c peut être attribuée à une instabilité de type Peierls. Dans ce cadre, la valeur de $2k_F$ peut être déduite de \vec{q}_c et vaut soit $0.21c^*$ soit

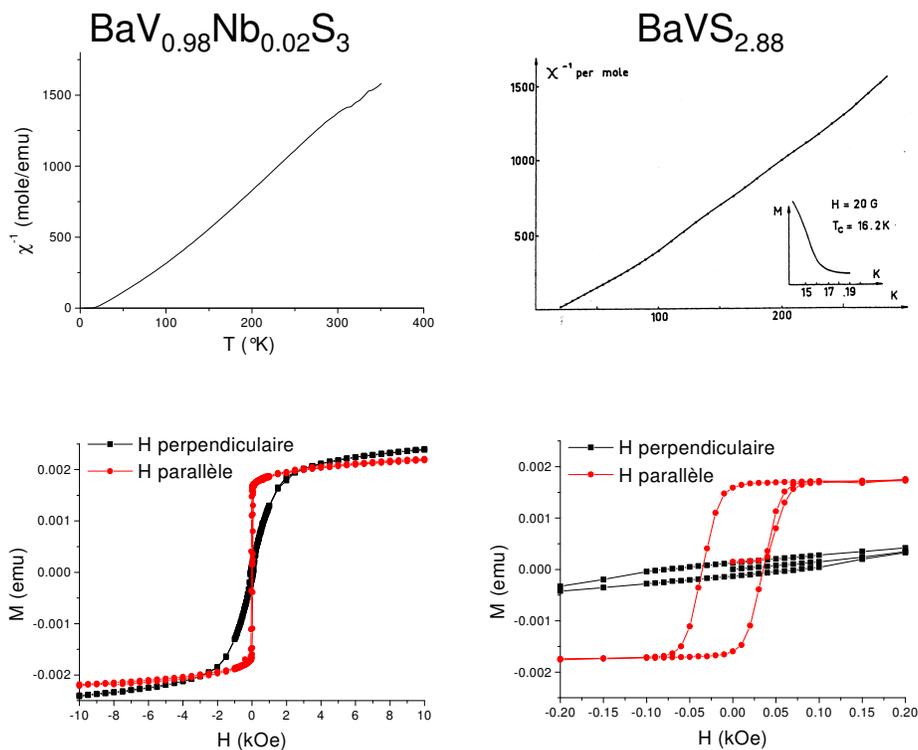


FIG. 7.10 – Inverse de la susceptibilité magnétique pour le dopé niobium (en haut à gauche) et pour un composé déficient en soufre d'après [46] (en haut à droite). On observe une transition ferromagnétique à 13 K pour le dopé niobium et à 16 K pour le déficient en soufre. En bas est montré la courbe d'aimantation en fonction du champ à 5 K pour le dopé niobium. Le cycle d'hystérésis caractérise bien la transition ferromagnétique.



FIG. 7.11 – Schéma illustrant le ferromagnétisme itinérant apparaissant avec l'influence du couplage de Hund lorsqu'il y a plus d'un électrons $3d$ par vanadium.

$0.79\vec{c}^*$ (car \vec{q}_c est donné à un vecteur du réseau réciproque près). La 2^e hypothèse semble plus valable. En effet, on peut penser que les corrélations électroniques sont plus faibles dans ces composés dopés car le niobium et le titane ont un rayon ionique plus grand que le vanadium. En conséquence, le remplissage de la bande d_{z^2} devrait augmenter puisqu'il est piloté par les corrélations électroniques.

Par ailleurs, si on suppose une sous-stoechiométrie de S^{2-} d'environ 5% on a $0.15 \times 2 = 0.3$ électrons $3d$ en plus par vanadium. Dans le cas où ils se répartissent dans la bande d_{z^2} , elle passe d'un remplissage 0.5 à $0.5 + 0.3 = 0.8$: le vecteur $2\vec{k}_F$ est donc égal à $0.8 \vec{c}^*$. Notons que, selon cette hypothèse, la déficience en soufre serait identique pour tous les échantillons et aurait une valeur bien précise et stable chimiquement. Dans le cas où les électrons se répartissent sur les orbitales $e(t_{2g})$ la proportion de spins localisés par vanadium va augmenter. La mesure de susceptibilité nous a montré qu'il y a toujours 1/2 spin localisé par vanadium ce qui incite à penser que les électrons « préfèrent » aller dans la bande d_{z^2} .

Les coordonnées de \vec{q}_c ($1/3 \ 1/3$) dans le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) peuvent se comprendre par minimisation des interactions coulombiennes entre les ondes de densité de charges de chaînes voisines sur un réseau hexagonal. Chaque chaîne a 6 chaînes premières voisines. Dans le système pur, on a $b < a\sqrt{3}$. Ceci produit 4 distances courtes et 2 distances longues vis-à-vis des 6 chaînes premières voisines. Les répulsions coulombiennes entre ondes de densité de charge vont donc imposer un déphasage de π sur ces ondes entre les chaînes les plus proches (voir figure 7.12 gauche). Lorsque le réseau est hexagonal les distances entre chaînes sont toutes les mêmes. Dans ce cas le déphasage minimisant les répulsions coulombiennes entre ondes de densité de charge est de $\pm 2\pi/3$ entre chaînes voisines (voir figure 7.12 droite). A longue distance, il apparaît un réseau dont la périodicité est triplé par rapport au réseau de départ. La particularité de ce réseau hexagonal est qu'il existe 6 solutions pour attribuer les phases à chaque chaînes. Ceci implique de la frustration qui pourrait expliquer l'ordre à courte distance observé dans ces phases.

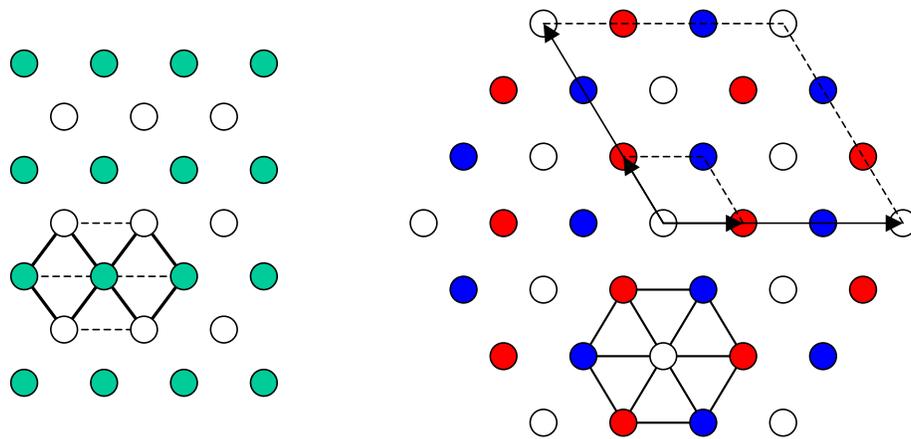


FIG. 7.12 – Représentation du plan (\vec{a}, \vec{b}) dans la phase orthorhombique (à gauche) et dans la phase hexagonale (à droite). La phase des ondes de densité de charge est symbolisée par une couleur. A gauche, on a les phases 0 et π avec des distances plus courtes entre 2 chaînes en opposition de phase. A droite, on a les phases 0, $2\pi/3$ et $-2\pi/3$ avec des distances égales entre chaque chaîne. Le triplement des paramètres a et b est montré dans le cas du réseau hexagonal.

Chapitre 8

Conclusion

Au commencement de cette thèse, la structure de BaVS_3 à température ambiante était connue. La transition hexagonale-orthorhombique avait été identifiée et la structure affinée sous T_S . Le groupe d'espace n'était pas déterminé avec certitude car il y avait une hésitation entre les groupes $Cmc2_1$ et $Cmcm$, avec toutefois une préférence pour $Cmc2_1$. Le seul changement structural observé à T_{MI} était l'anomalie dans l'évolution en température des paramètres de maille. L'origine de cette transition était très controversée dans la communauté scientifique. Une interprétation en terme de transition de Mott-Hubbard prévalait. Cependant, les études de susceptibilité magnétique n'étaient pas compatibles avec une telle interprétation.

Au cours de cette thèse, nous avons observé un régime de fluctuations unidimensionnelles entre 80 et 170 K annonçant une transition structurale associée à la transition métal-isolant à T_{MI} . La structure a été affinée à partir d'une diffraction de poudre. Le groupe d'espace entre T_S et T_{MI} a été clairement identifié comme $Cmc2_1$. Sous T_S , la chaîne de vanadium se tétramérise et les octaèdres de soufre se distordent. Le groupe d'espace est alors Im . Par diffraction anormale, nous avons montré l'absence d'ordre de charge sous T_{MI} ainsi que sous T_X .

L'ensemble de ce travail nous a conduit à proposer une interprétation en terme de transition de type Peierls avec un vecteur d'onde de $0.5\vec{c}^*$. Deux ondes de densité de charge interviennent : une onde de densité de charge à $2\vec{k}_F$ sur la bande d_{z^2} et, en opposition de phase, une onde de densité de charge à $4\vec{k}_F$ sur les électrons $e(t_{2g})$. La somme de ces deux ondes donne zéro ordre de charge et ces deux ondes impliquent un ordre orbital entre les orbitales d_{z^2} et $e(t_{2g})$.

Cette interprétation implique que le remplissage de la bande de conduction d_{z^2} est 0.5. Ceci est confirmé par la susceptibilité magnétique haute température ainsi que par des calculs de structure de bande tenant compte des interactions électron-électron.

En ce qui concerne la transition à T_X , aucun effet structural majeur n'est observé. Ceci va dans le sens d'une nature strictement magnétique pour cette transition.

Plusieurs explorations futures sont possibles. La détermination de la structure basse température à partir de données acquises sur monocristal est intéressante pour disposer d'informations plus précises sur la surstructure. Un obstacle à cet affinement est la présence de macle sous T_S , ce qui nécessite une acquisition haute résolution ainsi qu'un traitement de donnée adapté.

L'observation directe de l'ordre orbitaire serait un atout pour valider le scénario proposé. Ceci devrait être réalisé par diffraction anormale au seuil L du vanadium mais une telle expérience est très délicate étant donné le faible nombre de réflexions accessibles. A défaut, une expérience au seuil K en utilisant la polarisation du faisceau et la variation de l'angle azimutal apporterait des informations intéressantes.

L'effet de la pression sur la transition structurale est aussi très intéressant à observer puisque la température de transition métal-isolant chute avec la pression. A 2 GPa, un point critique quantique est observé. Une contrepartie structurale à ces mesures de transport serait vitale.

Enfin, on peut s'intéresser à la structure magnétique qui s'établit sous T_X par diffraction de neutrons. On peut aussi envisager de suivre cette phase avec la pression, de manière à compléter le diagramme de phase (P,T) qui est encore incomplet pour cette phase magnétique.

L'étude des échantillons substitués montre qu'ils sont déficients en soufre. La transition métal-isolant est remplacée par une pseudo-transition avec un ordre à courte distance. Cette pseudo-transition est interprétée comme une transition de type Peierls avec un vecteur d'onde de $0.8\vec{c}^*$.

Le contrôle exact de la stoechiométrie en soufre est nécessaire pour mieux comprendre le rôle des substitutions. Pouvoir « vider » et « remplir » le même échantillon en soufre sera très intéressant à maîtriser pour pouvoir identifier clairement le rôle de la non-stoechiométrie en soufre.

Ce travail a donc contribué de façon majeure à la compréhension de la transition métal-isolant de BaVS_3 et incite la communauté scientifique à poursuivre les investigations.

Bibliographie

- [1] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1955.
- [2] S. Kagoshima, H. Nagasawa, and T. Sanbongi. *One dimensional conductors*. Springer Series in Solid State Science, 1987.
- [3] R. Comès, M. Lambert, H. Launois, and H. R. Zeller. *Phys. Rev. B*, 8 :571, 1973.
- [4] F. Denoyer, R. Comès, A. F. Garito, and A.J. Heeger. *Phys. Rev. Lett.*, 35 :445, 1975.
- [5] J. P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker, and J. Marcus. *J. Phys. (France)*, 44 :L 113, 1983.
- [6] J. Dumas, C. Schlenker, J. Marcus, and R. Buder. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :757, 1983.
- [7] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Statistical Physics*. Pergamon Oxford, 1969.
- [8] L. D. Landau. *Soviet Physics JETP*, 3 :920, 1957.
- [9] L. D. Landau. *Soviet Physics JETP*, 5 :101, 1957.
- [10] L. D. Landau. *Soviet Physics JETP*, 8 :70, 1958.
- [11] N. F. Mott. *Rev. Mod. Phys.*, 40 :677, 1968.
- [12] V. J. Emery. *Highly conducting one-dimensional solids*. Plenum Press New York, 1979.
- [13] T. Giamarchi. *Chemical Reviews*, 104 :5037, 2004.
- [14] V. Vescoli, F. Zwick, W. Henderson, L. Degiorgi, M. Grioni, G. Gruner, and L. K. Montgomery. *Eur. Phys. J. B*, 13 :503, 2000.
- [15] J.-P. Pouget and S. Ravy. *J. Phys I France*, 6 :1501, 1996.
- [16] J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer, R. Comès, A. F. Garito, and A. J. Heeger. *Phys. Rev. Lett.*, 37 :437, 1976.
- [17] K. C. Ung, S. Mazumdar, and D. Toussaint. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :2603, 1994.
- [18] H. Schultz. *Int. Mod. Phys. B*, 5 :57, 1991.
- [19] Juan Rodríguez-Carvajal. logiciel téléchargeable sur www-11b.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm.

- [20] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus. Jana2000, the crystallographic computing system, 2000. logiciel téléchargeable sur www-xray.fzu.cz/jana/Jana2000/J2000_main.html.
- [21] Y. Joly. *Phys. Rev. B*, 63 :125120, 2001.
- [22] S. Grenier, A. Toader, J. E. Lorenzo, Y. Joly, B. Grenier, S. Ravy, L. P. Regnault, H. Renevier, J. Y. Henry, J. Jegoudez, and A. Revcolevschi. *Phys. Rev. B*, 65 :180101, 2002.
- [23] Y. Joly, S. Grenier, and J. E. Lorenzo. *Phys. Rev. B*, 68 :104412, 2003.
- [24] M. Nakamura, A. Sekiyama, H. Namatame, A. Fujimori, H. Yoshihara, T. Ohtani, A. Misu, and M. Takano. *Phys. Rev. B*, 49 :16191, 1994.
- [25] C. H. Booth, E. Figueroa, J. M. Lawrence, M. F. Hundley, and J. D. Thompson. *Phys. Rev. B*, 60 :14852, 1999.
- [26] H. Imai, H. Wada, and M. Shiga. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 15 :3460, 1996.
- [27] G. Mihaly, I. Kezsmarki, F. Zamborszky, M. Miljak, K. Penc, P. Fazekas, H. Berger, and L. Forro. *Phys. Rev. B*, 61 :R7831, 2000.
- [28] R. Gardner, M. Vlasse, and A. Wold. *Acta Cryst. Sect. B*, 25 :781, 1969.
- [29] H. Kuriyaki, H. Berger, S. Nishioka, H. Kawakami, K. Hirakawa, and F. A. Lévy. *Synthetic Metals*, 71 :2049, 1995.
- [30] M. H. Whangbo, H. J. Koo, D. Dai, and A. Villesuzanne. *Journal of Solid State Chemistry*, 165 :345, 2002.
- [31] L. F. Mattheiss. *Solid State Commun.*, 93 :791, 1995.
- [32] Frank Lechermann, Silke Biermann, and Antoine Georges. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :166402, 2005.
- [33] T. Inami, K. Ohwada, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Noda, H. Nakamura, T. Yamasaki, M. Shiga, N. Ikeda, and Y. Murakami. *Phys. Rev. B*, 66 :073108, 2002.
- [34] S. Fagot, P. Foury-Leylekian, S. Ravy, J. P. Pouget, M. Anne, G. Popov, M. V. Lobanov, and M. Greenblatt. *Solid State Sciences*, 7 :718, 2005.
- [35] M. Takano, H. Kosugi, N. Nakanishi, M. Shimada, T. Wada, and M. Koi-zumi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 43 :1101, 1977.
- [36] F. Sayetat, M. Ghedira, J. Chenevas, and M. Marezio. *J. Phys. C*, 15 :1627, 1982.
- [37] Neven Barisic. PhD thesis, EPFL, 2004.
- [38] Wataru Higemoto, Akihiro Koda, Goro Maruta, Kusuo Nishiyama, Hiroyuki Nakamura, Saurav Giri, and Masayuki Shiga. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 71 :2361, 2002.
- [39] H. Nakamura, T. Yamasaki, S. Giri, H. Imai, M. Shiga, K. Kojima, M. Nishi, K. Kakurai, and N. Metoki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 69 :2763, 2000.
- [40] H. Nakamura, H. Imai, and M. Shiga. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :3779, 1997.

- [41] A. Gauzzi, F. Licci, N. Barisic, G. L. Calestani, F. Bolzoni, E. Gilioli, M. Marezio, A. Sanna, C. Franchini, and L. Forro. *International Journal of Modern Physics B*, 17 :3503, 2003.
- [42] Niels Jakob Poulsen. *Solid State Ionics*, 108 :209, 1998.
- [43] Guo Liu and J. E. Greedan. *Journal of Solid State Chemistry*, 110 :274, 1994.
- [44] J. Kelber, A. H. Jr. Reis, A. T. Aldred, M. H. Mueller, O. Massenet, G. De-Pasquali, and G. Stucky. *Journal of Solid State Chemistry*, 30 :357, 1979.
- [45] Tomoaki Yamasaki, Saurav Giri, Hiroyuki Nakamura, and Masayuki Shiga. *Journal of the Physical Society of Japan*, 70 :1768, 2001.
- [46] O. Massenet, R. Buder, J. J. Since, C. Schlenker, J. Mercier, J. Kelber, and D. G. Stucky. *Mat. Res. Bull.*, 13 :187, 1978.
- [47] Tomoaki Yamasaki, Hiroyuki Nakamura, and Masayuki Shiga. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69 :3068, 2000.
- [48] Sung-Jin Kim, Hyun-Sook Bae, Kyeong-Ae Yee, Jin-Ho Choy, Dong-Kuk Kim, and Nam-Hwi Hur. *Journal of Solid State Chemistry*, 115 :427, 1995.
- [49] Norihito Kijima, Kenichi Morie, Susumu Chikazawa, Hironori Nishihara, and Shoichi Nagata. *Journal of Solid State Chemistry*, 142 :57, 1999.
- [50] T. Wada, M. Shimada, and M. Koizumi. *Journal of Solid State Chemistry*, 33 :357, 1980.
- [51] O. Massenet, J. J. Since, J. Mercier, M. Avignon, R. Buder, V. D. Nguyen, and J. Kelber. *J. Phys. Chem. Solids*, 40 :573, 1979.
- [52] Kiyotaka Matsuura, Takahiro Wada, Takashi Nakamizo, H. Yamauchi, and Shoji Tanaka. *Physical Review B*, 43 :13118, 1991.
- [53] S. Fagot, P. Foury-Leylekian, S. Ravy, J. P. Pouget, and H. Berger. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :196401, 2003.
- [54] M. Ghedira, M. Anne, J. Chenavas, M. Marezio, and F. Sayetat. *J. Phys. C*, 19 :6489, 1986.
- [55] W. Hamilton. *Acta Crystallogr.*, 18 :502, 1965.
- [56] L. W. Finger. *J. Appl. Cryst.*, 31 :111, 1998.
- [57] H.T. Stokes and D.M. Hatch. Isotropy, 2002. Programme téléchargeable sur stokes.byu.edu/isotropy.html.
- [58] T. Inui, Y. Tanabe, and Y. Onodera. *Group Theory and Its Applications in Physics*. Springer-Verlag, 1990.
- [59] C. J. Bradley and A. P. Cracknell. *The mathematical theory of symmetry in solids : representation theory for point groups and space groups*. Clarendon Press (Oxford), 1972.
- [60] D. Attermatt and D. Brown. *Acta. Cryst. B*, 41 :240, 1985.
- [61] L. Sève, J. M. Tonnerre, and D. Raoux. *J. Appl. Cryst.*, 31 :700, 1998.
- [62] T. A. Albright, J. K. Burdett, and M.-H. Whangbo. *Orbital Interactions in Chemistry*. Wiley, New York, 1985.

- [63] Frank Lechermann. Electronic structure of correlated BaVS_3 , 2005. exposé lors du Mini-workshop devoted to the intriguing physics of BaVS_3 - 13/06/2005.