

T0399
1986/DS

THÈSE

présentée à

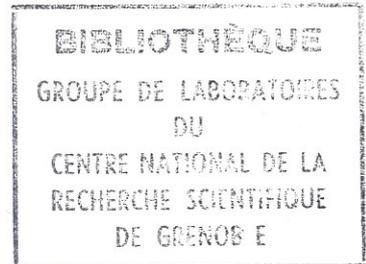
L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Hervé GUYOT



SUJET

ETUDE DES TRANSITIONS D'ONDE
DE DENSITE DE CHARGE ET DES
PROPRIETES DE TRANSPORT
DES OXYDES DE MOLYBDENE

$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ET $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Soutenu le 28 octobre 1986 devant la commission d'Examen

Président

J. LAJZEROWICZ

Examineurs

D. JEROME

M. MAREZIO

P. MONCEAU

Mme C. SCHLENKER

P. WYDER

Invité

A. FRIEDERICH

REMERCIEMENTS

Ce mémoire présente un travail de recherche effectué au sein du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides du C.N.R.S. à Grenoble. Je remercie Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Directeur de Recherches, Directeur du Laboratoire jusqu'en 1984, de m'y avoir accueilli et d'avoir porté une attention bienveillante à mon activité au long de ces cinq années écoulées.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à Madame C. SCHLENKER, Professeur à l'I.N.P.G., Directrice du Laboratoire depuis 1985, pour la direction efficace de mon travail de thèse. Je la remercie aussi bien pour l'encadrement qu'elle m'a accordé à la tête du groupe des "composés de basse dimensionnalité" que pour la disponibilité et l'ouverture à de nombreuses discussions qu'elle m'a réservées malgré ses nombreuses responsabilités et ses charges récentes.

Je tiens à remercier pour l'accueil cordial et pour l'atmosphère sympathique créée dans l'équipe, mais aussi pour les nombreuses discussions constructives et pour l'aide technique efficace de mes collègues J. DUMAS, R. BUDER, J. MARCUS ainsi que Madame C. FILIPPINI grâce à qui j'ai pu établir diverses collaborations grenobloises ; et je n'oublie pas G. FOURCAUDOT qui a toujours montré une grande gentillesse et une disponibilité particulière pour fabriquer les monocristaux d'oxydes de molybdène.

Mes vifs remerciements vont à MM. D. KAPLAN et A. FRIEDERICH, Ingénieurs et Docteurs ès Sciences, qui ont assuré mon parrainage au C.N.R.S. en montrant un intérêt constant à mon activité au travers de nombreuses et utiles discussions.

Certains résultats sont le fruit de collaborations : je remercie MM. Th. ENGLERT, J.K. MAAN et A. BRIGGS de m'avoir accueilli au S.N.C.I.-M.P.I. et de l'aide indispensable qu'ils m'ont apporté au cours de mes séjours dans leurs murs. J'adresse aussi mes profonds remerciements à MM. J.P. POUGET,

.../.

R. AYROLES, C. ROUCAU, A. FOURNEL et J.P. SORBIER pour l'intérêt qu'ils ont porté à l'étude des oxydes de molybdène et pour m'avoir communiqué leurs résultats qui présentent un intérêt essentiel de complémentarité pour l'analyse des oxydes de molybdène que j'expose ci-après. Je remercie également Mlle HUBERT et M. VIVIER pour les analyses des échantillons qui ont permis d'éclairer certains résultats.

Je n'oublierai pas les diverses et fructueuses discussions que j'ai eues avec MM. M. RIBAUT, M. HERITIER, G. MARTAMBAUX et P. LEDERER et les en remercie.

Je remercie vivement pour leur disponibilité et leur persévérance les secrétaires qui ont assuré avec beaucoup de gentillesse et de compréhension l'essentiel de la frappe et de la mise en forme de ce mémoire :
Mmes J. GIRARD, L. LOTITO, S. FOUJIL, K. GUIBRETEAU et H. DI MARTINO.

Je suis sensible à l'honneur que me font MM. J. LAJZEROWICZ, D. JEROME, M. MAREZIO, P. MONCEAU et P. WYDER, Professeurs ou Directeurs de Recherches en présidant ou participant au Jury de ma thèse.

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I</u> : LES INSTABILITES D'ONDE DE DENSITE DE CHARGE ET D'ONDE DE DENSITE DE SPIN.	9
1 - Les instabilités des électrons de conduction.	13
1.1. Gaz de fermions	13
1.2. Gaz de Fermi couplé à un réseau	17
1.3. Gaz d'électrons à interactions non négligeable	18
1.4. Compétition ODC (ODS) et supraconductivité	21
1.5. Compétition ODC et ODS	26
2 - La transition de Peierls.	28
2.1. Structure de bande de l'état modulé	28
2.2. La structure cristalline à basse température	30
2.3. Anomalie de Kohn	31
2.4. Les excitations de l'état ODC-DPR	33
2.5. La transition de Peierls	35
2.6. Les paramètres de la transition	37
2.7. Ordre de la transition	38
2.8. Les fluctuations et couplages transverses	39
2.9. La transition incommensurable-commensurable	44
3 - Piégeage de l'ODC - Conduction par ODC.	47
4 - Conclusion.	50
Références	52
<u>Chapitre II</u> - RAPPELS DE QUELQUES PROPRIETES DE TRANSPORT DES METAUX.	55
1 - Conductivité électrique et propriétés galvanomagnétiques des composés métalliques.	58
1.1. Gaz de fermions libres	60
1.2. Electrons de Bloch sur une surface de Fermi quadratique.	63
1.2.1. Cas isotrope	63
1.2.2. Modèle à deux bandes d'électrons de Bloch.	63
1.2.3. Tenseur de conductivité électrique dans un système anisotrope	66
1.2.4. Effets galvanomagnétiques dans un système anisotrope	68

1.3. Cas général : conductivité électrique d'un métal cristallin.	73
1.3.1. La surface de Fermi	73
1.3.2. Conductivité électrique d'un métal	74
1.3.3. Durée de vie des électrons	75
1.4. Propriétés galvanomagnétiques d'un métal.	77
1.4.1. La fréquence cyclotron	77
1.4.2. Conductivité sous champ magnétique	79
2 - Les phénomènes quantiques dans les métaux : conséquences sur les propriétés magnétiques et de transport.	81
2.1. Conditions d'observation des phénomènes quantiques	81
2.2. Densité d'état des électrons libres sous champ magnétique	83
2.3. Oscillations Shubnikov-de Haas et de Haas-van Alphen	87
2.4. Influence du spin de l'électron	91
2.5. Le régime ultraquantique	92
2.6. Effets quantiques dans un espace à deux dimensions	96
2.7. Rupture magnétique (Magnetic breakdown)	102
3 - Le pouvoir thermoélectrique des métaux.	104
3.1. Coefficients thermoélectriques	104
3.2. Effets thermoélectriques dans un ensemble de conducteurs	107
3.3. Expression du PTE d'un métal	109
3.4. Le phonon-drag	112
Références	117
<u>Chapitre III</u> - LES COMPOSES OXYGENES DU MOLYBDENE.	119
1 - Les oxydes binaires du molybdène.	122
1.1. Configuration électronique du molybdène.	122
1.2. Les oxydes IV et VI.	122
1.2.1. Le trioxyde de molybdène	122
1.2.2. Le dioxyde de molybdène	125
1.3. Les oxydes intermédiaires du molybdène.	128
1.3.1. Les structures	128
1.3.2. Quelques propriétés physiques	130

1.4. Les oxydes η - et γ - Mo_4O_{11}	132
1.4.1. Détermination des structures	132
1.4.2. Description des structures	133
1.4.3. Analyse des structures	136
1.4.4. Quelques données des espaces direct et réciproque.	139
1.4.5. Propriétés magnétiques, optiques et de transport de η - et γ - Mo_4O_{11} . Travaux indépendants.	141
2 - Les composés ternaires oxygénés du molybdène.	145
2.1. Les bronzes de molybdène	145
2.2. Le bronze rouge de potassium	146
2.3. Les bronzes bleus	146
2.4. Les bronzes violets	147
Références	150
<u>Chapitre IV</u> - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	153
1 - Préparation des échantillons.	155
1.1. Elaboration des cristaux	155
1.1.1. Techniques d'élaboration	155
1.1.2. Elaboration par électrocristallisation	156
1.1.3. Elaboration par transport en phase vapeur	158
1.2. Caractérisation des cristaux.	161
1.2.1. Contrôle de l'oxyde	161
1.2.2. Analyse des impuretés	163
1.3. Orientation des cristaux.	164
1.4. Mise en forme des échantillons.	165
1.5. Contacts électriques.	165
1.5.1. Qualité des contacts	165
1.5.2. Géométrie des contacts	167
2 - Equipements expérimentaux.	168
2.1. Les équipements du LEPES.	168
2.1.1. Mesures électriques et galvanomagnétiques	168
2.1.2. Mesures thermoélectriques	172
2.1.3. Mesures magnétiques	175
2.1.4. Mesures thermiques	176
2.1.5. Mesures optiques	177

2.2. Les équipements extérieurs au LEPES.	178
2.2.1. Mesures galvanomagnétiques	178
2.2.2. Diffraction de neutrons	178
Références	179
<u>Chapitre V : LES INSABILITES D'ONDE DE DENSITE DE CHARGE DE η- et</u>	
γ -Mo ₄ O ₁₁ :	
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	181
1 - Mesures de résistivité en courant continu.	183
1.1. Résistivité de γ -Mo ₄ O ₁₁ .	183
1.2. Résistivité de η -Mo ₄ O ₁₁ .	185
1.3. Discussion.	190
1.3.1. Anisotropie des composés	190
1.3.2. Les transitions de phases	193
1.3.2.1. Natures des transitions	193
1.3.2.2. Températures des transitions	195
1.3.3. Echantillons impurs	197
1.3.4. Comparaison des différentes études sur Mo ₄ O ₁₁	199
1.3.5. Effets non linéaires	200
2 - Mesures de pouvoir thermoélectrique.	202
2.1. Résultats.	202
2.2. Discussion.	203
3 - Mesures de susceptibilité magnétique	208
3.1. Résultats.	208
3.1.1. Etude thermique	208
3.1.2. Etude en champ faible	211
3.2. Discussion.	213
3.2.1. Quelques rappels	213
3.2.2. Analyse de l'évolution thermique	216
3.2.3. Analyse des oscillations de Haas-van Alphen	220
3.2.4. Conclusion	221
4 - Analyse de la structure modulée.	222
4.1. Résultats.	223
4.1.1. Diffraction d'électrons	223
4.1.2. Diffraction de rayons X	223
4.2. Discussion	225
5 - Mesures de chaleurs spécifiques.	227
5.1. Résultats	227
5.2. Discussion	231
6 - Discussion générale.	233
Références	237

Chapitre VI: LES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES COMPOSES

η - et γ -Mo ₄ O ₁₁ : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.	239
1 - Etudes en "champ faible".	241
1.1. Résultats.	242
1.1.1. Mesure de l'anisotropie de la magnéto-résistance à 4,2 K	242
1.1.2. Variation thermique des magnéto-résistances.	246
1.1.3. Mesures d'effet Hall	248
1.2. Discussion.	253
1.2.1. L'état haute température $T > T_p^{(1)}$	253
1.2.2. Détermination du régime galvanomagnétique	254
1.2.3. Le coefficient de Hall dans l'état ODC	255
1.2.4. Les magnéto-résistances	259
1.2.4.1. Analyse de η -Mo ₄ O ₁₁	259
1.2.4.2. Analyse de γ -Mo ₄ O ₁₁	265
1.2.5. Synthèse	268
2 - Etudes en champ intense de η -Mo ₄ O ₁₁	269
2.1. Résultats.	269
2.1.1. Mesure de la magnéto-résistance transverse de $(B // \vec{a}^*, I // \vec{b})$	269
2.1.2. Mesure de l'anisotropie de la magnéto-résistance	271
2.1.3. Mesures d'effet Hall à très basse température	272
2.1.4. Mesures d'effet Hall en champ intense	275
2.2. Discussion.	275
2.2.1. Magnéto-résistance transverse	275
2.2.2. Modélisation de la surface de Fermi	278
2.2.3. Effet Hall	279
2.2.4. Oscillations quantiques	281
2.2.5. Régime ultra-quantique	284
2.2.6. Topologie de la surface de Fermi et caractéristiques des porteurs à basse température	288
2.2.7. Effets quantiques et états ODC ou ODS	291
2.2.8. Conclusion	295
Références	297
Chapitre VII : REFLECTIVITE OPTIQUE EN LUMIERE INFRAROUGE	299
1 - Introduction.	301
2 - Rappels théoriques.	302
3 - Résultats.	305

3.1. Nature des mesures	305
3.2. Etude angulaire	305
3.3. Etude thermique	307
3.4. Réflectivité optique dans le domaine visible	307
4 - Discussion.	308
4.1. Anisotropie de la réflectivité	308
4.2. Analyse spectrale	310
4.3. Analyse de la signature infrarouge à 300 K	312
5 - Conclusion.	316
Références	318
Conclusion générale	319
Liste des publications	325
Résumé	

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Dans un composé métallique cristallin, la conductivité électrique est assurée par les électrons de conduction qui peuplent la bande électronique supérieure partiellement remplie jusqu'au niveau de Fermi. Ces électrons sont délocalisés dans le cristal et les états inoccupés situés au-dessus du niveau de Fermi permettent aux électrons d'acquérir, sous l'effet d'un champ électrique, un moment moyen non nul et d'assurer la conduction. Les différentes interactions auxquelles sont soumis ces électrons sont à l'origine de la valeur finie de la conductivité.

A cause de la périodicité cristalline, les électrons de conduction qui subissent le potentiel attracteur écranté des atomes sont décrits par des fonctions d'onde de Bloch : la densité électronique est donc périodique et admet les mêmes périodes que le réseau cristallin. L'instabilité d'onde de densité de charge (ODC) ou l'instabilité d'onde de densité de spin (ODS) est une transition de phase que l'on rencontre uniquement dans les métaux. Elle se traduit par une condensation partielle ou totale des électrons de conduction dans une bande totalement pleine : ceci résulte de l'ouverture d'un gap, le gap de Peierls, au voisinage du niveau de Fermi. Les électrons de ce condensat n'assurent plus la conductivité électrique, tant qu'il sont soumis à un champ électrique faible ; délocalisés dans l'ensemble du cristal, ils forment un mode collectif périodique caractérisé par une densité de charge et une densité de spin. Le paramètre modulé spatialement aux températures inférieures à la température de transition est,

suivant la nature de la transition, la densité de charge ou la densité de spin ; on envisage également la possibilité d'une modulation simultanée des deux paramètres au sein d'un même état. La modulation périodique constitue une onde de longueur d'onde déterminée exclusivement par les caractéristiques des électrons de conduction et donc par la topologie de la surface de Fermi à une température supérieure à la température de transition. Le vecteur d'onde ne coïncide généralement pas avec un vecteur du réseau réciproque.

Si l'existence de telles transitions a été envisagée par Peierls dès 1930 et mise en évidence avec certitude dans les chalcogénures de métaux de transition dans les années 1970, ce n'est qu'en 1985 que la modulation de la densité de charge a été "photographiée" par microscopie à effet tunnel. Les photos représentées Fig. 1 ont été obtenues dans les composés $1T-TaS_2$ et $2H-TaSe_2$ par R.V. Coleman. Elles montrent d'une part la modulation de la densité de charge électronique résultant uniquement de la périodicité cristalline (a) et d'autre part, la modulation de la densité de charge électronique résultant de l'existence de l'onde de densité de charge (b).

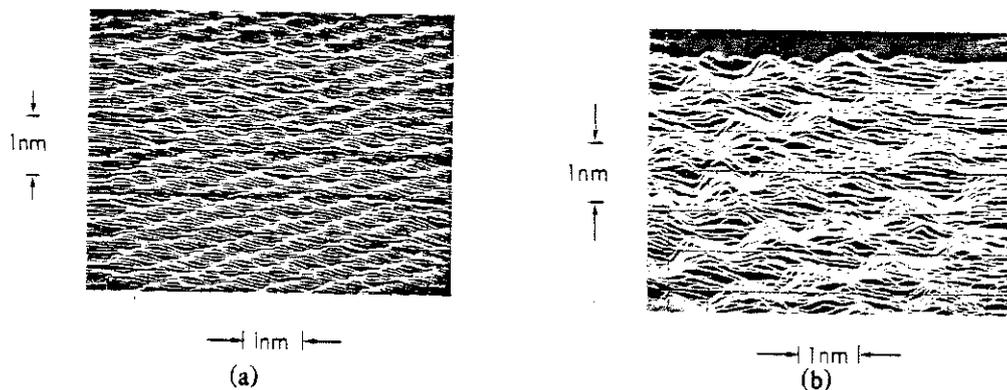


Fig. 1 : (a) Visualisation par microscopie à effet tunnel de la périodicité des atomes d'une surface clivée de $2H-TaSe_2$; (b) Visualisation de la périodicité de l'onde de densité de charge à la surface clivée de $1T-TaS_2$. D'après R.V. Coleman, B. Drake, P.K. Hansma and G. Slough, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 394-7.

Une instabilité d'onde de densité de charge modifie profondément la structure de bandes du composé au sein duquel elle se produit ; la structure cristalline se trouve également affectée par cette transition au travers du couplage électron-phonon. Il en résulte un changement profond des propriétés physiques du composé, qui peut, par exemple, devenir semiconducteur au-dessous de la température de transition.

Le moteur des instabilités d'ODC ou d'ODS réside dans le gain d'énergie électronique que procure l'ouverture d'un gap dans la structure de bande. Comme l'ouverture du gap de Peierls est indissociable de l'apparition d'une nouvelle périodicité, ce gain d'énergie est partiellement annulé, pour les instabilités d'ODC, par l'excès d'énergie élastique nécessaire à la modulation du réseau : l'instabilité d'ODC est favorisée par un fort couplage électron-phonon, tandis que l'instabilité d'ODS est favorisée par une forte interaction d'échange. Les deux instabilités sont également favorisées par une forte anisotropie du gaz d'électrons de conduction.

Les composés dans lesquels ont été observés, pendant ces dix dernières années, des instabilités d'ODC et d'ODS sont des composés très fortement anisotropes, quasi-unidimensionnels ou quasi-bidimensionnels. Ces composés sont soit organiques (sels de Bechgaard) soit inorganiques (composés oxygénés ou chalcogénés de métaux de transition). La plupart de ces composés, non naturels, ont été synthétisés et purifiés ces vingt dernières années en laboratoire.

Les composés oxygénés du molybdène, dont on connaît les nombreuses variétés depuis les années 60 grâce aux études de structures réalisées par le groupe suédois de Magneli, ont été peu étudiés jusqu'aux années 80. Parmi ces composés, des "bronzes" de molybdène tels

que $K_{0.3}MoO_3$ ou $K_{0.9}Mo_6O_{17}$ mais aussi les oxydes η - et γ - Mo_4O_{11} présentent des propriétés de transport et des propriétés optiques fortement anisotropes à 300 K. Pour ces raisons, nous avons engagé une étude détaillée des propriétés physiques - magnétique, calorimétrique, galvanomagnétique, optique ou de transport - de ces oxydes, sur monocristaux. Ce travail original constitue le sujet de ce mémoire.

Dans le premier chapitre est exposée la théorie des instabilités d'ODC et d'ODS. La première partie rappelle qu'à $T = 0$ K, l'état fondamental d'un ensemble d'électrons soumis à une interaction avec le réseau et aux interactions coulombiennes où d'échange est modulé à la période $2\pi/2k_F$ (ou $2\pi/4k_F$) (k_F : vecteur d'onde de Fermi). Dans la seconde partie, nous envisageons l'influence de la température et montrons que l'état modulé n'est stable qu'au-dessous d'une température de transition.

Le deuxième chapitre est consacré à un rappel des propriétés de transport des composés métalliques. Nous analysons l'influence de l'anisotropie cristalline sur la conductivité et les effets galvanomagnétiques. Nous rappelons l'essentiel des effets quantiques qui apparaissent en présence d'un champ magnétique intense et explicitons l'expression du pouvoir thermoélectrique.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à certains composés oxygénés du molybdène. Les oxydes η - et γ - Mo_4O_{11} sont présentés dans le cadre des oxydes intermédiaires. Nous exposons les résultats des analyses des structures de η - et γ - Mo_4O_{11} à 300 K, et des études des propriétés magnétiques, optiques ou de transport réalisées par différents groupes depuis les années 80. Enfin, nous soulignons les propriétés remarquables de quelques bronzes de molybdène.

Le quatrième chapitre contient une description des différents appareillages sur lesquels nous sommes intervenu au cours de notre étude et un exposé de la méthodologie utilisée.

Les cinquième, sixième et septième chapitres sont consacrés à l'exposé et à l'analyse de nos résultats. Le cinquième présente les analyses des variations thermiques et, parfois de l'anisotropie, de la conductivité électrique, du pouvoir thermoélectrique, de la susceptibilité magnétique, de la chaleur spécifique. Les données structurales à basses températures, complément essentiel de notre étude, sont également exposées. Le chapitre suivant est consacré aux effets galvanomagnétiques : l'influence de la température, l'anisotropie de ces effets et les différents régimes galvanomagnétiques sont analysés. Dans le dernier chapitre, nous présentons une étude de la réflectivité optique en lumière infra-rouge. Nous montrons l'anisotropie optique de nos composés et nous donnons leur signature infra-rouge.

CHAPITRE I

LES INSTABILITES D'ONDE DE DENSITE DE CHARGE ET
D'ONDE DE CHARGE ET D'ONDE DE DENSITE DE SPIN

LES INSTABILITES D'ONDE DE DENSITE DE CHARGE
ET D'ONDE DE DENSITÉ DE SPIN

Les instabilités d'onde de densité de charge (ODC) ou d'onde de densité de spin (ODS) sont des transitions de phase qui se produisent, sous l'effet de la température, dans des composés cristallins métalliques. Ces transitions séparent un état métallique haute température d'un état métallique ou semi-conducteur basse température caractérisé par une modulation de la structure des composés. Dans cet état, les paramètres modulés peuvent être doubles ce sont la densité de charge associée à certains électrons délocalisés dans le cristal ainsi que les déplacements de certains atomes par rapport à leur position dictée par la périodicité cristalline, dans le cas d'une instabilité d'ODC, dans l'autre cas, ce sont la densité de spin de ces électrons et éventuellement les déplacements des atomes. Dans les deux cas, les modulations sont des modulations d'amplitudes.

Les transitions d'ODC ou d'ODS sont induites par une instabilité des électrons de conduction, sous l'effet de certaines interactions de types électron-électron et électron-phonon, l'état fondamental des électrons de conduction à basse température n'est plus décrit par des fonctions de Bloch traditionnelles : un état où apparaît une modulation de période $2\pi/2k_F$ (où k_F est le vecteur d'onde de Fermi des électrons de conduction) devient énergétiquement plus stable. Du fait du couplage électron-phonon, le réseau est également modulé. L'état modulé apparaît dans un composé si l'énergie totale (énergie électronique + énergie du réseau) est plus faible dans cet état que dans l'état normal. Les critères d'obtention d'un état modulé sont analysés dans une première partie.

Les états à onde de densité de charge ou de spin constituent un exemple, parmi d'autres, d'états à structure modulée. La structure modulée d'un composé cristallin peut avoir diverses origines et résulte de la modulation d'un paramètre interne dont la nature est très variée : Ce peut être le moment magnétique dans les composés des terres rares, le degré d'occupation d'un site dans les solutions solides, le déplacement périodique de certains atomes du réseau. Les composés à ODC font partie de cette dernière catégorie, dans laquelle on trouve également des composés tels que la thiourée, BaMnF_4 , K_2SeO_4 , etc... [1]. Ces derniers composés sont cependant très différents des composés à ODC : à haute température, ils sont isolants et non pas conducteurs ; la modulation périodique du réseau découle non pas d'une instabilité des électrons de conduction, mais d'une instabilité du réseau lui-même. Cette instabilité peut provenir de l'interaction dipolaire électrique ; dans ce cas, l'état basse température est généralement ferroélectrique.

Les instabilités d'ODC ou d'ODS sont observées généralement dans des composés très anisotropes, quasi uni ou bidimensionnels - le chrome, tridimensionnel, un contre-exemple bien connu - L'analyse du mécanisme physique à l'origine de la transition, que nous présentons ci-dessous, explique pourquoi le critère d'obtention d'un état modulé est plus facile à satisfaire dans le cas de conducteur de basse dimensionnalité.

C'est Peierls qui envisagea le premier la possibilité, au sein d'un gaz d'électrons couplé à un réseau, d'une transition spontanée vers un état stable modulé [2] : c'est pourquoi l'instabilité d'onde de densité de charge porte généralement le nom de transition de Peierls. Mais du point de vue théorique, comme il y a de grandes analogies entre les instabilités d'ODC ou d'ODS, il peut exister dans certains systèmes une concurrence entre un état avec une ODC et un état avec une ODS. Certaines théories envisagent un état où co-existent les

deux types d'ondes : nous les présenterons à la fin de la première partie.

Dans une deuxième partie nous analyserons la transition d'ODC proprement dite avec ses conséquences sur la structure de bande et la structure cristalline . Le rôle de la température sera explicité et nous aborderons les effets pré-transitionnels. Enfin, dans une dernière partie nous évoquerons les propriétés de transport par onde de densité de charge et les effets de métastabilité associés aux ondes de densité de charge.

Dans le cas des instabilités d'ODC ou d'ODS, l'amplitude des modulations des différents paramètres est faible : c'est pourquoi la modulation est généralement supposée purement sinusoïdale et la plupart des théories sont développées dans cette approximation. Certains résultats expérimentaux concernant les composés organiques ont cependant montré la nécessité de recourir à une analyse plus complexe faisant appel aux harmoniques.

1 - LES INSTABILITES DES ELECTRONS DE CONDUCTION [3-4-5-6-7-8]

Les électrons de conduction peuvent parfois être considérés comme des électrons libres. Mais il est généralement nécessaire d'introduire l'interaction de ces électrons avec le réseau périodique : c'est la description des électrons de Bloch. Les instabilités électroniques ne peuvent être décrites sans introduire les effets anharmoniques du système et les couplages inter-électroniques qui se traduisent par l'interaction électron-phonon et les interactions coulombienne et d'échange. En considérant successivement ces trois niveaux de description, nous allons analyser l'effet d'un potentiel perturbateur sur les électrons de conduction.

1-1 - Gaz de fermions libres

L'application d'un potentiel sinusoïdal perturbateur à un gaz d'électrons de spin σ

$$V_{q,\sigma} = v_0 \cos (\vec{q} \vec{r} + \sigma \phi) \quad (1)$$

provoque une modulation de la densité électronique

$$\delta\rho = \rho_0 \cos (\vec{q} \vec{r} + \sigma \phi) \quad (2)$$

qui se superpose à une distribution électronique initiale définie par l'environnement du gaz de Fermi.

Pour une phase $\phi = 0$, le spin n'intervient pas et la densité électronique se traduit par une densité de charge qui satisfait la loi de Poisson.

$$\delta\rho = \frac{1}{\epsilon} \nabla^2 v \quad (3)$$

Lorsque $\phi = \pi$ nous obtenons une onde de densité de spin et le cas intermédiaire $0 < \phi < \pi$ correspond à un mélange ODC-ODS [3].

L'onde de densité de spin peut être présentée plus en détail. Pour $\phi = \pi$ et $\sigma = \pm \frac{1}{2}$, il existe deux ondes, caractérisées par un spin + et un spin - en opposition de phase, soumis à deux potentiels identiques mais déphasés de π . La valeur moyenne sur les deux populations de la modulation de charge est nulle ;

$$\delta\rho = \delta\rho^+ + \delta\rho^- \equiv 0 \quad (4)$$

Par contre, la valeur moyenne du spin ($s \propto \delta\rho^+ - \delta\rho^-$) est modulée spatialement à la période $2\pi/q$ et les potentiels auxquels sont assujetties les deux populations de spins sont en opposition de phase.

En optant pour un formalisme de seconde quantification, le hamiltonien du système d'électrons prend la forme

$$H_e = \sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma} a_{k\sigma}^+ \quad (5)$$

ϵ_k est l'énergie d'un électron de vecteur d'onde k . La sommation est étendue aux états occupés. Dans une théorie de perturbation, le potentiel statique

$V_{q\sigma}$ modifie l'énergie du système d'une quantité

$$\Delta E_q = - |v_0|^2 \chi_q \quad (6)$$

où χ_q est la transformée de Fourier de la susceptibilité électronique $\chi(\vec{r})$

$$\chi_q = \sum_{k,\sigma} \frac{n_{k+q,\sigma} - n_{k,\sigma}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \quad (7)$$

$n_{k,\sigma}$ est le nombre d'électrons dans l'état k,σ (distribution de Fermi-Dirac). La sommation est étendue à tous les états k occupés ou vides.

Cette fonction dont l'expression dépend de la dimensionnalité du gaz de Fermi est représentée fig. I-1. Elle présente une singularité à $q = 2 k_F$ d'autant plus marquée que la dimensionnalité du gaz est faible. Pour un système 1D dont la surface de Fermi est constituée par deux plans $k = \pm k_F$, χ_q diverge à $2 k_F$ comme $-\ln |2 k_F - q|$. Pour un système 2D dont la surface de Fermi est constituée par un cylindre $k_{\perp} = k_F$, $\frac{\partial \chi}{\partial q}$ présente une discontinuité à $2 k_F$. Pour un système 3D dont la surface de Fermi est constituée par une sphère $k = k_F$, χ_q varie comme la fonction de Lindhard :

$$F(q) = \frac{1}{2} + \frac{4 k_F^2 - q^2}{8 k_F q} \ln \left| \frac{2 k_F + q}{2 k_F - q} \right| \quad (8)$$

et présente une tangente verticale à $2 k_F$.

La singularité de χ_q à $2 k_F$ à $T = 0K$ résulte de la discontinuité d'occupation des états de part et d'autre de la surface de Fermi. A une température non nulle cette singularité est estompée.

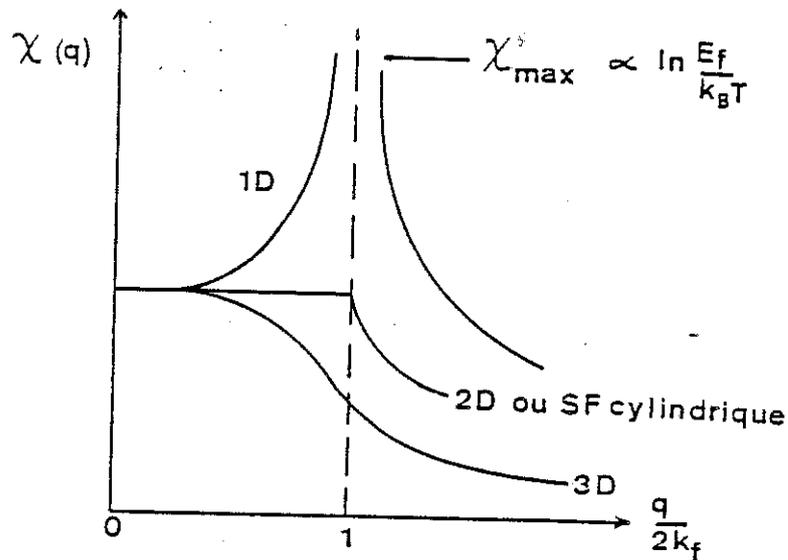


Figure 1-1 : Variation de la fonction de réponse électronique statique $\chi_{(q)} = \chi_q$ pour les systèmes 1 D, 2 D et 3 D à $T = 0$. Elle est proportionnelle à la fonction de Lindhard (éq. 8).

Pour une surface de Fermi quelconque, la valeur $2 k_F$ à laquelle se produit la singularité est la valeur du "diamètre" de la surface parallèle à \vec{q} . La singularité est d'autant plus marquée qu'il existe un grand nombre d'états occupés reliés géométriquement par translation de vecteur \vec{q} à des états inoccupés, c'est à dire que la plage de recouvrement (de "nesting") de deux parties de la surface de Fermi dans une translation de vecteur \vec{q} est importante. La divergence de χ_q dans un système 1 D traduit le "nesting parfait" de la surface de Fermi plane dans la translation de vecteur $2 k_F$. Dans un système 2 D, le "nesting" peut être plus ou moins prononcé comme l'illustre la figure 1-2 suivant que la surface de fermi présente des plages plus ou moins planes. Il en est de même pour une surface de Fermi 3 D.

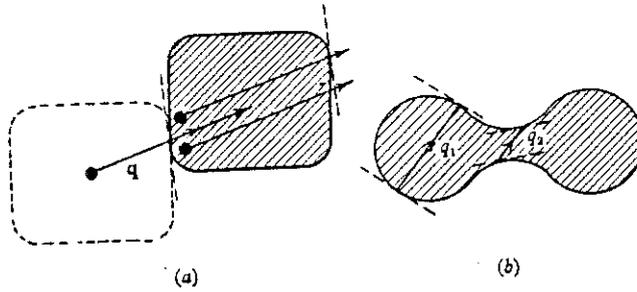


Figure 1-2 : Nesting de surface de Fermi 2 D : Il est d'autant meilleur que celle-ci présente des plages planes (a). Dans une direction donnée, le nesting peut se produire pour différentes valeurs de q (b). [9]

Le gain énergétique ΔE_q provoqué par une perturbation périodique V_q est proportionnel à χ_q . Un composé métallique dont la surface de Fermi présente des plages de nesting est donc très sensible à toute perturbation dont la périodicité spatiale est $2 k_F$.

1-2 - Gaz de Fermi couplé à un réseau

Le hamiltonien du système dans lequel nous négligeons le spin, comprend trois termes :

$$H_1 = \sum_k \epsilon_k a_k a_k^+ + \sum_p \hbar \omega_p b_p b_p^+ + \sqrt{N} \sum_{k,p} g_p a_{k+p}^+ a_k (b_{-p} + b_p^+) \quad (9)$$

décrivant les électrons, les phonons et l'interaction électron-phonon. g_p mesure l'amplitude du couplage électron-phonon. La déformation statique du réseau d'amplitude u_q perturbe les électrons par l'intermédiaire du potentiel

$$V_q = g_q u_q \left(\frac{2 M \omega_q}{\hbar} \right)^{1/2} \quad (10)$$

où M est la masse d'un atome habillé. ω_q est la fréquence du mode q dont la présence provoque une augmentation d'énergie:

$$E_q = \frac{1}{2} M \omega_q^2 u_q^2$$

L'état modulé est plus stable que l'état normal si le gain énergétique $\Delta E_q + E_q$ est négatif. Cette condition prend la forme

$$\frac{4g_q^2}{\chi \omega_q} > \frac{1}{\chi_q} \quad (11)$$

A $T : 0K$ cette condition est réalisée dans un système 1D au voisinage de $2 k_F$. Comme la température estompe la divergence de χ_q à $2 k_F$, cette condition pourra être satisfaite à température finie d'autant plus facilement que le couplage électron-phonon sera important et que l'énergie du phonon sera faible.

1-3 - Gaz d'électrons à interactions non négligeables

La présence d'interaction au sein d'un gaz d'électrons - interaction coulombienne, interaction d'échange - limite les effets d'un potentiel perturbateur extérieur. L'interaction coulombienne diminue l'efficacité d'un potentiel extérieur par un facteur multiplicatif ϵ_q^{-1} [9]. La constante diélectrique ϵ_q a pour expression $\epsilon_q = 1 + \frac{4 \pi e^2}{2 q} \chi_q$. Elle est responsable de l'effet d'écran, bien connu dans les métaux.

Considérons dans un gaz de Fermi l'effet de l'interaction coulombienne. La transformée de Fourier U_q du potentiel coulombien de répulsion $U(r) = \frac{e^2}{r}$, calculée pour un état de spin, a pour expression $U_q = \frac{2 \pi e^2}{q^2}$, puisqu'il existe deux états possibles de spin. Il s'ensuit que la constante diélectrique prend la forme $\epsilon_q = 1 + 2 U_q \chi_q$ et la condition $\Delta E_q + E_q < 0$ qui s'écrit

$$-\frac{|V_q|^2}{\epsilon_q} + \frac{1}{2} M \omega_q^2 u_q^2 < 0 \quad (13)$$

prend la forme

$$-g_q^2 u_q^2 \left(\frac{2M\omega_q}{\hbar}\right) \chi_q + \frac{1}{2} M \omega_q^2 u_q^2 - 2 U_q \chi_q < -\frac{1}{2} M \omega_q^2 u_q^2$$

soit en définitive

$$\frac{4g_q^2}{\hbar\omega_q} - 2 U_q > \frac{1}{\chi_q} \quad (14)$$

Comme $U_q > 0$, cette condition est plus difficile à satisfaire que (équ. 11) : l'interaction coulombienne s'oppose à la formation d'une structure modulée accompagnée d'une onde de densité de charge ; elle favorise l'état uniforme sans modulation. S.K. Chan et V. Heine [10] ont calculé le critère énergétique à satisfaire pour obtenir dans un cas plus général un état modulé caractérisé par une distorsion périodique du réseau (DPR) et une ODC ou une ODS. Ils se placent dans une approximation de Hartree Fock, introduisent le potentiel coulombien U d'interaction interélectronique et le potentiel écranté d'échange V et tiennent compte explicitement du spin.

Le hamiltonien décrivant le couplage électron-phonon s'écrit :

$$H_{e-p} = \sum_{qk_1k_2} \sum_G a_{k_1\sigma}^+ a_{k_2\sigma} (b_q^+ + b_{-q}) g_{k_1k_2q} \delta(k_1 - k_2 + q - G) \quad (15)$$

où le spin de l'électron est explicité et le couplage est étendu à des diffusions élastiques et Umklapp.

Le hamiltonien électronique

$$H_e = \sum_{k_1k_2\sigma} \epsilon_{k_1k_2} a_{k_1\sigma}^+ a_{k_2\sigma} + H_{ee} \quad (16)$$

contient une contribution due à l'interaction électron-électron :

$$H_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\{k_i\}} \sum_{\{\sigma_i\}} \langle k_1 \sigma_1 k_2 \sigma_2 | U | k_3 \sigma_3 k_4 \sigma_4 \rangle a_{k_1\sigma_1}^+ a_{k_2\sigma_2}^+ a_{k_3\sigma_3} a_{k_4\sigma_4} \quad (17)$$

Un état DPR-ODC est obtenu en modifiant la fonction d'état de Hartree Fock

$$|\phi\rangle = |k_1\sigma_1 - k_2\sigma_2 \dots - k_1\sigma_1 \dots\rangle :$$

Les fonctions de même spin $|k, \sigma\rangle$ et $|k+q, \sigma\rangle$ sont remplacées par les fonctions propres

$$|\phi_k^+\rangle = \cos \theta_k |k\sigma\rangle + \sin \theta_k |k+q, \sigma\rangle$$

et

(18)

$$|\phi_k^-\rangle = -\sin \theta_k |k\sigma\rangle + \cos \theta_k |k+q, \sigma\rangle$$

qui assurent un couplage entre $|k, \sigma\rangle$ et $|k+q, \sigma\rangle$ et génèrent une ODC de période q . Le critère énergétique à satisfaire pour obtenir un état DPR-ODC devient

$$\frac{4g_q^2}{\hbar\omega_q} + V_q - 2U_q > \frac{1}{\lambda_q} \quad (19)$$

où $U_q = \langle k+q, k' | U | k'+q, k \rangle$ est l'élément de matrice assurant le transfert de la quantité de mouvement q de l'état $|k\rangle$ à l'état $|k'\rangle$.

Le premier terme du premier membre provient du couplage électron-phonon. Les deux derniers du couplage électron-électron. Comme $U_q > V_q$ ce critère est plus stricte que (éq. 11).

La création d'une ODS-DPR est obtenue en couplant les états $|k, \sigma\rangle$ et $|k+q, -\sigma\rangle$ de spin opposé :

$$|\phi_k^+\rangle = \cos \theta_k |k\sigma\rangle + \sin \theta_k |k+q, -\sigma\rangle$$

(20)

$$|\phi_k^-\rangle = -\sin \theta_k |k\sigma\rangle + \cos \theta_k |k+q, -\sigma\rangle$$

L'état Hartree Fock construit sur ϕ_k^+ et ϕ_k^- provoque uniquement une modulation de spin.

Le critère énergétique d'obtention d'une ODS-DPR est plus facile à satisfaire car l'absence de termes de même spin ne fait pas apparaître de potentiel coulombien. (equ. 19) devient

$$\frac{4g_q^2}{\hbar\omega_q} + v_q > \frac{1}{\chi_q} \quad (21)$$

Cette condition est moins stricte que (équ. 19). Elle indique même qu'une ODS peut exister sans que le réseau sous-jacent soit modulé, par le seul effet de l'interaction d'échange. Par contre, une ODC doit toujours être accompagnée d'une DPR et nécessite toujours une forte interaction électron-phonon. Le moteur d'une ODC-DPR est donc l'interaction électron-phonon, tandis que celui d'une ODS est l'interaction électron-électron. C'est, historiquement, lors de l'étude de ces interactions que ces deux phénomènes ont été introduits et analysés, d'une côté par Peierls [2], de l'autre par Overhauser [11]. Mais si une ODC et une ODS sont d'origine principale différente, elles ont cependant une grande similitude : le paramètre modulé est d'origine électronique et concerne des électrons délocalisés dans le cristal.

1-4 - Compétition ODC-(ODS) et supraconductivité

Dans un état ODC ou ODS, les électrons de conduction sont partiellement ou en totalité condensés dans l'onde . Il est possible, en principe, de transporter collectivement ces électrons condensés au travers du composé, en modifiant uniquement la phase de l'onde par rapport au réseau moyen. Aucune diffusion ne s'opposant au transport des électrons condensés, un état ODC devrait être supraconducteur. Cette supraconductivité, prédite par Fröhlich [12] n'a jamais été observée à cause de l'accrochage de l'onde sur les impuretés du réseau et du morcellement de l'onde en domaines. Il est cependant intéressant

d'analyser d'un point de vue théorique la compétition ODC-SC (supraconductivité de type BCS) puisque dans les deux cas la transition de phase est provoquée par un couplage électron-phonon important.

Cette compétition est observée dans quelques composés à ODC : les composés quasibidimensionnels $2H-NbSe_2$, $2H-TaS_2$ et $2H-TaSe_2$ présentent des transitions ODC-SC [13-14], de même que les quasi-unidimensionnels $TaSe_3$ et $NbSe_3$ qui transitent sous pression [15]. Parmi les conducteurs organiques à transfert de charge qui ont été intensément étudiés à Orsay [7-8] ou à l'étranger [16-17], certains sont le siège d'instabilité d'ODC (TTF-TCNQ, TSF-TCNQ ...) d'instabilité d'ODS ($(TMTSF)_2 PF_6$, $(TMTSF)_2 AsF_6$...), d'instabilité supraconductrice (BEDT-TTF), de transition ODS-SC ($(TMTSF)_2 ClO_4$) induite éventuellement par l'application d'une pression ($(TMTSF)_2 PF_6$ [18]).

Ces transitions induites par la température ou la pression indiquent qu'un état perturbé - modulé ou supraconducteur - est plus stable que l'état non perturbé.

A $T = 0K$, la répulsion coulombienne peut conduire à un état stable ODC ou SC. L'état SC existe, selon la théorie à l'état singulet (SS) ou à l'état triplet (TS).

Utilisant le modèle de Luttinger [49] qui repose sur la discernabilité des électrons α et β peuplant, dans un système 1D, le plan de Fermi $+k_F$ et le plan $-k_F$ et qui constitue la base de la "g-ologie", différents auteurs [8-19-20] prennent pour expression du hamiltonien H_{ee} :

$$H_{ee} = \sum_{k_1+k_2=k_3+k_4} \langle k_1\alpha, k_2\beta | U | k_3\beta, k_4\alpha \rangle a_{k_4\alpha}^+ a_{k_3\beta}^+ a_{k_2\beta} a_{k_1\alpha}$$

avec pour seuls termes pertinents :

$$\cdot \langle -k_F\alpha, k_F\beta | U | -k_F\beta, k_F\alpha \rangle = g_1$$

$$\cdot \langle k_F\alpha, -k_F\beta | U | -k_F\beta, k_F\alpha \rangle = g_2$$

$$\cdot \langle -k_F\alpha, -k_F\beta | U | k_F\beta, k_F\alpha \rangle = g_3$$

$$\cdot \langle -k_F\alpha, -k_F\beta | U | k_F\beta, k_F\alpha \rangle = g_4$$

(22)

g_1 caractérise les diffusions arrières avec transfert de $2 k_F$, g_3 , les diffusions Umklapp avec transfert de $4 k_F$, g_2 et g_4 , les diffusions avant à faible transfert de moment entre des électrons de même moment (g_4) ou de moments opposés (g_2). g_3 est nul, sauf pour une bande à moitié pleine.

Dans le cas où les diffusions Umklapp et les diffusions à faible moment transféré entre deux électrons de même moment sont négligeables et, selon l'intensité des couplages g_1 et g_2 , l'état fondamental du système est ODC (ou ODS) ou SC. Le diagramme de la fig. 1-3 indique les différents domaines de stabilité. La demi droite $g_1 = 2 g_2$, $g_1 > 0$ sépare la région d'instabilité de supraconductivité (TS ou SS) de la région d'instabilité d'ODC ou ODS. Pour $g_1 < 0$, apparaît un domaine laissé vierge, où les facteurs de réponse SS et ODC divergent.

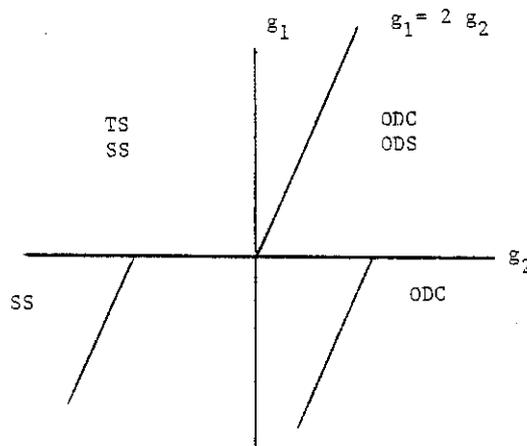


Figure 1-3 : Compétition ODC-SC : domaines de stabilité des états selon l'intensité des composantes du couplage électron-électron définies par les éq. 22 ($g_3 = g_4 = 0$). [9]

Dans un système 2-D carré, Balseiro et Falicov [21] ont aussi analysé la compétition ODC-SC. Le hamiltonien décrivant le gaz électronique couplé au réseau carré (éq. 9) se décompose en quatre termes :

$$H = H_{BCS} + H_{ODC} - H_e + H_p \quad (23)$$

où H_e est le hamiltonien décrivant les électrons : $\sum_{k\sigma} \epsilon_k a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma}$ et H_p est celui décrivant les phonons : $\sum_q \hbar\omega_q b_q^+ b_q$. H_{BCS} est le hamiltonien décrivant un état supraconducteur :

$$H_{BCS} = H_e - \Delta \sum_k' (a_{k\sigma}^+ a_{-k-\sigma}^+ + a_{-k-\sigma} a_{k\sigma}) + \Delta^2/\lambda \quad (24)$$

$$\text{avec } \Delta = \lambda \sum_{k\sigma}' \langle a_{-k-\sigma} a_{k\sigma} \rangle \quad (25)$$

et H_{ODC} est le hamiltonien décrivant un état ODC

$$H_{ODC} = H_e - G_0 \sum_{k\sigma} a_{k+q\sigma}^+ a_{k\sigma} - G_1 \sum_{k\sigma}'' a_{k+q\sigma} a_{k\sigma} + G_0 G_1/\lambda \quad (26)$$

$$\text{avec } G_0 = \lambda \sum_k'' \langle a_{k+q\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle \quad (27)$$

$$\text{et } G_1 = \lambda \sum_k' \langle a_{k+q\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle \quad (28)$$

Δ est le paramètre d'ordre de l'état supraconducteur, caractérisé par des électrons appariés de spin σ et $-\sigma$. $G_0 + G_1$ est le paramètre de l'état ODC où les états $|k\sigma\rangle$ et $|k+q\sigma\rangle$ sont couplés. $-\lambda$ est la valeur du potentiel attracteur BCS qui est proportionnel à la constante de couplage électron-phonon g . La sommation \sum_k est étendue à tous les états occupés tandis que la sommation \sum_k' est limitée aux états proches de la surface de Fermi définis par $|\epsilon_k - \epsilon_{kF}| < \hbar\omega_D$, où $\hbar\omega_D$ est l'énergie de Debye. Dans \sum_k'' la double condition $|\epsilon_k - \epsilon_{kF}| < \hbar\omega_D$ et $|\epsilon_{k+q} - \epsilon_{kF}| < \hbar\omega_D$ est imposée. Dans ce système, les électrons sont soumis à la seule interaction électron-phonon linéarisée dans une théorie de champ moyen.

La fig. 1-4 montre l'évolution des paramètres Δ et $G_0 + G_1$ en fonction de l'intensité du couplage, ce qui permet de définir les domaines d'existence ou de coexistence des états ODC et SC, où les paramètres Δ ou $G_0 + G_1$ sont non nuls.

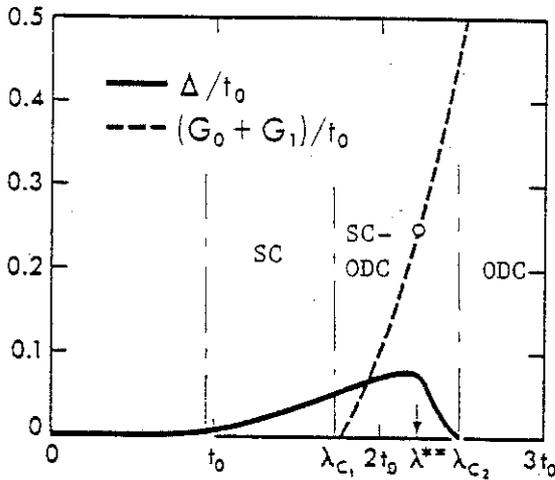


Figure 1-4 :

Evolutions des paramètres d'ordre Δ et $G_0 + G_1$ caractéristiques des états supraconducteur (SC) et ODC en fonction de la force du couplage λ . Les deux états coexistent pour $\lambda_{c1} < \lambda < \lambda_{c2}$. t_0 est une énergie liée à la largeur de bande du système. [21]

De leur côté, Gor'kov et Lebed [22] ont étudié le hamiltonien d'un système quasi 1-D présentant une ODS. A $T = 0K$ l'application d'une pression agissant sur les paramètres de couplage électron-phonon produit une transition vers un état supraconducteur. Sous pression, l'application d'un champ magnétique fait disparaître l'état supraconducteur au profit d'un état normal, mais l'augmentation du champ peut faire réapparaître un état ODS : il s'agit d'un domaine ODS induit par le champ (field induced spin density wave : FISDW). Ces domaines apparaissent comme une extension du domaine ODS sous l'action conjuguée d'un champ magnétique et d'une pression. La figure 1-5 montre le diagramme de phase du système.

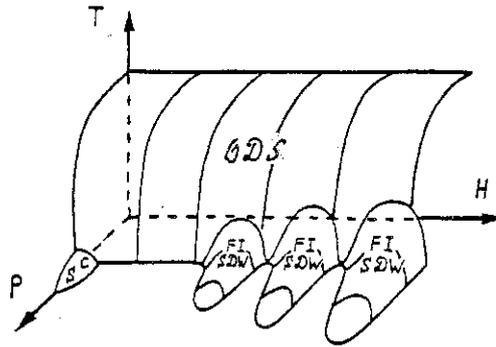


Figure 1-5 : Domaines de stabilité d'une onde de densité de spin (ODS) sous l'action de la température (T) du champ magnétique (B) et d'une pression (P). Sous pression apparaît un état supraconducteur (SC) et sous champ l'état ODS est étendu (FISDW).[22]

Cette étude théorique a été développée pour interpréter les transitions observées dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sous champ magnétique. Une autre étude, qui n'a pas reçu à ce jour d'appui expérimental, répond aux interrogations suivantes : une onde de densité de charge et une onde de densité de spin peuvent-elles coexister ? Au sein de quel état ?

1-5 - Compétition ODC et ODS

Overhauser envisage l'existence d'un état où coexistent une ODC et une ODS. Cet état correspond à $0 < \phi < \frac{\pi}{2}$. Sur la figure 1-3, l'état modulé du secteur $g_1 > 0$ et $g_2 > 2g_1$ est indifféremment un état ODC ou ODS.

Peut-on trouver un état mélangé ODC-ODS ?

L'état magnétique d'un état ODC est indéterminé ; il peut-être paramagnétique, ferromagnétique suivant les interactions agissant sur le spin. Un état ODS pur est antiferromagnétique et un état SC pur diamagnétique. Quel serait l'état magnétique d'un état ODC + ODS ?

Balseiro et coll [23] analysent les propriétés magnétiques d'un système d'électrons couplés à un réseau. Lorsque des conditions particulières sont remplies concernant le nombre de moyen de spin par site, la largeur de bande de la distribution électronique, les couplages électron-phonon et électron-électron (fig. 1-6), apparaît un état où coexistent une ODC et une ODS : cet état est ferromagnétique.

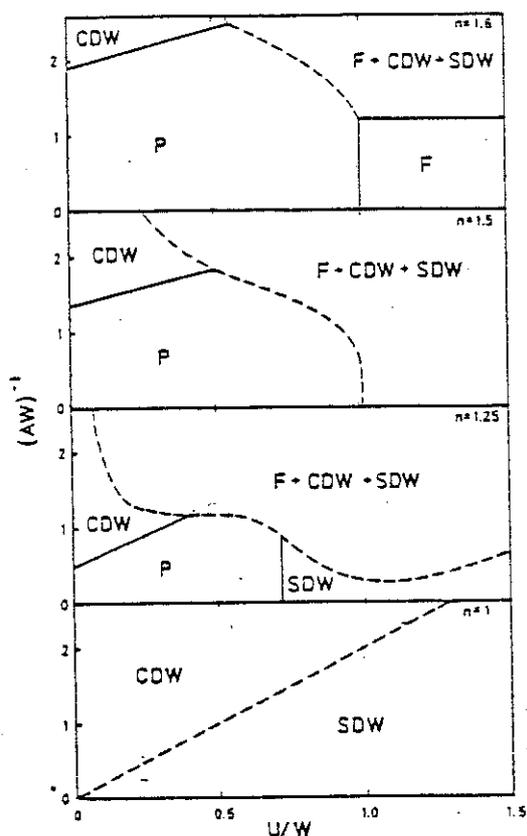


Figure 1-6 : Les paramètres n , U , A , W , représentent :

n : le nombre de spins par site

($1 < n < 2$).

U : l'énergie coulombienne électron-électron.

A : le couplage électron-phonon.

W : la largeur de bande de la distribution électronique. F et P indiquent les états ferro ou paramagnétiques [23]

Les instabilités électroniques de types ODC ou ODS rencontrées dans un même composé sont généralement, de même type : $2H-TaSe_2$ présente 3 ODC équivalentes, $NbSe_3$ présente 2 ODC indépendantes. Cependant, certains auteurs indiquent que $NbSe_3$ placé, à basse température, dans un fort champ magnétique, serait dans un état mélangé ODC-ODS [48].

La présence d'une ODS est toujours associée expérimentalement à un état antiferromagnétique, que ce soit un état métallique - cas du chrome [24] - ou semiconducteur cas de $(TMTSF)_2 PF_6$ [25] - Fig. 1-7.

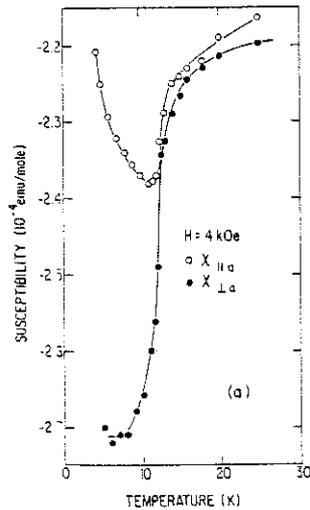


Figure 1-7 :

Anisotropie de susceptibilité montrant à basse température l'état antiferromagnétique de $(\text{TMTSF})_2 \text{PF}_6$. [25]

2 - LA TRANSITION DE PEIERLS

Nous présentons dans cette partie les conséquences de l'existence d'une modulation de type ODC-DPR sur la structure de bande et sur la structure cristalline d'un composé, puis les effets de la température, paramètre expérimental qui provoque la transition.

2-1 - Structure de bande de l'état modulé

Si les électrons de la bande de conduction du métal sont soumis à un potentiel perturbateur périodique V_q , cette nouvelle périodicité fera apparaître des gaps sur les courbes de dispersion des électrons dans la direction de l'onde, aux positions $\pm q/2$. Dans un système 1D à $T = 0\text{K}$, le critère de stabilité d'un état ODC (éq. 11 ou 17) est vérifié pour $q = 2 k_F$ puisque $(\chi_{2k_F})^{-1} = 0$. Le gap s'ouvre donc à la surface de Fermi qui disparaît en totalité : le système devient semiconducteur. La nouvelle loi de dispersion des électrons, en présence du gap $2\Delta_0$ à $k = k_F$ s'écrit sous la forme [26] :

$$\epsilon_k = \epsilon_F + \text{sgn}(k^2 - k_F^2) \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_F)^2 + \Delta_0^2} \quad (29)$$

$2 \Delta_0$ est l'amplitude du gap de Peierls qui s'exprime en fonction du couplage électron-phonon par la relation :

$$\Delta_0 = 4 \epsilon_F \exp - \frac{1}{\lambda} \quad (30)$$

et où
$$\lambda = \frac{g_q^2 g(\epsilon_F)}{\hbar \omega_q} \quad (31)$$

$g(\epsilon_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi dans l'état métallique.

Cette loi est représentée figure 1-8.

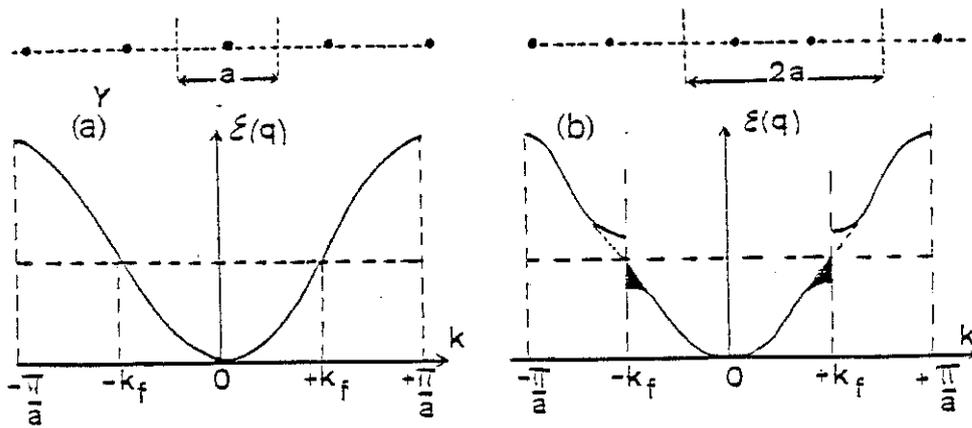


Figure 1-8 : Energie électronique d'un système 1D d'électrons libres - (a) - état non modulé
(b) - état modulé.

La transition de Peierls se traduit par une transition métal semi-conducteur dans les systèmes 1D. Dans les systèmes 2D ou 3D, le gap de Peierls ne se développe que sur une partie de la surface de Fermi, la zone de nesting, au voisinage de la direction du vecteur d'onde de l'ODC. Le gap est partiel, la surface de Fermi, réduite, demeure : les systèmes restent métalliques. Dans les composés quasi 1D, la surface de Fermi n'est pas exactement plane et le nesting n'est pas total : une faible surface de Fermi peut subsister ou réapparaître dans l'état modulé qui

conserve au composé un caractère métallique (NbSe_3). Dans TTF-TCNQ, les conceptions métalliques associées à chaque chaîne disparaissent successivement à chaque transition.

Dans tous les systèmes, la densité d'état des électrons de conduction est plus faible dans l'état modulé que dans l'état normal, de même que la concentration de ces électrons. Les électrons qui se condensent dans l'ODC (ou l'ODS) forment une nouvelle bande électronique, le condensat, qui se confond dans les systèmes 1 D avec la nouvelle bande de valence. Les électrons du condensat des électrons d, demeurent sensibles aux interactions à longue portée qui sont à l'origine de la transition. Ils gardent une forte corrélation entre eux et forment une "onde" de densité de charge ou de spin. Ils sont découplés des électrons qui demeurent éventuellement dans la bande de conduction.

2-2 - La structure cristalline à basse température

La périodicité de la modulation \vec{q} du réseau est définie par le "diamètre" de la surface de Fermi $2k_F$ dans la direction de l'onde. Elle est indépendante des périodes du réseau cristallin imposées par les dimensions de la maille cristalline. Néanmoins, se rencontre le cas où une relation simple lie \vec{q} à certains vecteurs du réseau réciproque \vec{G} : lorsqu'il existe un ensemble d'entiers n et $\{n_j\}$ de faible valeur tels que

$$n \vec{q} = \sum_j n_j \vec{G}_j \quad (32)$$

l'ODC est dite commensurable avec le réseau (ODCC). Lorsque cette relation n'est pas vérifiée, l'ODC est incommensurable (ODCI). L'apparition d'une périodicité à $2k_F$ modifie les réseaux direct et réciproque : Il s'ensuit que la première zone de Brouillon de l'état ODC est plus petite que celle de l'état

non perturbé. La figure 1-9 représente les deux zones de Brillouin 2D du composé bidimensionnel $2H-TaSe_2$, de structure hexagonale, dont le vecteur d'onde de l'ODC vaut, à basse température, $q = \frac{a^*}{3}$. Dans ce composé, se développent trois ODC équivalentes, à 120° les unes des autres, caractérisées par des vecteurs d'onde de même amplitude : $q_1 = q_2 = q_3$.

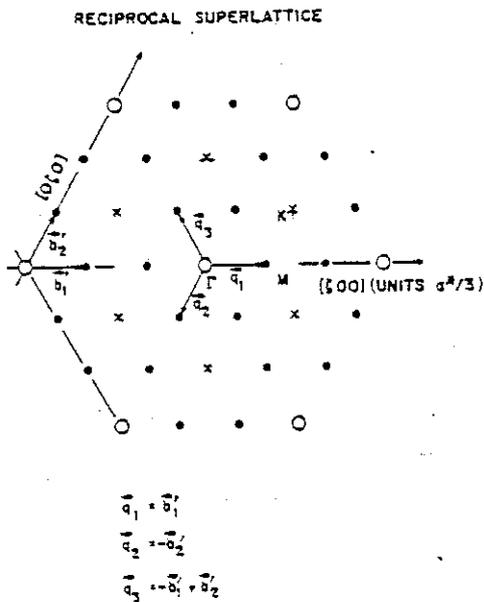


Figure 1-9 :

Réseau réciproque de l'état modulé du composé $2H-TaSe_2$.

Les cercles vides délimitent la première zone de Brillouin de la structure non modulée. Les trois vecteurs $\vec{q}_1, \vec{q}_2, \vec{q}_3$ de même amplitude $q = \frac{a^*}{3}$ définissent la zone de Brillouin de l'état modulé. Cette triple modulation fait apparaître 30 taches satellites - points et croix - supplémentaires.

2-3 - Anomalie de Kohn

Le déplacement périodique du réseau qui provoque une modulation de la charge électronique par l'intermédiaire du potentiel électrique V_q est une modulation statique. Celle-ci peut être décrite par la superposition de deux ondes planes, de vecteur d'onde $q = 2k_F$, parallèles et en opposition de phase.

La population de phonons de vecteurs $\pm k_F$ est macroscopique. Au travers du couplage électron-phonon, les électrons écrantent les effets de répulsion coulombienne inter-sites ; ils stabilisent l'état modulé du réseau, en diminuant l'énergie élastique. De ce fait, ils renormalisent, dans la direction de l'onde, la fréquence des phonons. La loi de dispersion des phonons est modifiée suivant l'expression :

$$\omega'_q{}^2 = \omega_q{}^2 \left(1 - \left(\frac{4 g_q^2}{\hbar \omega_q} \right) \chi_q \right) \quad (33)$$

L'anomalie de χ_q à $2 k_F$ provoque une anomalie de ω'_q à $2 k_F$ dont l'amplitude dépend de la dimension du système (cf. fig. I.10). C'est l'anomalie de Kohn qui se manifeste, dans un système 1D, par l'annulation de ω'_{2k_F} (à $T = 0K$) [27]. Autour de $2 k_F$, ω'_q décroît fortement : c'est l'amolissement des modes au voisinage de $2k_F$.

Comme $\omega'_{k_F} = 0$, une modulation sinusoïdale du réseau à la période $2 \pi / 2 k_F$ n'apporte aucune contribution à l'énergie libre du système. Grâce au gain d'énergie électronique (équ. 13) l'état modulé à $2 \pi / 2k_F$ est l'état stable du système. La modulation du réseau qui augmente la composante à $2 k_F$ du potentiel d'interaction électron-phonon $V(r)$ est donc une conséquence de l'existence d'une ODC, elle-même conséquence de l'existence d'un potentiel agissant sur les électrons de conduction de composante de Fourier V_{2k_F} non nulle : la présence d'une ODC est indissociable de celle d'une DPR et réciproquement.

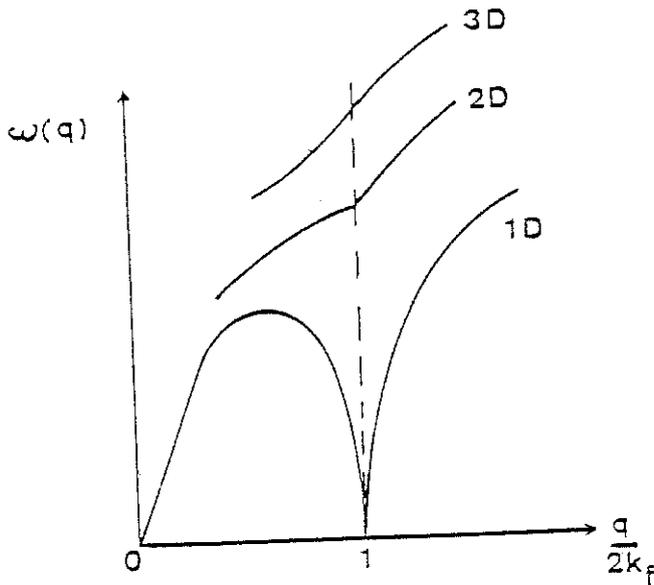


Figure 1-10 : Représentation schématique de l'anomalie de Kohn qui se produit à $2 k_f$. Elle résulte de la singularité de χ_q à cette valeur. [27]

2-4 - Les excitations de l'état ODC-DPR

L'onde de densité de charge est un condensat de charge dans une bande située sous le gap de Peierls. Cette onde peut être modulée en amplitude ou en phase. La partie hachurée de la figure 1-11 constitue les deux types de déformations possibles [28].

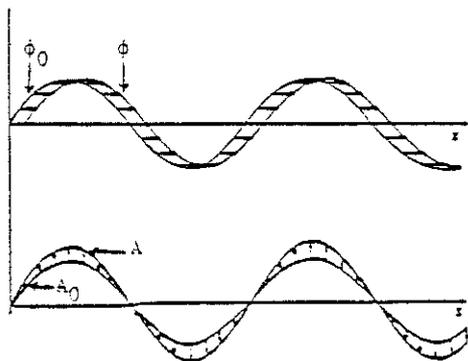


Figure 1-11: Excitations élémentaires de l'ODC : a) modulation de phase $\phi = \phi_0 + \delta\phi(t)$
 b) modulation d'amplitude $A = A_0 + \delta A(t)$.

Ces modulations correspondent à des excitations élémentaires de faible énergie, appelées amplitudons et phasons. P.A. Lee, T.M. Rice et P.W. Anderson ont calculé les fréquences de ces modes [29] :

$$\omega_A^2(q) = \lambda \omega_{2k_F}^2 + \frac{1}{3} \frac{m}{M} q^2 v_F^2 \quad (34) \text{ pour les amplitudons}$$

$$\omega_\phi^2(q) = \frac{m}{M} v_F^2 q^2 \quad (35) \text{ pour les phasons}$$

avec $M = m \left(1 + \frac{4 \Delta^2 \alpha}{\chi \omega_{2k_F}^2}\right)$, masse de Fröhlich associée au condensat.

Les phasons, qui décalent l'ODC longitudinalement par rapport au réseau induisant ainsi un dipole électrique, sont actifs en spectroscopie infrarouge, tandis que les amplitudons sont actifs en spectroscopie Raman.

Ces modes de faible énergie ($\omega < 200 \text{ cm}^{-1}$) ont été observés et analysés dans le bronze bleu de molybdène (voir chap.7).

D'autres excitations de faible énergie peuvent exister dans un état ODC-DPR, tels que les solitons [30] que l'on peut définir de la façon suivante :

L'ODC est définie par la modulation

$$\delta_\rho = \rho_0 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} + \sigma\phi + \psi)$$

où $\phi = 0$. L'énergie de l'onde est indépendante de ψ qui peut être choisie de façon arbitraire en liaison avec l'origine du réseau ($\vec{r} = 0$). L'ODC ne s'étend pas sur la totalité du cristal ; elle est morcelée en domaines d'extension finie. Dans chaque domaine, l'onde est cohérente, caractérisée par une phase ψ [5]. Deux domaines sont séparés par une paroi, associée à un saut de phase $\Delta\psi$. A cette variation rapide de phase correspond un surcroît d'énergie attribué aux solitons.

Le concept de solitons a été introduit dans diverses théories (voir § 2-9).

2-5 - La transition de Peierls

Nous avons décrit jusqu'ici l'état stable d'un système soumis à diverses interactions à $T = 0K$. L'anomalie de χ_q s'estompe avec la température, comme le montre la figure 2-12. La divergence de χ_q à $2k_F$ des systèmes 1D décroît [6]

$$\chi_{2F} \propto \ln \left(\frac{\epsilon_F}{k_B T} \right) \quad (36)$$

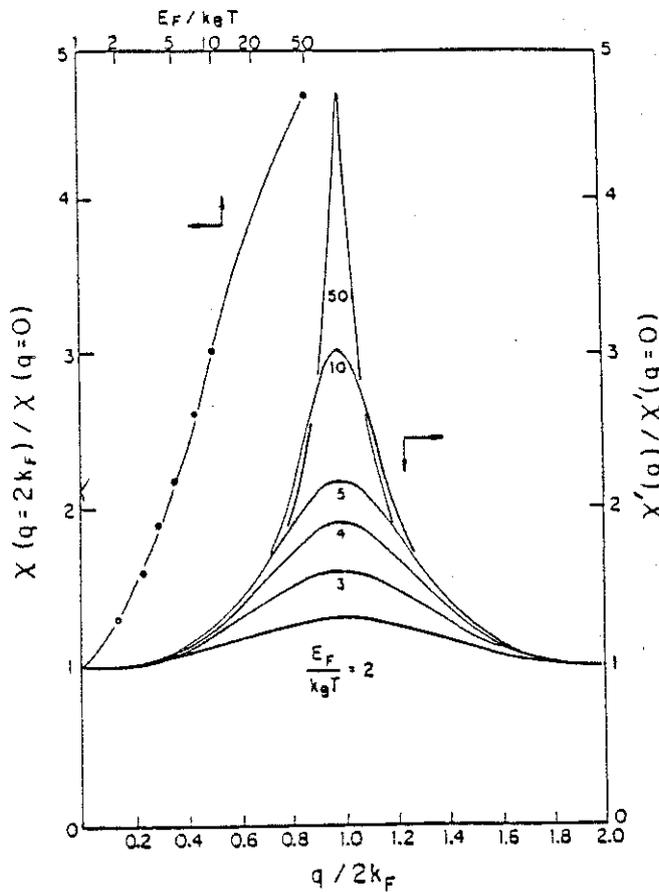


Figure 1-12 :

Variation, à différentes températures, de la susceptibilité électrique réduite (fonction de Linhard) d'un système 1D dans un modèle de liaison forte pour une bande à moitié pleine. La variable d'abscisse est le vecteur d'onde normalisé à $2k_F$. La partie gauche de la figure montre la variation logarithmique de $\chi(2k_F)$ en fonction de $E_F/k_B T$ [6].

Au-dessus d'une température T_p^{MF} - température de Peierls - le critère de stabilité de l'état modulé n'est plus vérifié : le système bascule dans son état normal. La température de Peierls se calcule dans une théorie de champ moyen :

$$T_p^{MF} = \frac{1}{k_B} 2,28 \epsilon_F \exp - \left(\frac{1}{\lambda}\right) \quad (37)$$

où λ est donné par l'équation 31.

Lorsque la température croît de $T = 0\text{ K}$ à T_p l'anomalie de Kohn disparaît (fig. 1-13) [31]. Il en est de même du gap de Peierls, qui suit une évolution thermique identique au gap d'un supraconducteur BCS, qui est souvent approximée par l'expression analytique de Gorter-Casimir

$$2 \Delta = 2 \Delta_0 (1 - (T/T_p^{MF})^2)^{1/2} \quad (38)$$

Le demi-gap de Peierls à $T = 0\text{ K}$ d'un composé 1-D est relié à la température de transition calculée dans une théorie de champ moyen par la relation

$$\Delta_0 = 1,76 T_p^{MF} \quad (39)$$

Cette théorie prévoit une évolution continue du gap de 0 à Δ_0 lorsque la température décroît de T_p^{MF} à 0 K. Δ est, comme dans la transition supraconductrice, le bon paramètre d'ordre. Il est cependant très délicat de le mesurer expérimentalement et donc de suivre son évolution thermique.

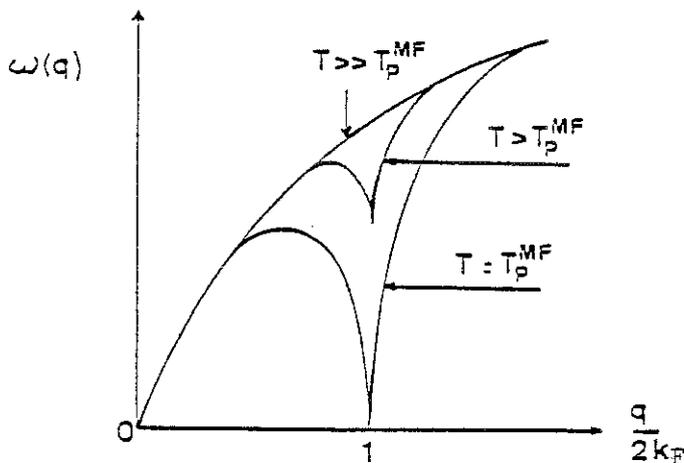


Figure 1-13 :

Variation de la fréquence du mode $q = 2 k_F$ en fonction de la température de transition calculée dans la théorie du champ moyen. D'après [31].

2-6 - Les paramètres de la transition

Les paramètres de la transition d'onde de densité de charge ou de spin - au sens thermodynamique du terme - sont des caractéristiques de l'état basse température nuls dans l'état haute température. Les amplitudes des modulations - de la densité de charge, de la densité de spin ou des déplacements atomiques - remplissent cette condition, de même que l'amplitude du gap de Peierls.

Ces différents paramètres suivent, dans une théorie de champ moyen, l'évolution thermique du gap BCS.

L'amplitude des modulations peut être mesurée par diffraction de particules: électrons, photons X ou neutrons, à l'exception de l'amplitude de la modulation de la densité de spin qui n'est mesurable que par diffraction de neutrons. Sur les diagrammes de diffraction apparaissent, à côté des taches de Bragg caractéristiques du réseau non perturbé, des taches satellites des taches de Bragg, d'intensité faible et proportionnelle au carré de l'amplitude de la modulation. Ces taches satellites, de l'espace réciproque, traduisent la présence d'une modulation périodique de l'espace direct. L'amplitude d'une tache satellite - la racine carrée de l'intensité - est donc un bon paramètre d'ordre des transitions, mesurable expérimentalement.

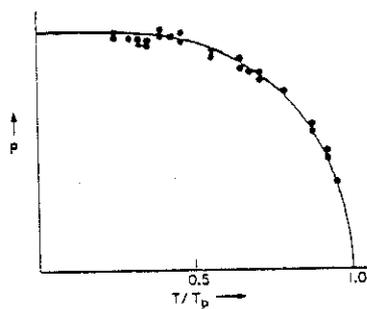


Figure 1-14 :

Evolution thermique de l'amplitude de l'ODS du chrome, mesurée par diffraction de neutrons [11 et référence incluse]

2-7 - Ordre de la transition [32, 33, 34, 35]

La linéarisation de l'hamiltonien décrivant l'état modulé ODS-DPR ou ODS et sa résolution dans une théorie de champ moyen ont montré la similitude formelle de la transition de Peierls et de la transition de supraconductivité. Ces deux transitions peuvent-être décrites par une fonctionnelle de Ginzburg Landau :

$$F(\Delta, T) = F(0, T) + a |\Delta|^2 + \frac{1}{2} b |\Delta|^4$$

où Δ , paramètre de la transition, est le demi gap, Ce sont des transitions du deuxième ordre.

Dans une théorie de champ moyen, les paramètres ont pour expression

$$a \propto -g(\epsilon_F) (T_p^{MF} - T) / T_p^{MF} \quad ; \quad b \propto 0,106 g(\epsilon_F) / (k_B T_p^{MF})^2$$

Il s'ensuit que la transition qui a lieu à T_p^{MF}

$$T_p^{MF} = \frac{1}{k_B} 2,28 \epsilon_F \exp - \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{k_B} 0,57 \Delta_0 \quad (40)$$

provoque une variation de chaleur spécifique :

$$\Delta C = 9,4 g(\epsilon_F) k_B^2 T_p^{MF} \quad (41)$$

La fonctionnelle de Ginzburg-Landau décrit l'énergie libre d'un état ODC incommensurable. Pour décrire un état commensurable, Mc Millan modifie le coefficient du terme carré en lui adjoignant un terme positif proportionnel au carré de l'écart à la commensuration qui traduit l'énergie élastique supplémentaire à fournir pour atteindre l'état commensurable ; il ajoute un terme cubique qui rend compte de l'anharmonicité de l'interaction électron phonon. La température de transition vers l'état ODC commensurable s'en trouve diminué [33].

Pour décrire d'autres systèmes plus complexes - par exemple les dichalcogénures de métaux de transitions qui possèdent 3 ODC concomitantes, Mc Millan introduit dans la fonctionnelle un terme anharmonique négatif $-d \Delta^3$. Il en résulte une augmentation de la température de transition :

$$T'_p = T_p^{MF} + \frac{1}{3} \frac{d^2}{b} \left(1 / \frac{\partial a}{\partial T}\right) \quad (42)$$

La phase ODC triplement modulée est stable jusqu'à une température plus élevée que la température de Peierls associée à une onde unique. Il s'ensuit que, dans cette théorie de champ moyen, l'état triplement modulé est plus stable qu'un état simplement modulé puisque T_p est proportionnel à Δ_0 : le gain d'énergie électronique produit par l'ouverture du gap est plus important lorsqu'il existe trois ondes. La fonctionnelle proposée par Mc Millan pour décrire les dichalcogénures de métaux de transition et leurs transitions rend bien compte des résultats expérimentaux.

2-8 - Les fluctuations et couplages transverses

La théorie de champ moyen décrit les systèmes et les transitions d'ODC ou d'ODS avec une certaine approximation puisque sont négligés tous les effets de corrélation.

Ces effets sont particulièrement importants dans les systèmes à basse dimensionnalité : ils engendrent des interactions à longue portée qui se traduisent par des fluctuations microscopiques de certains paramètres. Ces corrélations sont caractérisées par une longueur de corrélation $\xi(T)$

$$\langle \Delta(r) \Delta(r') \rangle = \Delta_0^2 \exp - \frac{(r-r')}{\xi(T)} \quad (43)$$

Négliger les effets de corrélation revient à supposer ξ infini.

Dans les systèmes 1D constitués généralement de faisceaux de chaînes le long desquelles les électrons peuvent se déplacer, la longueur de corrélation caractérise les interactions parallèlement aux chaînes - Mais il existe aussi des interactions perpendiculairement aux chaînes, que l'on introduit à l'aide de paramètres de couplages interchaînes : il convient donc, pour décrire plus précisément un système présentant une transition de Peierls, de compléter simultanément l'énergie libre $F(\Delta, T)$ par deux termes pour obtenir :

$$F(\Delta, T) = a(T) \Delta^2 + \frac{1}{2} b(T) \Delta^4 + c(T) |\vec{\nabla} \Delta|^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} d_{ij} \Delta_i \Delta_j \quad (44)$$

On rend compte des variations spatiales du paramètre d'ordre par le 3^e terme et des effets de couplages interchaînes (1D) ou interplans (2D) par le 4^e.

Lee, Rice et Anderson ont analysé le problème spécifique de la transition de Peierls dans le cadre d'un système 1D à ODC incommensurable [34]. En utilisant pour paramètre l'amplitude de modulation du réseau $\psi_q = 2g_q \langle b_q \rangle$, l'énergie du système possédant un gap au voisinage de k_F s'écrit

$$F |\psi_q| = a(T) |\psi_q|^2 + b(T) |\psi_q|^4 + c(T) (q - 2k_F)^2 |\psi_q|^2$$

en négligeant, dans un premier temps, le couplage interchaîne - les coefficients ont les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} a(T) &= g (\epsilon_F)(T - T_p)/T_p \\ b(T) &= g (\epsilon_F) (A + (B - A) \frac{T}{T_p}) \\ c(T) &= g (\epsilon_F) \xi_0^2 (T) \end{aligned} \quad (45)$$

$$\xi_0^2 (T) = \frac{7 \zeta(3) k^2 v_F^2}{16 \pi^2 k_B^2 T^2} \quad (46)$$

ξ_0 est la largeur de corrélation dans une théorie de champ moyen - encore appelée longueur de cohérence - les coefficients b et c évoluent avec la température afin de décrire le système pour toute température $T < T_p$.

Les fluctuations imposées au système classique sont celles du vecteur d'onde q autour de la valeur $2 k_F$. Le traitement des corrélations de ψ introduites pour décrire ces fluctuations conduit à définir la longueur de corrélation du système avec fluctuations $\xi(T)$ dont l'évolution thermique est portée sur la fig. 1-15. Pour une température $T^{3D} \approx \frac{1}{4} T_p^{MF}$, $\xi(T)$ diverge exponentiellement : en dessous de cette température, les corrélations font place à des interactions longue portée et les fluctuations disparaissent. Comme ξ^{-1} tend vers zéro, les interactions interchaînes ou interplans doivent être introduites : interactions à courte portée, elles stabilisent l'état à $T < T^{3D}$. En dessous de cette température, le système est considéré comme tridimensionnel, puisque l'on tient compte des couplages transverses. Entre T_p^{MF} et T^{3D} le système est caractérisé par des fluctuations importantes qui se traduisent par l'existence d'une ODC fluctuante associée à un pseudo-gap. Ce n'est qu'en dessous de T^{3D} que le système se stabilise dans un état ODC statique associé à un gap réel, le gap de Peierls.

Dans le régime intermédiaire, la susceptibilité des électrons de conduction - susceptibilité de Pauli - décroît, traduisant ainsi le dépeuplement de la bande de conduction et s'annule à $T = T^{3D}$: Le système devient semiconducteur à T^{3D} (fig. 1-15).

La température T^{3D} dépend, en fait, des couplages interchaînes d_{ij} . Pour un seul type de couplage d , Rice et Strassler[35] montrent que T^{3D} est reliée à T_p^{MF} au moyen du rapport d/λ où λ est le coefficient de couplage électron-phonon (éq. 31).

$$T^{3D} = 0,28 \left(\frac{d}{\lambda}\right)^{1/4} T_p \quad (47)$$

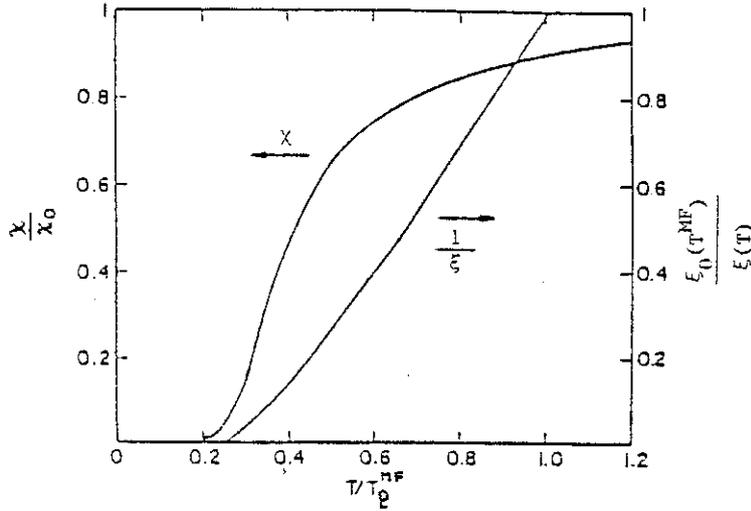


Figure 1-15 : Variation thermique de l'inverse de la longueur de corrélation normalisée et de la susceptibilité magnétique des électrons de conduction en-dessous de T_p^{MF} . Ces effets résultent des fluctuations qui disparaissent à T^{3D} pour laisser place à un ordre tridimensionnel. D'après [34].

Le pseudo gap - qui traduit la diminution de la densité d'état $g(\epsilon)$ au voisinage du niveau de Fermi - varie, à une température et une longueur de corrélation données, en fonction de l'intensité du couplage λ : le gap est d'autant plus grand que le couplage est important. fig. 1-16.

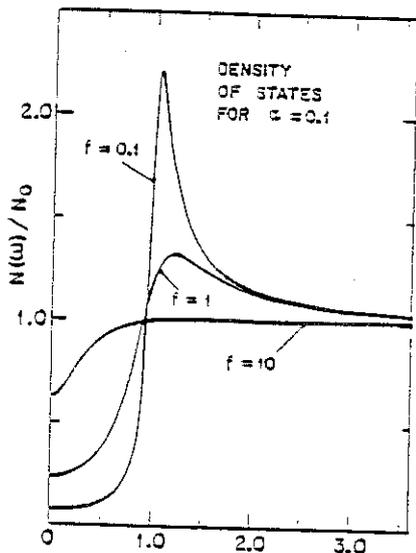


Figure 1-16 :

Densité d'état $N(\omega)$ au voisinage du niveau de Fermi ($\epsilon_F = 0$) pour différentes valeurs normalisées du paramètre f du couplage interchaîne et une longueur de cohérence inverse normalisée. $\alpha = 0.1$.

$\alpha = \frac{V_F}{\omega_0} \xi^{-1}$; $f \approx 1.2 \left(\frac{d}{\lambda}\right)^{3/4}$. D'après [35].

Comment mettre en évidence expérimentalement les deux températures de transitions introduites par les théories ? La température T_p^{MF} est la température en-dessous de laquelle la contribution des électrons libres à la susceptibilité magnétique totale commence à décroître. Une anomalie de la susceptibilité magnétique permet donc, en principe, de mesurer T_p^{MF} .

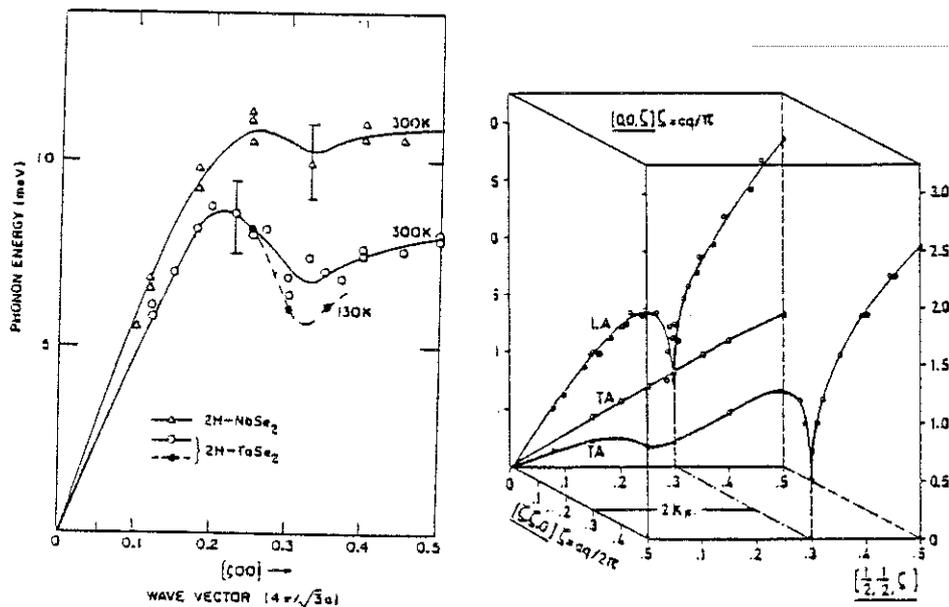
La disparition des fluctuations définit la transition à T^{3D} . Les fluctuations provoquent, lorsque l'on analyse le composé par diffusion de neutrons, rayons X ou électrons, l'apparition dans certains plans de l'espace réciproque de traînées diffuses situées en dehors des diffusions de Bragg. Ces diffusions diffuses traduisent la présence de corrélation 1D sans ordre tridimensionnel. Elles se condensent sous l'effet de la température dans les taches satellites caractéristiques de l'état modulé ODC ou ODS. La température expérimentale de condensation correspond à T^{3D} .

Dans de nombreux matériaux - les bronzes bleus ou violets de molybdène par exemple - les deux températures expérimentales sont égales à la précision des mesures près. Il paraît le plus souvent bien difficile de définir deux températures de transition dans un rapport quatre, et l'on confond, quand les résultats expérimentaux le permettent, les deux températures T_p^{MF} et T^{3D} dans une même température expérimentale T_p .

Plusieurs résultats expérimentaux trouvent leur interprétation dans l'existence de fluctuations prétransitionnelles : les traînées diffuses et l'amolissement des phonons à 2 k μ . Cet amolissement s'amplifie lorsque la température tend vers T_p^{MF} par valeurs supérieures comme le montre la figure 1-13, dans une théorie de champ moyen. Mais comme il se manifeste dans la gamme de température où les fluctuations sont maximales et qu'il est intimement lié à la modulation du réseau, on ne peut analyser ce phénomène sans le

relier aux fluctuations.

L'amollissement du phonon apparaît comme un effet précurseur de la transition d'autant plus qu'expérimentalement on ne peut le mesurer par diffusion de neutrons qu'au-dessus de T_p . En effet, en-dessous de T_p , la mesure par diffusion inélastique de neutrons de l'énergie du phonon de moment $2k_F$ s'avère impossible car se superpose à la diffusion inélastique de faible intensité une forte diffusion élastique provenant de la nouvelle périodicité à $2k_F$ (Fig. 1-17).



Composés : 2H-NbSe₂, 2H-TaSe₂

Composé 1D : KCP

Figure 1-17 : Anomalie de Kohn - l'amollissement du phonon à $2k_F$ - dans un 2D et un 1D. Elle est observée au-dessus de la transition de Peierls, grâce aux effets précurseurs.

2-9 - La transition incommensurable-commensurable (transition de "lock-in" ou de blocage).

De nombreux composés présentent une transition de Peierls conduisant vers un état d'onde de densité de charge incommensurable. Sous l'effet

d'un abaissement de la température, certains d'entre eux changent d'état pour présenter à plus basse température un état ODC commensurable ou quasi commensurable : par exemple dans le dichalcogénure 2 H - TaSe₂, le vecteur d'onde d'une ODC se bloque à la valeur $q = \frac{1}{3} a^*$ à $T_d \approx 95$ K ; dans le bronze bleu de molybdène k₀₃MoO₃, la composante incommensurable q_B du vecteur d'onde se bloque à la valeur [36].

$$1 - q_b \approx \frac{3}{4} b^* \text{ à } T_d = 100 \text{ K}$$

Cette transition se manifeste par le déplacement des satellites par rapport aux taches de Bragg sur les diagrammes de diffractions et parfois par une discontinuité de l'intensité du satellite. [37].

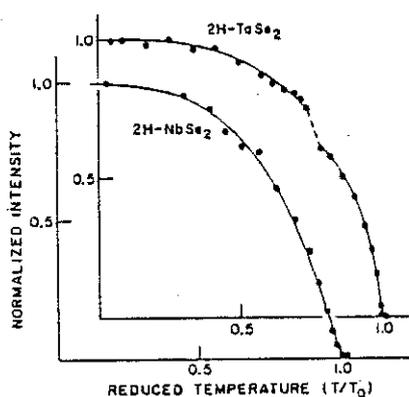


Figure 1-18 :

Variation thermique de l'intensité normalisée des taches de surstructure de 2 H - NbSe₂ et 2 H - TaSe₂. La discontinuité observée pour 2 H - TaSe₂ est due à la transition de blocage. [38].

La transition incommensurable-commensurable se traduit par le blocage du vecteur d'onde à la valeur commensurable la plus proche. Cette transition est, selon une théorie de champ moyen, développée par Mc Millan dans le cadre des composés lamellaires 2 H - TaSe₂ ou 2 T - TaSe₂, du premier ordre [33]. Mais une seconde analyse de la transition, en relation avec les discommensurations, conduit à attribuer à cette transition l'ordre deux [38].

L'état triplement ODCI de ces composés lamellaires est décrit par la fonctionnelle

$$F_{3I} = \frac{3}{2} a_0 \phi^2 - \frac{3}{2} b \phi^3 + \frac{3}{8} c \phi^4 \quad (48)$$

où ϕ est l'amplitude commune des trois ondes. L'énergie libre F_{3C} de l'état triplement ODCC des polytypes 2 H diffère de F_{3I} par la quantité

$$F_{3C} - F_{3I} \approx 3 e_0 q^2 \left(q - \frac{1}{3} a^* \right)^2 \phi_{OI}^2 - \frac{3}{4} b_1 \phi_{OI}^3 \quad (49)$$

ϕ_{OI} est la valeur de ϕ minimisant F_{3I} . Le premier terme de l'éq. 49 est proportionnel au carré du paramètre δ qui mesure l'écart à la commensurabilité ($q = (1 - \delta) \frac{1}{3} a^*$). La transition de lock-in se produit à une température T_{CI} plus faible que la température de transition normale - ODCI, T_{IN}

$$T_{CI} = T_{IN} - \frac{c}{a'} \left(\frac{4 e_0 q^2 \left(q - \frac{1}{3} a^* \right)^2}{b_1} \right)^2 \quad (50)$$

l'énergie de transition vaut

$$\Delta S_{CI} = \frac{3 a' e_0 q^2 \left(q - \frac{1}{3} a^* \right)^2}{c} \quad (51)$$

et le paramètre dans l'état ODCC diffère de ϕ_{OI} de la quantité

$$\phi_{OC} = \phi_{OI} + \frac{e_0 q^2 \left(q - \frac{1}{3} a^* \right)^2}{c \phi_0} \quad (52)$$

Le cas des polytypes 2 T est plus complexe du fait que le blocage des trois ODCI à des valeurs commensurables est accompagné d'une rotation de $13^\circ 54'$ des vecteurs d'onde des trois ondes. Les calculs montrent que, de la même façon, la température de blocage est inférieure à la température de transition état normal - état ODCI, et que la transition de blocage est exo-énergétique. Dans les deux cas, la transition de blocage induit une augmentation du gap de Peierls.

Si une théorie de champ moyen permet une modélisation des transitions entre les états successifs - normal, ODCI, ODCC - il n'existe pas cependant d'adéquation parfaite entre la théorie et l'expérience.

La deuxième analyse proposée par Mc Millan fait appel aux discommensurations. La transition de blocage est provoquée par la disparition des discommensurations qui existent dans l'état ODCI et qui ont disparu dans l'état ODCC. Cette analyse montre que la transition commensurable-incommensurable est du second ordre, ce qui est en meilleur accord avec les résultats expérimentaux de diffusion de neutrons ou de mesures du module de Young.

Une discommensuration est une zone étroite dans laquelle la phase de l'onde varie brusquement. Elle sépare deux domaines identiques aux domaines introduits par Overhauser, dans lesquels la phase est constante. Dans ces domaines, l'onde reste en phase ou en antiphase avec le réseau; elle possède donc dans ces domaines une périodicité commensurable avec le réseau. L'écart à la commensurabilité est provoqué par les sauts de phase au niveau des discommensurations. La disparition, lors d'une transition, des zones de discommensuration, impose que l'onde soit en tout point du cristal en phase avec le réseau: l'onde est alors commensurable.

Une analyse semblable a été élaborée par P. Bak pour des systèmes 1D ou 2D [39]. La zone de discommensuration est peuplée de solitons qui disparaissent à la transition de blocage. Ces solitons correspondent aux excitations énergétiques nécessaires au saut de la phase dans les zones de discommensuration.

3 - PIEGEAGE DE L'ODC - CONDUCTION PAR ODC

La longueur de cohérence d'une ODC est limitée par des défauts de trois types :

- Les défauts ponctuels : impuretés chimiques, lacunes, non stœchiométrie, ...
- Les défauts linéaires ou planaires : défauts structuraux, ...
- Les discommensurations ou sauts de phase qui délimitent les domaines où l'onde demeure en phase avec le réseau parfait.

Généralement, les discommensurations s'établissent au voisinage des défauts cristallins ou des impuretés. Les diffusions sur ces défauts morcellent l'onde en domaines où les morceaux d'onde demeurent cohérents.

Les périodes d'une ODC et du réseau sousjacent sont dans un rapport rationnel : il en résulte une interaction cohérente due à la coïncidence de certains noeuds de l'onde et du réseau et un piégeage fort de l'ODC par le réseau. L'existence de discommensurations n'est possible que si l'interaction onde-réseau est faible : l'existence d'une ODCI suppose donc une interaction faible, ce qui rend possible, par l'application d'un champ électrique extérieur suffisant, le dépiégeage de l'ODCI et sa mise en mouvement.

Ce dépiégeage n'est possible, conceptuellement, qu'en présence d'une interaction faible, donc uniquement pour une ODCI. La mise en mouvement de l'ODC provoque l'apparition d'un courant électrique : lorsque le champ électrique imposé à un conducteur siège d'une ODCI par une tension extérieure, devient supérieur à un champ seuil, l'ODC dépiégée apporte brusquement sa contribution à la conduction électrique. L'ODC en mouvement fournit un courant supplémentaire qui dépend du champ électrique appliqué par l'intermédiaire de la vitesse de déplacement de l'onde. La caractéristique courant-tension d'un conducteur à ODC présente donc une anomalie au champ seuil E_T . De plus, si $E < E_T$ la loi d'Ohm est vérifiée, tandis que si $E > E_T$, la conduction supplémentaire invalide cette loi : à champ fort, la caractéristique n'est plus linéaire.

L'existence d'un piégeage de l'onde a une conséquence plus fondamentale que l'apparition d'un champ seuil : c'est l'impossibilité d'observer la supraconductivité de Frölich, puisque, scindée en domaines piégés, l'onde ne peut se déplacer en bloc dans le réseau.

La conduction par ODC a été à l'origine de nombreux travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, sur les conducteurs 1D. De nouveaux phénomènes physiques sont apparus au cours de ces études : bruit large bande, bruit bande étroite, phénomènes de métastabilité. Les travaux expérimentaux sur les quasi 1-D - NbSe_3 , TaS_3 , $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$; $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ - et les théories du transport par ODC cherchent à analyser et à expliquer l'origine de ces phénomènes. Une dizaine de modèles théoriques qui rendent compte plus ou moins complètement des phénomènes expérimentaux observés ont été développés à un rythme soutenu ces six dernières années ; on les doit à Bardeen (1980), à Monceau et Renard (1982) et simultanément à Grüner (1981), à Sneddon (1982), à Fisher (1983), à Barnes et Zavadowski (1983), à Ong (1984) et à Aubry (1985) [40 à 47]. Les derniers modèles s'orientent vers l'analyse du rôle joué par les défauts et les discommensurations.

Dans les composés 2D il n'a encore jamais été observé de "phénomènes non linéaires". Les seuls composés 2D à ODC connus jusqu'ici ne sont pas des systèmes favorables à la mise en évidence du dépiégeage de l'onde : les bronzes violets de molybdène, de potassium et de sodium, comme les dichalcogénures de métaux de transition possèdent trois ODC équivalents, de même vecteur d'onde, planaires et à 120° les unes des autres. La somme des trois vecteurs d'onde est nulle et le dépiégeage d'une des trois ondes par l'application d'un champ électrique parallèlement à l'un des trois vecteurs imposerait de briser la symétrie.

4 - CONCLUSION

En dehors de ses implications dans la physique des phénomènes non linéaires ou des phénomènes métastables qui résultent de la possibilité de dépiéger l'ODC des systèmes 1D, l'instabilité d'ODC ou d'ODS doit être analysée comme une transition modifiant à la fois la structure cristalline et la structure de bande des composés. L'instabilité d'ODC ou d'ODS est une transition vers un état à structure modulée dont les électrons de conduction constituent le moteur. L'amplitude de modulation du réseau reste, pour ce type de transition, faible en comparaison de celles observées dans les isolants et il peut être délicat de mettre en évidence ces transitions par diffraction de particules.

Une fois son origine comprise, la transition de Peierls doit être analysée par les conséquences qu'elle implique : zones de Brillouin modifiées, surface de Fermi déformée et réduite. Il n'est pas possible de définir à priori les caractéristiques de l'état modulé : alors que la transition de Peierls devrait se traduire dans les composés 1D (comme TaS₃ ou K_{0,3}MoO₃) par une transition métal-semiconducteur, NbSe₃ demeure métallique à basse température.

Les modèles et théories concernant les composés 2D ont été développés en étroite relation avec les études expérimentales sur les dichalcogénures de métaux de transition. Ils sont d'une grande utilité pour analyser toute transition ODC dans des composés lamellaires, mais certains développements peuvent s'avérer spécifiques des dichalcogénures : l'utilisation des modèles s'en trouve limitée.

Dans les composés quasi-2D, la transition de Peierls, selon toute vraisemblance transition du deuxième ordre, est une transition métal-métal.

L'état basse température est un état métallique et un état modulé : c'est dire que les propriétés physiques traduisent l'une ou l'autre (ou les deux ensemble) de ces caractéristiques. Certaines propriétés de "l'état métallique" peuvent éventuellement masquer des propriétés de "l'état modulé".

Les propriétés de "l'état métallique" reflètent les propriétés des électrons de conduction, tandis que celles de "l'état modulé" traduisent l'existence d'un condensat modulé spatialement, l'ODC, et associé à une modulation périodique du réseau et à l'existence d'un gap de Peierls. Les deux groupes de propriétés ne sont pas indépendants : sous l'action de paramètres expérimentaux - température, champ magnétique - le gap de Peierls peut évoluer, modifiant surface de Fermi et conséquemment, les caractéristiques des électrons de conduction. Ceux-ci peuvent jouer le rôle de réservoir alimentant l'ODC. Aussi, les propriétés caractéristiques de "l'état métallique" qui découlent généralement des propriétés des électrons de conduction peuvent-elles traduire certaines propriétés caractéristiques de l'ODC-DPR et du gap de Peierls.

REFERENCES

- [1] - J.D. Axe Proceedings of the IAEA Conference Vienne (1976) IAEA-SM 219/130, 101-121.
- [2] - E. Peierls, Quantum theory of Solid (1955), Oxford.
- [3] - A.W. Overhauser, Phys. Rev., 167, (1968) 691.
- [4] - A.W. Overhauser and A.M. De Graaf, Phys. Rev., 168 (1968) 763
- [5] - A.W. Overhauser, Phys. Rev. B27, (1978) 343.
- [6] - A.J. Heeger, Highly Conducting One-Dimensional Solids (1979) 69, Plenum Press, Ed. J.T. Devrees.
- [7] - R.M. Friend and D. Jérôme, J. Phys. C: Solid State Phys. 12, (1979) 1441.
- [8] - D. Jérôme and H.J. Schulz, Adv. Phys., 31, (1982) 299.
- [9] - J.M. Ziman, Principles of the theory of solids, chap. 5 (1965) Cambridge Press.
- [10] - S.K. Chan and V. Heine, J. Phys. F : Metal Phys. 3 (1973) 795.
- [11] - A.W. Overhauser, Phys. Rev., 128 (1962) 1437-52.
- [12] - H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. A223 (1954) 269.
- [13] - M.H. Van Maaren and G.M. Schaeffer, Phys. Lett. 20 (1966) 131.
- [14] - F.R. Gamble, F.J. DiSalvo, R.A. Klemm, T.H. Geballe, Science 168 (1970) 568.
- [15] - P. Monceau, Electronic Properties of Inorganic Quasi - One Dimensional Materials II (1985) 139-268 Ed. D. Reidel, voir plus précisément p 178.
- [16] - Proceedings of the Int. Conf. on Organic Conductors and Semiconductors, Lect. Notes in Phys. 65 (1977) Springer.
- [17] - Proceedings of the Inter. Conf. on Low Dimensional Conductors, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 79 (1982) Part B.
- [18] - T. Takahashi, D. Jérôme, K. Bechgaard, J. Physique Lett. 43 (1984) L-565.
- [19] - G.A. Toombs, Phys. Reports 40 (1978) 181.
- [20] - J. Solyom, Adv. Phys. 28 (1979) 201.
- [21] - C.A. Balseiro and L.M. Falicov, Phys. Rev. B 20 (1979) 4457.
- [22] - L.P. Gor'kov and A.G. Lebed', J. Physique Lett. 45 (1984) L 433.
- [23] - C.A. Balseiro, P. Schlottmann, F. Yndurain, Phys. Rev. B 21 (1980) 5267.
- [24] - G.T. Rado and H. Suhl, Magnetism Academic Press, (1966) Tome IV, 327.
- [25] - Kell Mortensen, Y. Tomkiewicz, T.D. Schultz, and E.M. Engler, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1234.
- [26] - M.J. Rice and S. Strässler, Solid State Commun. 13 (1973) 125-8.
- [27] - W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 296.
- [28] - A.W. Overhauser, Phys. Rev. B 3 (1971) 3173.
- [29] - P.A. Lee, T.M. Rice, P.W. Anderson, Solid State Commun. 14 (1974) 703-9.
- [30] - G. Travaglini and P. Wachter, Phys. Rev. B 30 (1984) 1971.

- [31] - T.D. Schultz, Electron-Phonon Interaction and Phase Transitions Plenum Press 1980, 1 Ed. T. Riste.
- [32] - D. Allender, J.W. Bray and J. Bardeen, Phys. Rev. B9 (1974) 119.
- [33] - W.L. Mc Millan, Phys. Rev. B12 (1975) 1187 et 16 (1977) 643
- [34] - P.A. Lee, T.M. Rice, P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 462.
- [35] - M.J. Rice and S. Strässler, Solid State Commun. 13 (1973) 1389-92.
- [36] - J.P. Pouget, J. Physique Lett. 44 (1983) L113.
- [37] - D.E. Moncton, J.D. Axe and F.J. Disalvo, Phys. Rev. Lett. 34 (1975) 734-7
- [38] - W.L. Mc Millan, Phys. Rev. B14 (1976) 1496.
- [39] - P. Bak, Rep. Prog. Phys. 45 (1982) 587.
- [40] - J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1978.
- [41] - G. Grüner, A. Zawadowski, A. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 511.
- [42] - P. Monceau, J. Richard et M. Renard, Phys. Rev. B 25 (1982) 931 et 948.
- [43] - L. Sneddon, M.C. Cross et D.S. Fisher, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 292.
- [44] - D.S. Fisher, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1180.
- [45] - S.E. Barnes et A. Zawadowski, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1003.
- [46] - N.P. Ong, G. Verma, K. Maki, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 663.
- [47] - S. Aubry, Proc. of the EPS Conference Berlin (1985).
- [48] - R.V. Coleman, G. Eiserman, M.P. Everson, A. Johnson and L.M. Falicov, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 863-6.
- [49] - J.M. Luttinger, J. Math. Phys. 4 (1963) 1154.

CHAPITRE II

RAPPELS DE QUELQUES PROPRIETES DE TRANSPORT DES METAUX

RAPPELS DE QUELQUES PROPRIETES DE TRANSPORT
DES METAUX

L'étude physique des composés métalliques est un vaste sujet qui occupe une place importante dans tous les traités de physique du solide. Comme notre travail de thèse a consisté à étudier sur les oxydes métalliques de molybdène Mo_4O_{11} différentes propriétés de transport, il nous est apparu utile de rappeler en détail les théories ou les modèles typiques qui servent à l'analyse de ces propriétés.

Ne pouvant exposer dans ce chapitre un rappel de toutes les propriétés étudiées expérimentalement, nous avons limité notre présentation :

- aux propriétés galvanomagnétiques classiques,
- aux propriétés galvanomagnétiques et magnétiques quantiques,
- à une propriété thermoélectrique,

dont l'exposé forme les trois parties de ce chapitre. Des rappels moins détaillés concernant la chaleur spécifique, la susceptibilité magnétique et la réflectivité optique en lumière infra-rouge apparaîtront dans les chapitres suivants.

1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES COMPOSES METALLIQUES [1-2-3]

La conductivité électrique d'un composé définit son aptitude à conduire l'électricité : elle découle de la possibilité des porteurs chargés du composé de se mouvoir sous l'action d'un champ électrique extérieur. Pour un composé métallique, la conduction électrique est assurée par les électrons de la bande de conduction. Les propriétés de transport du composé proviennent, en premier lieu, des propriétés de ces électrons.

La conductivité électrique est un tenseur de rang deux reliant la densité de courant \vec{J} au champ électrique \vec{E}

$$\vec{J} = \overline{\sigma} \vec{E} \quad (1)$$

La résistivité $\overline{\rho}$ est le tenseur inverse de la conductivité : en présence d'une anisotropie, chaque composante de la résistivité s'exprime en fonction de toutes les composantes de la conductivité.

L'application d'un champ magnétique extérieur modifie les composantes du tenseur de conductivité, généralement de façon anisotrope. Ces modifications dépendent des orientations relatives des vecteurs \vec{J} , \vec{E} et \vec{B} . Pour trois configurations représentées figure 2-1, on définit traditionnellement les grandeurs galvanométriques suivantes :

- La magnétorésistivité longitudinale, égale à la résistivité dans la configuration $\vec{B} // \vec{E} // \vec{J}$.

- La magnétorésistivité transverse, égale à la résistivité dans la configuration $\vec{J} // \vec{E}$, $\vec{B} \perp \vec{E}$.

- La résistivité de Hall, égale à la résistivité dans la configuration $\vec{J} \perp \vec{E}$, $\vec{B} \perp \vec{E}$ et $\vec{J} \perp \vec{B}$.

Pour une configuration quelconque, la résistivité mesurée sous champ magnétique est généralement la superposition de plusieurs magnéto-

résistivités et résistivités de Hall.

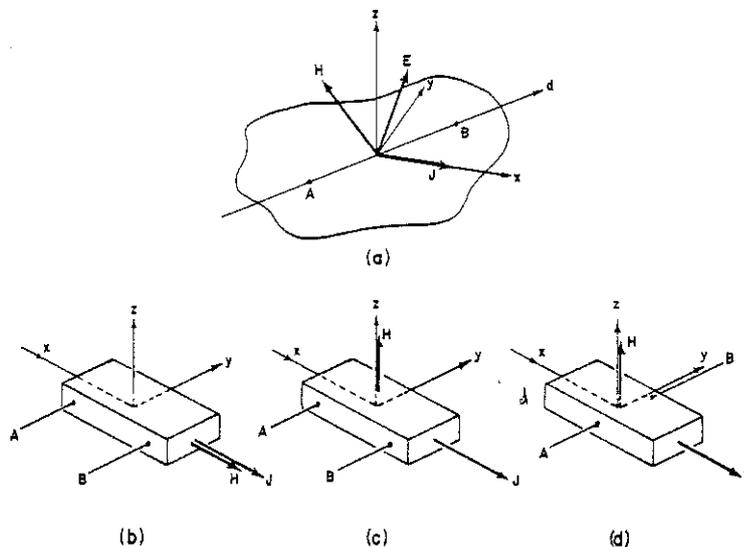


Figure 2-1 : Géométries de mesures d'effets galvanomagnétiques : (a) cas général (b) magnétorésistivité longitudinale (c) magnétorésistivité transverse (d) résistivité de Hall.

Dans certains modèles que nous exposons dans les deux premières parties, il est possible de calculer de façon exacte la dépendance en champ magnétique de chaque composante du tenseur de résistivité. Mais dans un métal complexe, il est généralement délicat de connaître l'expression exacte de $\bar{\rho}(B)$ ou de $\bar{\sigma}(B)$. Des lois générales peuvent néanmoins être explicitées, que nous rappelons dans la quatrième partie. Elles dépendent de la nature des orbites décrites par les électrons sous l'influence du champ magnétique et traduisent le rôle déterminant joué par la forme de la surface de Fermi dans les propriétés galvanomagnétiques. La troisième partie est consacrée à la conductivité électrique dans un métal - en l'absence de champ magnétique.

En présence d'un champ faible, les composantes des tenseurs conductivité ou résistivité peuvent être développées en série de puissance de B, quand leurs expressions ne peuvent pas être explicitées, et en puissance de B^{-1} en champ fort. Les deux domaines de champ sont définis par comparaison de μB avec 1, μ étant la mobilité des porteurs.

La description retenue pour l'étude des effets galvanomagnétiques classiques dans les métaux est la description semi-classique, qui repose sur l'utilisation, dans l'équation fondamentale de la dynamique $\vec{F} = q (\vec{E} + \vec{V} \wedge \vec{B})$, de la vitesse et de la masse définies à la surface de Fermi, concept quantique, par

$$\vec{V} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon \text{ et } m^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k^2} \quad (1)$$

Les porteurs sont en équilibre thermodynamique, décrit par une distribution de Fermi-Dirac uniforme dans l'espace.

Nous analysons maintenant les propriétés galvanomagnétiques de quelques modèles.

1-1 - Gaz de fermions libres

1-1-1 - Conductivité d'un gaz isotrope sous champ magnétique.

Dans un gaz homogène et isotrope de fermions, de concentration électronique n , la conductivité se réduit à un scalaire

$$\sigma_0 = \frac{n e^2 \tau}{m} \quad (2)$$

e , m et τ étant respectivement la charge, la masse et la durée de vie des fermions. La durée de vie coïncide avec le temps moyen séparant deux diffusions, que subit un même fermion. C'est en effet les diffusions successives

qui limitent la conductivité à une valeur finie.

La mobilité est définie par :

$$\mu_0 = \frac{e\tau}{m}$$

En présence d'un champ magnétique, dirigé suivant Oz, le tenseur de conductivité prend la forme

$$\vec{J} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \begin{pmatrix} 1 & +\omega\tau & 0 \\ -\omega\tau & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \omega^2 \tau^2 \end{pmatrix} \vec{E} \quad (3)$$

avec $\omega = \frac{eB}{m}$. ω est la fréquence cyclotron.

Notons l'égalité formelle : $\omega\tau = \mu B = \gamma$ (4)

Le gaz de Fermi présente une magnétoconductivité transverse

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5)$$

fonction paire du champ magnétique - et une magnétoconductivité longitudinale nulle. La conductivité de Hall

$$\sigma_{yx} = -\frac{\sigma_0 \omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6)$$

est impaire en champ.

1-1-2 - Résistivité d'un gaz de fermions libres

Le tenseur de résistivité est l'inverse de celui de conductivité.

En absence de champ magnétique, dans un gaz isotrope, la résistivité s'exprime simplement :

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_0} = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (7)$$

En présence d'un champ magnétique l'inversion du tenseur $\vec{\sigma}$

$$\rho_{ij} = \frac{\Delta_{ij}}{|\sigma_{ij}|}$$

conduit à

$$\vec{\rho} = \frac{1}{\sigma_0} \begin{pmatrix} 1 & -\omega\tau & 0 \\ \omega\tau & 1 & 0 \\ \omega & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Il en résulte qu'il n'y a pas de magnéto-résistance transverse ni longitudinale puisque

$$\rho_{xx} = \rho_{yy} = \rho_{zz} \equiv \frac{1}{\sigma_0} \quad (9)$$

La résistivité de Hall est la composante du tenseur $\vec{\rho}$ correspondant au courant orthogonal à \vec{B} et à \vec{E} imposé. Si l'on suppose $\vec{E} // Ox$, $\vec{B} // Oz$, c'est la composante

$$\rho_{yx} = \frac{\omega\tau}{\sigma_0} = \frac{B}{ne} \quad (10)$$

ρ_{yx} est proportionnel à B et R_H , la constante de Hall, est le coefficient de proportionnalité

$$R_H = + \frac{1}{ne} \quad (11)$$

R_H est du signe de la charge des porteurs ; il est inversement proportionnel à la concentration des porteurs.

La tension de Hall V_H est la tension apparaissant perpendiculairement à \vec{J} et à \vec{B} . En choisissant l'axe \vec{x} parallèle à \vec{J} , la tension de Hall apparaît selon \vec{y} .

Comme $E_y = \rho_{yx} \cdot J_x = R_H B J_x$

V_H a l'expression bien connue

$$V_H = \frac{R_H B I}{d} \quad (12)$$

où I est l'intensité du courant dans la direction Ox et d l'épaisseur de l'échantillon parallèlement à B (fig. 2-1).

1-2 - Electrons de Bloch sur une surface de Fermi quadratique

Nous analysons ici les propriétés galvanomagnétiques des électrons de Bloch dans des composés à une bande, à deux bandes, isotropes ou bidimensionnels.

1-2-1 - Cas isotropes

Les électrons qui subissent l'interaction d'un réseau périodique, peuvent posséder une masse effective de bande m , différente de la masse m_0 de l'électron. Les expressions précédentes demeurent valables dès lors que l'on substitue à la masse de l'électron la masse effective et à la charge de l'électron la charge des électrons de conduction. Ceux-ci sont, selon le degré de remplissage de la bande de conduction, de type électron ($e = -|e|$) ou de type trou $e = +|e|$. La durée de vie τ est supposée indépendante de l'énergie et du moment des porteurs.

Le signe de la tension de Hall permet la détermination immédiate du signe des porteurs.

1-2-2 - Modèle à deux bandes d'électrons de Bloch

Si deux types de porteurs appartenant à deux bandes distinctes 1 et 2 contribuent à la conduction électrique, la conductivité électrique s'exprime aisément, en l'absence d'interaction entre les deux populations :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (13)$$

Chaque population est caractérisée par des paramètres supposés uniformes et isotropes : e_i , n_i , m_i , τ_i , μ_i . Ce cas correspond aux composés semi-métalli-

ques tels que le bismuth ou le carbone, dans lesquels la conduction électrique est assurée à la fois par des électrons et des trous.

En présence de champ magnétique, le tenseur de conductivité a la forme :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_1}{1+\gamma_1^2} \begin{pmatrix} 1 & \gamma_1 & 0 \\ -\gamma_1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\gamma_1^2 \end{pmatrix} + \frac{\sigma_2}{1+\gamma_2^2} \begin{pmatrix} 1 & \gamma_2 & 0 \\ -\gamma_2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\gamma_2^2 \end{pmatrix} \quad (14)$$

$$\text{où } \gamma_i = \omega_i \tau_i \text{ et } \sigma_i = \frac{n_i e_i^2 \tau_i}{m_i}$$

L'inversion de ce tenseur conduit aux expressions suivantes :

$$\text{en posant } \rho_o = \frac{1}{\sigma_o} = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2}, \text{ résistivité en champ nul}$$

$$\text{et } \alpha_i = \frac{\sigma_i}{(1 + \gamma_i^2)} \quad (15)$$

la magnétorésistance transverse s'écrit :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \frac{\rho_{xx} - \rho_o}{\rho_o} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\gamma_1 - \gamma_2)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\gamma_1 \sigma_1 + \gamma_2 \sigma_2)^2} \quad (16)$$

et un coefficient de Hall :

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{B} = \frac{1}{B} \frac{\sigma_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2}{(\alpha_1 + \alpha_2)^2 + (\alpha_1 \gamma_1 + \alpha_2 \gamma_2)^2} \quad (17)$$

En explicitant en fonction de B (equ. 4) l'expression de la magnétorésistance transverse s'écrit aussi :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\mu_1 - \mu_2)^2 B^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\mu_1 \sigma_1 + \mu_2 \sigma_2)^2 B^2} \quad (18)$$

La magnétorésistance est une fonction paire du champ magnétique ; dans la limite en champ faible $|\gamma_i| < 1$, elle est quadratique en champ magnétique.

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} (\mu_1 - \mu_2)^2 B^2 \quad (19)$$

Tandis qu'en champ fort, elle tend vers une valeur de saturation

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\mu_1 - \mu_2)^2}{(\mu_1 \sigma_1 + \mu_2 \sigma_2)^2} \quad (20)$$

Si les mobilités μ_1 et μ_2 sont égales, la magnétorésistance transverse est nulle. Ceci résulte du modèle : si $\mu_1 = \mu_2$ le champ magnétique agit de façon similaire sur les deux populations qui ne peuvent être distinguées. Le système ne possède qu'un type de porteur, cas étudié au 1-2-1.

Parallèlement, les limites de la constante de Hall sont :

. en champ faible $|\gamma_i| < 1$

$$R_H = \frac{1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} (\sigma_1 \mu_1 + \sigma_2 \mu_2) \quad (21)$$

qui s'écrit en faisant apparaître explicitement le nombre de porteurs n_i

$$R_H = \frac{1}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \left(\frac{\sigma_1^2}{n_1 e_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2 e_2} \right) \quad (22)$$

$$\Rightarrow R_H = \frac{\sigma_1^2 R_{H1} + \sigma_2^2 R_{H2}}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \quad (23)$$

où $R_{Hi} = \frac{1}{n_i e_i}$ est la constante de Hall associée à chaque population.

. en champ fort $|\gamma_i| \gg 1$

L'équation asymptotique de R_H est

$$R_H \approx \frac{1}{B} \frac{\sigma_1 \gamma_1 + \sigma_2 \gamma_2 + \gamma_1 \gamma_2 (\sigma_1 \gamma_2 + \sigma_2 \gamma_1)}{\left(\frac{\sigma_1 \gamma_2}{\gamma_1} + \frac{\sigma_2 \gamma_1}{\gamma_2} \right)^2 + (\sigma_1 \gamma_2 + \sigma_2 \gamma_1)^2} \quad (24)$$

Si le métal n'est pas compensé, c'est-à-dire si la concentration en élec-

en électron n_e diffère de la concentration en trous n_h , $n_{eff} = n_e - n_h$ est non nul et

$$R_H = \frac{1}{|e|} \frac{1}{n_h - n_e} = - \frac{1}{|e| n_{eff}} \quad (25)$$

Si, par contre, le métal est compensé ($n_{eff} = 0$) alors

$$R_H = - \frac{1}{|e|} \frac{n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2}{(n_e \mu_e - n_h \mu_h)^2} \quad (26)$$

qui est la même expression qu'à champ faible. Lorsque les électrons et les trous ont, de plus, une mobilité opposée $\mu_e = -\mu_h$ R_H est constamment nulle : c'est une propriété originale caractéristique du modèle à deux bandes qui résulte du fait que lorsque $\mu_e = -\mu_h$ et $n_e = n_h$ les courants transverses d'électrons et de trous se compensent exactement. La magnétorésistance longitudinale dans un modèle à deux types de porteurs isotropes est nulle. La magnétorésistance transverse par contre, est toujours positive. Ceci provient du fait que chaque population de porteurs étant défléchie différemment sous l'action du champ magnétique, le courant total parallèle à \vec{E} construit vectoriellement à partir des courants de chaque type de porteurs est plus faible : la résistance apparaît donc plus forte.

La surface de Fermi d'un système isotrope d'électrons de Bloch est constituée d'une ou de deux sphères concentriques, suivant que le système est à une ou deux bandes. Toutes les orbites décrites par les porteurs sous l'action du champ magnétique sont fermées. Les résultats obtenus dans ce paragraphe sont donc caractéristiques des orbites électroniques fermées.

1-2-3 - Tenseur de conductivité électrique dans un système anisotrope

Un système d'électrons de Bloch est caractérisé, dans l'espace ré-

ciroque, par une surface de Fermi. A un système isotrope est associée une surface de Fermi sphérique à une ou plusieurs nappes. Dans un système anisotrope la surface de Fermi s'écarte de la sphère : l'introduction d'une anisotropie dans le système peut être réalisée en imposant à la surface de Fermi une forme ellipsoïdale. En utilisant les axes principaux de l'ellipsoïde, la surface de Fermi est décrite par l'équation

$$\epsilon_F = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 k_i^2}{2 m_i} \quad (27)$$

Dans ces axes, le tenseur de conductivité prend la forme

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \frac{ne^2\tau}{m_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{ne^2\tau}{m_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{ne^2\tau}{m_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (28)$$

Ici, les trois masses m_1, m_2, m_3 sont associées à un seul type de porteurs. La conductivité, la résistivité, la mobilité sont anisotropes en champ magnétique nul.

Dans ce système, si les axes de référence ne coïncident pas avec les axes principaux de la surface de Fermi, le tenseur de conductivité a une expression plus complexe.

Une rotation de θ des axes \vec{x} et \vec{y} par rapport aux axes principaux 1 et 2 de la surface de Fermi donne l'expression du tenseur suivante :

$$\underline{\underline{\sigma}}(\theta) = \begin{pmatrix} \sigma_1 \cos^2\theta + \sigma_2 \sin^2\theta & (\sigma_1 - \sigma_2) \cos\theta \sin\theta & 0 \\ (\sigma_1 - \sigma_2) \cos\theta \sin\theta & \sigma_1 \sin^2\theta + \sigma_2 \cos^2\theta & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (29)$$

La valeur de la conductivité, et partant de la résistivité, dépend de la direction de mesure, de plus le courant induit dans le cristal par un champ électrique non parallèle à une direction propre de la surface de Fermi n'est

pas parallèle au champ. Si le composé métallique est isolé, des tensions apparaissent perpendiculairement au champ électrique dans tout plan où σ est anisotrope. Ces tensions sont détectées entre les contacts de Hall en champ magnétique nul (fig. 2-1) ; elles perturbent la mesure de la tension de Hall, mais sont invariantes par renversement du champ.

La valeur de la résistance pure dans une direction du plan (\vec{x}, \vec{y}) est donnée par

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_1 \sin^2\theta + \sigma_2 \cos^2\theta}{\sigma_1 \sigma_2} \quad (30)$$

tandis que celle de la résistance perpendiculaire est :

$$\rho_{yx} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) \cos\theta \sin\theta}{\sigma_1 \sigma_2} \quad (31)$$

Toute mesure de résistivité dans une direction du plan est une "moyenne" entre σ_1^{-1} et σ_2^{-1} . Si le composé est très anisotrope dans le plan (par exemple $\sigma_1 \gg \sigma_2$), la résistivité dans la direction θ vaut, au voisinage de 45° , $\rho_{45^\circ} \approx \frac{1}{2} \frac{1}{\sigma_2} = \frac{1}{2} \rho_2$: la résistivité est déterminée par la résistivité la plus grande.

Dans l'hypothèse où le plan (\vec{x}, \vec{y}) coïncide avec un plan principal de la surface de Fermi, il est théoriquement possible, par trois mesures de résistivité dans trois directions connues de ce plan, de déterminer ces deux directions principales.

1-2-4 - Effets galvanomagnétiques dans un système anisotrope

L'application d'un champ magnétique à un système anisotrope d'électrons de Bloch produit des effets galvanomagnétiques rarement traités dans la littérature du fait de la complexité du cas. Le champ magnétique, dans un gaz isotrope, lève l'anisotropie du gaz. La magnétorésistivité est

anisotrope. Mais la réponse des électrons isotropes au champ magnétique est identique, quelle que soit la direction du champ magnétique : l'interaction des électrons et de B est caractérisée par la fréquence cyclotron $\omega = \frac{eB}{m}$, isotrope. Pour un gaz anisotrope, la fréquence cyclotron dépend de la direction de B par rapport aux axes principaux de la surface de Fermi. Dans notre système, toute orbite décrite par les électrons est une ellipse dont les directions des axes principaux peuvent être définies à partir de la surface de Fermi. La fréquence cyclotron sur cette orbite est

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (32)$$

avec $m^* = \sqrt{m_g m_p}$ (33)

m_g et m_p sont les masses effectives le long du grand et du petit axe de l'ellipse.

Le cas particulier d'un système bidimensionnel isotrope d'électrons de Bloch est simple à traiter : il correspond au cas où l'une des masses est infinie, les deux autres étant identiques. Les électrons peuvent se mouvoir dans un plan isotrope ; la surface de Fermi est un cylindre d'axe perpendiculaire au plan de conduction. Comme le gaz d'électrons tridimensionnel, ce gaz bi-dimensionnel n'a pas de magnéto-résistance. Si ce gaz bidimensionnel décrit la seconde population d'un modèle à deux bandes, une magnéto-résistance transverse apparaît. Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe de la surface de Fermi cylindrique, les électrons 2D décrivent des orbites circulaires à la fréquence $\omega = \frac{e_2 B}{m_2}$. Dans cette configuration, le gaz 2D est équivalent au gaz 3D décrit précédemment : la magnéto-résistance et la constante de Hall auront les mêmes expressions.

Lorsque le champ magnétique est appliqué suivant \vec{z} et perpendiculairement à l'axe de la surface de Fermi cylindrique, les orbites décrites par les électrons sont ouvertes fig. 2-2. Dans les axes principaux du cylindre, le tenseur de conductivité à l'expression

$$\overline{\sigma}_2 = \sigma_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{avec } \sigma_2 = \frac{n_2 e^2 \tau}{m_2} \quad (34)$$

lorsque l'axe du cylindre est parallèle à l'axe \vec{x} . Lorsque cet axe fait un angle θ avec l'axe \vec{x} le tenseur s'écrit, dans ce cas simple :

$$\overline{\sigma}_2 = \sigma_2 \begin{pmatrix} \sin^2\theta & -\sin\theta \cos\theta & 0 \\ -\sin\theta \cos\theta & \sin^2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (35)$$

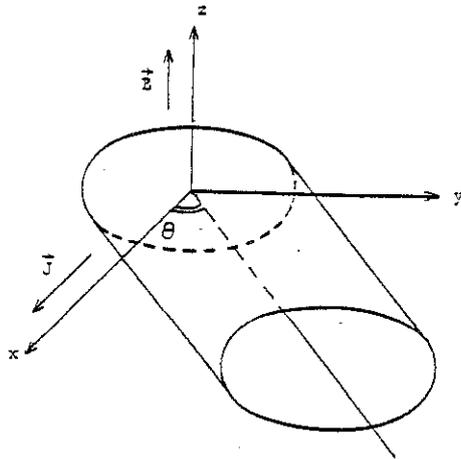


Figure 2-2 : Surface de Fermi cylindrique d'un composé 2D. L'axe du cylindre, direction d'ouverture de la surface fait un angle θ par rapport à \vec{x} , dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) .

Comme parallèlement à la direction θ la masse est infinie, la fréquence cyclotron associée à une orbite ouverte est nulle (il suffit de faire tendre dans (équ. 33) m_g vers l'infini). σ_2 garde donc la même expression en présence d'un champ magnétique et la conductivité totale d'un système à deux bandes - l'une 2D l'autre 3D - prend la forme :

$$\bar{\sigma} = \sigma_2 \begin{pmatrix} \sin^2\theta & -\sin\theta \cos\theta & 0 \\ -\sin\theta \cos\theta & \cos^2\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{\sigma_1}{1+\gamma_1^2} \begin{pmatrix} 1 & \gamma_1 & 0 \\ -\gamma_1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\gamma_1^2 \end{pmatrix} \quad (36)$$

La direction de l'axe du cylindre qui définit l'anisotropie du gaz d'électrons 2D peut être quelconque dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) , le trièdre $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ étant défini par $E_{\text{ext}} // \vec{x}$ et $B // \vec{z}$.

La magnétorésistance transverse est donc la valeur de ρ_{xx} et la constante de Hall a pour valeur $\frac{\rho_{xy}}{B}$. Deux cas extrêmes correspondent à $\theta = 0$ ou $\theta = \frac{\pi}{2}$. Dans la limite en champs forts $|\gamma_1| > 1$

$$\cdot \theta = 0 \quad \rho(B) = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2} \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \gamma_1^2 \quad (37)$$

ρ croît quadratiquement avec B tandis que R_H tend vers la valeur

$$R_H = \frac{\sigma_1}{\sigma_1 + \sigma_2} \frac{1}{n_1 e_1} = \frac{\sigma_1 R_{H1}}{\sigma_2 + \sigma_1} \quad (38)$$

$$\cdot \theta = \frac{\pi}{2}$$

$$\rho(B) = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (39)$$

La magnétorésistance se sature et

$$R_H = \frac{\sigma_1 R_{H1}}{\sigma_1 + \sigma_2} \quad (40)$$

. Dans les cas intermédiaires $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$

on obtient

$$\rho(B) = \cotg\theta \frac{1}{\sigma_1} \gamma_1 = \cotg\theta \frac{B}{n_1 e_1} \quad (41)$$

$$\text{et} \quad R_H = \frac{1}{n_1 e_1} \quad (42)$$

Notons que, dans ces cas $\rho(B)$ et R_H s'expriment uniquement avec les caractéristiques de la nappe n° 1 des électrons 3D. La magnéto-résistance est directement proportionnelle à B et le facteur de proportionnalité est, à $\cotg \theta$ près, égal à $\frac{1}{n_1 e_1}$, constante de Hall.

En champ nul, la résistivité selon \vec{x} est

$$\rho_{xx}(0) = \frac{1}{\sigma_1 + \sigma_2} \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cos^2 \theta \right) \quad (43)$$

on en déduit les coefficients de variation de $\rho(B)/\rho(0)$

en champ fort.

. $\theta = 0$

$$\frac{\rho(B)}{\rho(0)} = \frac{\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} \mu_1^2 B^2 \quad (44)$$

. $\theta = \frac{\pi}{2}$

$$\frac{\rho(B)}{\rho(0)} = 1 \quad (46) \text{ valeur de saturation.}$$

. $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$

$$\frac{\rho(B)}{\rho(0)} = \cotg \theta \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \cos^2 \theta \right) \left(1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right) \quad (47)$$

Pour une orientation donnée, le coefficient de proportionnalité ne dépend que du rapport $\frac{\sigma_2}{\sigma_1}$ en champ nul et de la mobilité des porteurs n° 1.

L'existence d'orbites ouvertes à la surface de Fermi fait apparaître la possibilité d'une dépendance linéaire de la magnéto-résistance en fonction de B. Dans toutes les orientations, la magnéto-résistance diverge, à l'exception de l'orientation où la direction d'ouverture de l'orbite - l'axe du cylindre - est perpendiculaire au champ électrique. Ces conclusions de-

meurent valables dans les limites du modèle.

1-3 - Cas général : Conductivité électrique d'un métal cristallin

1-3-1 - La surface de Fermi

Les propriétés de conduction électrique d'un métal sont directement liées à la topologie de la surface de Fermi.

Cette surface peut être constituée, après repliement dans la première zone de Brillouin, de plusieurs nappes. Sur chaque nappe est définie la masse effective des porteurs

$$m_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\epsilon = \epsilon_F} \quad (48)$$

La masse effective est un tenseur symétrique d'ordre deux défini en chaque point de la surface de Fermi. Pour des surfaces simples, par exemple ellipsoïdales, les tenseurs des masses effectives sont identiques en tout point de la surface de Fermi, ce qui est inexact dans le cas général : la surface de Fermi peut présenter des plages convexes ou concaves ou en forme de parabolôïde hyperbolique. Le tenseur des masses n'a alors de sens que localement. En certains points de la surface il peut ne pas exister de sphère osculatrice ; enfin dans certaines directions la surface peut disparaître : c'est le cas des surfaces ouvertes.

Dans le chapitre précédent, nous avons envisagé l'ouverture d'un gap partiel à la surface de Fermi de composés quasi bidimensionnels. L'apparition d'un tel gap fait disparaître, autour d'une certaine direction définie par le vecteur d'onde de l'onde de densité de charge, la surface de Fermi sur une certaine plage, la plage de nesting. Deux grandeurs différentes caractérisent la transition de Peierls, reliées par la forme locale de la surface de Fermi : c'est la largeur du gap 2Δ et l'aire de la plage de nesting.

1-3-2 - Conductivité électrique d'un métal

La conductivité électrique, grandeur macroscopique définie parmi les autres coefficients de transport, est un tenseur d'ordre deux qui satisfait aux propriétés de symétrie du groupe d'espace ; il relie la densité de courant électrique \vec{J} produit par un champ électrique \vec{E}

$$\vec{J} = \overset{\equiv}{\sigma} \vec{E}$$

En utilisant l'équation de Boltzman, on peut calculer l'expression d'un ensemble de fermions décrit par la loi de distribution f_0 :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{4\pi^3} e^2 \int_{\text{espace}} \tau(\vec{k}) V_i V_j \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad (49)$$

f_0 est la fonction de distribution Fermi-Dirac, V_i et V_j les composantes des vitesses des électrons. $\tau(\vec{k})$, durée de vie des électrons de vecteurs d'onde \vec{k} est déterminée par les processus de diffusion auxquels sont soumis les électrons.

Dans l'approximation

$\overset{\equiv}{\sigma}$ peut s'écrire aussi

$$\overset{\equiv}{\sigma} = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar^2} \int_{\text{S.F.}} \tau(\vec{k}) \overrightarrow{\nabla_{\perp} \epsilon} \otimes d\vec{\Sigma} \quad (50)$$

L'intégration se fait sur toute la surface de Fermi (S.F.) $d\vec{\Sigma}$ est un élément de surface au voisinage de la direction $\vec{k} \cdot \hbar^{-1} \vec{\nabla}_{\perp} \epsilon = \vec{v}_F$ est la vitesse de Fermi dans cette direction.

Cette expression met en évidence le fait que toute modification de la surface de Fermi induit un changement sur toutes les composantes des tenseurs conductivité et résistivité.

Pour un métal dont la surface de Fermi est éllipsoïdale, dans la base de ses axes propres, seules les composantes σ_{ii} sont non nulles :

$$\sigma_{ii} = \frac{e^2}{4\pi^3 n^2} \int_{\text{S.F.}} \tau \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial k_i} \right)^2 \frac{d\Sigma}{v_{k_i} \epsilon} \quad (51)$$

soit

$$\sigma_{ii} = \frac{e\tau^2}{m_{ii}} \frac{1}{4\pi^3} \int_{\text{S.F.}} \frac{d\Sigma}{v_{k_i} \epsilon} = \frac{ne^2\tau}{m_{ii}}$$

qui devient dans un métal isotrope

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

Lorsque la surface de Fermi est composée de plusieurs nappes, l'expression (éq. 50) montre que la contribution de chaque nappe à la conductivité s'ajoute simplement si la durée de vie des électrons d'une nappe est indépendante des électrons des autres nappes. Si les populations sont couplées, l'expression de la conductivité devient complexe.

1-3-3 - Durée de vie des électrons [1-2]

Dans un modèle de Drudé, la durée de vie électronique est définie par le temps moyen entre deux collisions. Dans les métaux réels, τ est déterminée par la probabilité d'interaction par unité de temps entre les électrons et les centres diffuseurs. τ dépend donc du potentiel d'interaction caractérisant les différents types de diffusions.

Si les diffusions sont toutes de même nature, τ peut être calculée en fonction du potentiel de diffusion par un calcul de perturbation. τ dépend, dans le cas le plus général, des états initial et final de l'électron diffusé. Si les diffusions sont de natures différentes, on définit un temps caractéristique τ_j par type de diffusion. La durée de vie électronique s'exprime alors en fonction de ces temps caractéristiques

$$\tau^{-1} = \sum_j \tau_j^{-1} \quad (52)$$

car les probabilités de diffusion de chaque processus s'ajoutent. Lorsque les τ_j sont très différents, la durée de vie électronique est limitée par le processus dont le temps caractéristique est le plus faible.

Les processus de diffusion des électrons d'un métal sont traditionnellement classés en trois catégories correspondant aux interactions électron-impureté, électron-électron et électron-phonon. Le temps d'interaction électron-impureté τ_{e-i} est indépendant de la température (T) : pour une concentration d'impureté n_i , il est défini par $\tau_{e-i}^{-1} = v_F (n_i)^{1/3} \cdot \tau_{e-i}$ est souvent le temps le plus court à basse température : c'est lui qui détermine la valeur de la conductivité résiduelle

$$\sigma_{res} = \frac{n e^2 \tau_{e-i}}{m} \quad (53)$$

L'interaction électron-électron est généralement faible dans les bon métaux. Comme

$$\tau_{e-e} \propto T^{-2}$$

cette interaction peut ne jouer de rôle dans la détermination de la conductivité qu'à basse température. En effet, à plus haute température, la durée de vie électronique intervenant dans l'expression de ρ est limitée par le temps d'interaction électron-phonon qui varie comme

$$\tau_{e-ph} \propto T^{-3} \quad (54)$$

La diffusion des électrons sur les phonons de courts vecteurs d'onde (processus normal et non Umklapp) ayant une efficacité variant en T^{-2} , la conductivité varie dans une gamme de température intermédiaire, comme :

$$\sigma \propto T^{-5} \quad (55)$$

A haute température, c'est-à-dire au-delà de la température de Debye du métal, les phonons n'étant plus décrits par une statistique quantique, la diffusion des électrons par les phonons est proportionnelle au carré de l'amplitude des fluctuations des ions par rapport à leur position d'équilibre : il s'ensuit que

$$\sigma \propto T^{-1} \quad (56)$$

Dans les métaux anisotropes, chaque composante du tenseur de conductivité suit l'évolution thermique théorique tracée sur la fig. 2-3.

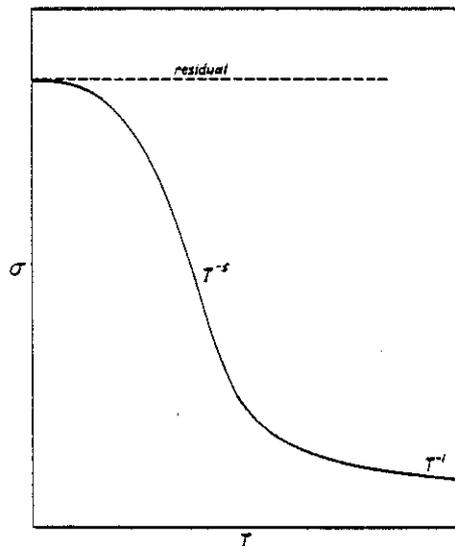


Figure 2-3 :
Conductivité électrique
typique d'un métal [1].

1-4 - Propriétés galvanomagnétiques d'un métal

1-4-1 - La fréquence cyclotron

Un électron soumis à l'action d'un champ magnétique suit une trajectoire isoénergétique. Un électron de conduction d'un métal décrit donc, en présence d'un champ magnétique, une orbite plane à la surface de Fermi. Cette orbite est normale à la direction du champ : elle peut être ouverte ou fermée. Dans le second cas, l'électron décrit l'orbite d'aire A à la

fréquence cyclotron

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*} \quad (57) \quad \text{avec} \quad m^* = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A}{\partial \epsilon} \quad (58)$$

Cette masse caractéristique de l'orbite est une moyenne, le long de l'orbite, d'une composante des tenseurs des masses effectives définies en tout point de la surface de Fermi. La valeur de m^* est donnée (éq. 33) dans le cas d'une orbite elliptique. Mais sur une orbite quelconque, certaines portions de l'aire apportent une contribution positive (de type électronique) ou négative (de type trou). fig. 2-4 : la masse m^* est donc positive ou négative suivant la géométrie de l'orbite décrite.

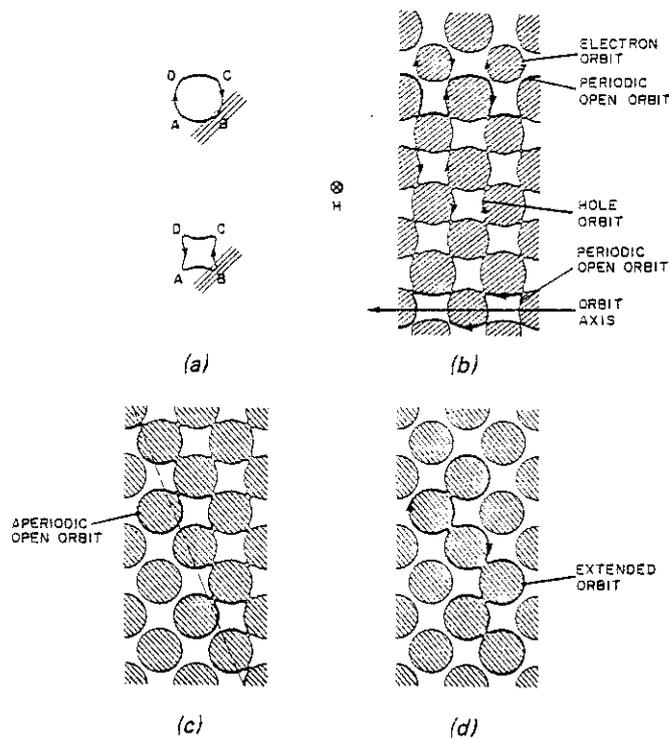


Figure 2-4 : Divers types d'orbites fermées ou ouvertes rencontrées dans des métaux alcalins. D'après [3 et références incluses].

On distingue conventionnellement quatre types d'orbites (fig. 2-4):

- (a) Les orbites fermées de type électron ou trou.
- (b) Les orbites fermées étendues.
- (c) Les orbites ouvertes périodiques.
- (d) Les orbites ouvertes apériodiques.

Les effets d'un champ magnétique sur la conductivité électrique sont d'autant plus importants qu'un électron peut décrire une ou plusieurs orbites avant d'être diffusés : ceci correspond à la condition

$$\omega_c \tau = \gamma > 1 \quad (59)$$

qui s'écrit encore

$$\mu B > 1 \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*}$$

Nous comprenons ainsi la signification physique de cette condition et nous appréhendons mieux la différence entre le régime en champ faible ($\gamma < 1$) et le régime en champ fort ($\gamma > 1$). La condition (éq. 59) est d'autant plus facile à satisfaire que la durée de vie (ou la mobilité) τ est toujours supérieure à τ_{e-i} : les effets galvanomagnétiques caractéristiques du régime en champ fort ne sont observables que dans des composés suffisamment purs.

1-4-2 - Conductivité électrique sous champ magnétique

En présence d'un champ magnétique appliqué selon \vec{z} , les expressions exactes, calculées à partir du tenseur de résistivité

$$\begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} & \rho_{xz} \\ \rho_{yx} & \rho_{yy} & \rho_{yz} \\ \rho_{zx} & \rho_{zy} & \rho_{zz} \end{pmatrix}$$

sont données par les équations suivantes :

. La magnéto-résistivité transverse :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \quad (61)$$

. La magnéto-résistivité longitudinale

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho_{zz}(B) - \rho_{zz}(0)}{\rho_{zz}(0)} \quad (62)$$

. La constante de Hall

$$R_H = \frac{\rho_{yx}(B) - \rho_{xy}(B)}{2B} \quad (63)$$

Pour des raisons thermodynamiques, Onsager a démontré que

$\sigma_{ij}(-B) = -\sigma_{ji}(B)$; le tenseur inverse $\bar{\rho}$ satisfait aux mêmes relations et en particulier :

$$\rho_{xy}(-B) = -\rho_{yx}(B) \quad (64)$$

La constante de Hall s'écrit aussi sous la forme :

$$R_H = \frac{\rho_{yx}(B)}{B} \quad (65)$$

$\rho_{yx}(B)$ est la résistivité de Hall. L'équation (63) rappelle uniquement qu'expérimentalement la détermination de R_H est basée sur deux mesures de tension avec inversion du sens du champ magnétique.

Le comportement de la magnéto-résistivité et de la constante de Hall en fonction du champ magnétique dépend essentiellement de la nature et la forme des orbites décrites par les électrons sous l'action du champ. Certains résultats obtenus dans les premiers paragraphes, correspondant à des systèmes très simples, peuvent être généralisés aux cas complexes, dans lesquels le tenseur des masses effectives n'est pas constant sur toute la surface de Fermi. Le tableau 2-1 rassemble les différents cas [3].

Type	Behavior in the high-field condition		Nature of orbits in planes normal to the applied field direction; state of compensation ^e
	Magnetoresistance ^b	Hall coefficient	
<i>Single crystal sample</i>			
1	$\Delta\rho/\rho(0) \rightarrow \text{saturation}$	$R\alpha(N_e - N_h)^{-1}$	All closed $n_e \neq n_h$
2	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\rho/\rho(0) \rightarrow H^2 \text{ (transverse)} \\ \Delta\rho/\rho(0) \rightarrow \text{saturation (longitudinal)} \end{array} \right.$	$R \rightarrow \text{const}^a$	All closed $n_e = n_h$
3	$\Delta\rho/\rho(0) \rightarrow \text{saturation}$	$R\alpha(N_e - N_h)^{-1}$	Negligible number of open orbits $n_e \neq n_h$
4	$\Delta\rho/\rho(0) \rightarrow H^2 \sin^2 \theta^c$	$R \rightarrow \text{const}^a$	Open orbits in one direction only
5	$\Delta\rho/\rho(0) \rightarrow \text{saturation}$	$R\alpha H^{-2}$	Open orbits in more than one direction
<i>Polycrystalline sample</i>			
6	$\Delta\rho/\rho(0)\alpha H$	$R \rightarrow \text{const}^a$	All types if the crystallites have random orientations
Behavior in the low-field condition			
<i>Single crystal or polycrystalline sample</i>			
7	$\Delta\rho/\rho(0)\alpha H^2$	$R \rightarrow \text{const}^d$	It is irrelevant what type of orbit predominates

^a The Hall coefficient is not related to the effective number of carriers in any simple manner.

^b Transverse magnetoresistance except as indicated for Type 2.

^c Note that $\Delta\rho/\rho(0) \rightarrow \text{saturation}$ when θ , the angle between the applied electric field and the axis of the open orbit in real space, is zero.

^d The Hall coefficient depends upon the anisotropy of the dominant electron scattering process, and the electron's velocity and effective mass at each point on the Fermi surface.

^e n_e and n_h are, respectively, the number of electrons and holes per unit cell of the Bravais lattice; N_e and N_h are, respectively, the density of electrons and holes in real space.

Tableau 2-1 : Comportement de la magnéto-résistance et de la constante de Hall dans les métaux. [3]

Notons que le seul cas général où la magnéto-résistivité transverse est proportionnelle à B est le cas de métaux polycristallins.

Ces résultats sont dus à Pippard [4] et Fawcett [5].

2 - LES PHENOMENES QUANTIQUES DANS LES METAUX. CONSEQUENCES SUR LES PROPRIETES MAGNETIQUES ET DE TRANSPORT [1-3-6].

2-1 - Conditions d'observation des phénomènes quantiques

Les phénomènes quantiques qui se manifestent au travers des propriétés magnétiques - effet de Haas van Alphen - comme des propriétés de transport - effet Shubnikov de Haas - ne peuvent être observés que dans "des conditions expérimentales extrêmes", à (très) basse température

et sous champ magnétique intense.

L'application d'un champ magnétique quantifie la densité d'état des électrons pour former les niveaux de Landau, distants les uns des autres de la valeur $\hbar\omega_c$, énergie cyclotron. Le régime quantique est atteint lorsque les conditions suivantes sont remplies :

$$\text{a) } \omega_c \tau \gg 1 \quad \text{et b) } \hbar\omega_c > kT \quad (66)$$

C'est-à-dire :

(a) que la durée de vie électronique est plus large que la période de rotation sur l'orbite.

(b) que l'agitation thermique n'est plus suffisante pour exciter un électron d'un niveau de Landau à un autre.

En définissant la température Dingle par l'équation

$$\hbar/\tau = \pi k_B T_D$$

la première condition (a) s'écrit aussi :

$$\hbar\omega_c \gg k_B T_D$$

Cette condition signifie que l'élargissement du niveau d'énergie de l'électron, $\Gamma = \hbar/\tau = \pi k_B T_D$ dû à l'incertitude quantique, est inférieur à l'écart entre deux niveaux de Landau.

En présence d'un champ magnétique dirigé suivant \vec{z} , le hamiltonien d'un électron d'un métal

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e\vec{A})^2 \quad (67)$$

où \vec{A} est le potentiel vecteur dont dérive \vec{B} possède les valeurs propres

$$\varepsilon_{n, k_z} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (68)$$

Les énergies ε_n définissent les niveaux de Landau.

Si l'on tient compte du spin propre de l'électron $\sigma = \pm \frac{1}{2}$, chaque niveau de Landau se dédouble en deux niveaux d'énergie

$$\epsilon_{n,kz,\pm 1/2} = (n + \frac{1}{2} \pm \frac{\nu}{2}) \hbar\omega_c + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (69)$$

où $\nu = \frac{mg}{m_0 g_0}$, puisque l'énergie de spin dans le champ magnétique vaut, suivant l'orientation du spin

$$W = \pm \mu_B = \pm g \mu_B \sigma B = \pm \frac{g}{g_0} \frac{m}{m_0} \frac{\hbar e B}{m} = \pm \frac{\nu}{2} \hbar\omega_c \quad (70)$$

m et g (respectivement m_0 et g_0) étant la masse et le facteur de Landau des électrons (respectivement des électrons libres).

2-2 Densité d'état d'électrons libres sous champ magnétique

La densité d'état d'un gaz d'électrons libres

$$g_0(\epsilon) = 4 \pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} \quad (71)$$

devient en présence d'un champ B

$$g(\epsilon) = \pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \hbar\omega_c \sum_{n,\sigma} (\epsilon - \epsilon_{n,\sigma})^{1/2} \quad (72)$$

représentée figure 2-5.

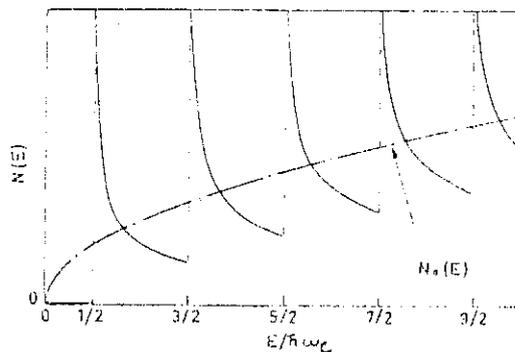


Figure 2-5 : Densité d'état d'un gaz tridimensionnel d'électrons en présence d'un champ magnétique. $\epsilon_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega_c$ sont les niveaux de Landau.

$g(\epsilon)$ présente des discontinuités à chacune des valeurs $\epsilon = \epsilon_{n\sigma}$. Lorsqu'on fait abstraction du spin ($\nu = 0$), $\hbar\omega_c$ apparaît donc comme la période des discontinuités $g(\epsilon)$. $g(\epsilon)$ peut s'exprimer en fonction de $g_0(\epsilon)$:

$$g(\epsilon) = g_0(\epsilon) \left[1 + \frac{\hbar\omega_c}{2\epsilon} \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^{1/2}} \cos\left(\frac{2\pi r\epsilon}{\hbar\omega_c} - \frac{\pi}{4}\right) \cos(\pi r\nu) \right] \quad (73)$$

Cette expression fait apparaître les composantes de Fourier de $g(\epsilon)$. $g(\epsilon)$ est donc la somme d'une contribution "classique", monotone en ϵ et d'une contribution oscillante d'origine quantique.

Toute variation du champ magnétique induit, par l'intermédiaire du facteur $\hbar\omega_c = \frac{\hbar e}{m} B$ une variation de $g(\epsilon)$ et, par conséquent de $g(\epsilon_F)$. Dans la limite où le champ magnétique ne modifie par l'énergie de Fermi, $g(\epsilon_F)$ est la somme de deux termes dont l'un est périodique en B^{-1} . Dans la limite quantique, les propriétés des métaux présentent donc un comportement oscillant en B^{-1} lorsque la contribution électronique est non négligeable et proportionnelle à $g(\epsilon_F)$: il en est ainsi de la conductivité électrique, de la conductivité de Hall et du moment magnétique des métaux peu magnétiques, mais aussi de la conductivité thermique, la réflectivité des ondes ultrasonores [15] ...

Une singularité apparaît sur les propriétés énoncées précédemment, chaque fois que le niveau de Fermi coïncide avec un niveau de Landau :

$$\epsilon_F = \epsilon_{n,\pm} = (n + 1/2 + \nu/2) \hbar\omega_c \quad (74)$$

La faiblesse de la durée de vie électronique peut faire disparaître les discontinuités de $g(\epsilon)$ à $\epsilon = \epsilon_n$ comme le montre la figure 2-6. Les oscillations de $g(\epsilon)$ disparaissent lorsque $\omega_c\tau$ devient faible : les effets quantiques ne sont observables que dans les composés suffisamment purs.

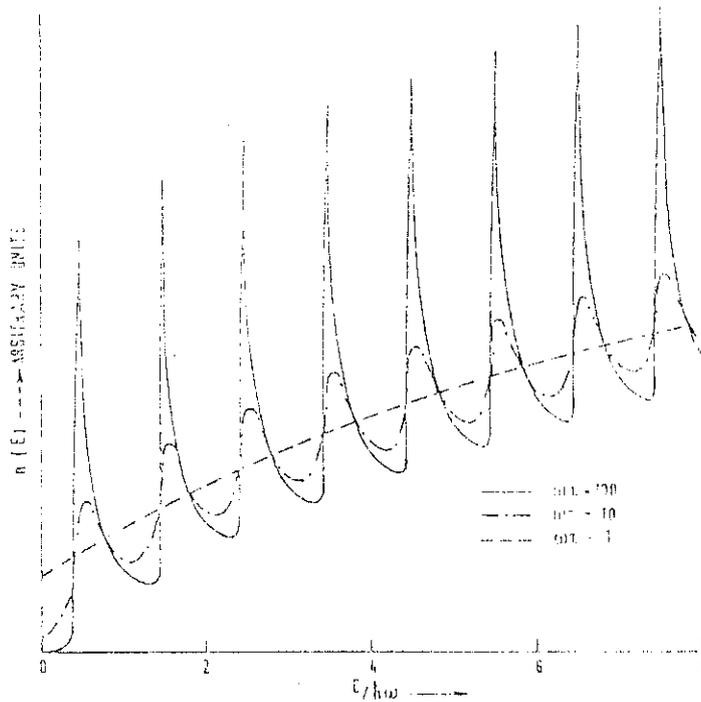


Figure 2-6 : Amortissement des singularités de la densité d'état.

Comme l'amplitude des harmoniques varie comme $r^{-1/2}$ (éq. 73), la composante oscillante de $g(\epsilon_F)$ et, par suite, celle de certaines propriétés des métaux apparaissent généralement dépendre de B^{-1} de façon sinusoïdale. Les singularités apparaissent alors comme les maxima de la fonction sinus.

Dans un gaz d'électrons libres, ϵ_F est liée à la concentration d'électrons par la relation

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3 \pi^2 n)^{2/3} \quad (75)$$

$g(\epsilon_F)$ présente une variation rapide pour les valeurs discrètes du champ B_n :

$$\frac{1}{B_n} = \frac{2e}{\hbar} (3 \pi^2 n)^{-2/3} (n + 1/2) \quad (76)$$

Les électrons décrivent dans l'espace réciproque une orbite circulaire d'aire,

$$A_F = \pi k_F^2 = \pi (3 \pi^2 n)^{2/3} \quad (77)$$

Il s'ensuit que les variations rapides de $g(\epsilon_F)$ apparaissent pour les

valeurs B_n

$$\frac{1}{B_n} = \frac{2e}{\hbar} \frac{\pi}{A_F} (n + 1/2) \quad (78)$$

Ces variations, responsables des oscillations quantiques des propriétés physiques, sont périodiques de période

$$f^{-1} = \Delta \frac{1}{B_n} = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_F} \quad (79)$$

La fréquence du fondamental de la contribution oscillante est directement proportionnelle à l'aire de l'orbite décrite. La condition de quantification de l'énergie est équivalente à une quantification sur le flux du champ magnétique au travers de l'aire A_D de l'orbite directe.

En effet

$$A_D = \frac{\hbar^2}{e^2 B^2} A_F \quad (80)$$

et le flux de B_n vérifie la loi de quantification :

$$\phi_n = B_n A_D = \frac{\hbar}{e} (n + 1/2) \quad (81)$$

Lorsque la surface de Fermi d'un composé cristallin est quelconque, la condition de quantification du flux magnétique (éq. 81) conduit à l'équation, identique à équ. 79 :

$$f^{-1} = \Delta \frac{1}{B_n} = \frac{2\pi e}{\hbar} \frac{1}{A_e} \quad (82)$$

A_e étant une orbite extrême de la surface de Fermi, normale au champ magnétique appliqué. Pour une même orientation du champ, il peut exister une ou plusieurs orbites extrêmes donnant naissance à une ou plusieurs contributions périodiques : l'analyse des effets quantiques permet donc une analyse topologique de la surface de Fermi d'un composé métallique.

Ils ne fournissent cependant des renseignements que sur les orbites fermées extrêmes et, dans la mesure où la fréquence cyclotron satisfait aux

relations :

$$\hbar\omega_c > k_B T_D \text{ et } \hbar\omega_c \gg k_B T.$$

L'équation 82 permet de calculer l'aire de la section droite de la surface de Fermi à partir de la fréquence des oscillations :

$$A_e \text{ (nm}^{-2}\text{)} = 0.957 f(\text{MG}) \quad (83)$$

Cette équation reste valable dans un gaz de Fermi bidimensionnel et dans les composés quasi-bidimensionnels.

2-3 - Oscillations Shubnikov-de Haas et de Haas-Van Alphen

Les variations périodiques de $g(\epsilon)$ sont à l'origine des oscillations quantiques rencontrées couramment lors de mesures de la magnéto-résistivité, de la résistivité de Hall ou du moment magnétique : les deux résistivités et le moment magnétique présentent des maxima chaque fois qu'un niveau de Landau traverse la surface de Fermi. Lorsque le niveau de Fermi est équidistant de deux niveaux de Landau, les résistivités ou le moment magnétique sont minimales.

Les maxima et minima sont périodiques en $\frac{1}{B}$ tant que ϵ_F peut être considéré comme constant. Aux petits nombres quantiques, l'énergie de Fermi d'un gaz dégénéré diffère de la valeur ϵ_{F_0} donné par l'équation (75).

Le niveau de Fermi dans l'état quantique $n = 1$ vaut

$$\epsilon_F = (3/2)^{1/3} \epsilon_{F_0} = 1.14 \epsilon_{F_0} \quad (84)$$

L'équation (73) ($\epsilon_{F_0} = \epsilon_n = (n+1/2)\hbar\omega_c$) doit être remplacée aux faibles valeurs par les équations

$$\begin{aligned} - \epsilon_{F_0} &= 1.31 \hbar\omega_c \text{ pour } n = 1 \\ - \epsilon_{F_0} &= 2.36 \hbar\omega_c \text{ pour } n = 2 \\ - \epsilon_{F_0} &= 3.38 \hbar\omega_c \text{ pour } n = 3 \\ - \epsilon_{F_0} &= 4.40 \hbar\omega_c \text{ pour } n = 4 \end{aligned} \quad (85)$$

Aux faibles nombres quantiques, les champs B_n sont : déplacés vers les hauts champs : la périodicité des champs inverses B_n^{-1} est partiellement perdue. Mais d'autres effets liés à la dégénérescence non totale des électrons dans la limite des petits nombres quantiques et à la largeur des niveaux de Landau déplacent vers les bas champs les valeurs B_n annulant partiellement les déplacements vers les hauts champs.

B_1 par exemple est corrigé par un facteur multiplicatif

$$\left(1 + 0.53 \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{1/2} \right)^{-2/3} \quad (86)$$

dû à l'excitation thermique et par

$$\left(1 + \left(\frac{k_B T_D}{\hbar \omega} \right)^{1/2} \right)^{-2/3} \quad (87)$$

dû à la largeur kT_D du niveau.

La température et la largeur des niveaux modifient également l'amplitude des oscillations.

L'amplitude des oscillations de résistivité ou de moment magnétique varie suivant la loi calculée à partir de la densité d'état (équ. 73) :

$$\rho_{osc} \propto M_{osc} \propto \sum_{r=1}^{\infty} a_r \sin\left(\frac{2\pi r \epsilon_F}{\hbar \omega_c} - \frac{\pi}{4}\right)$$

avec

$$a_r = \frac{(-1)^r}{r^{3/2}} \frac{3N}{4\pi} \frac{(\hbar \omega_c)^{3/2}}{B(2\epsilon_F)^{1/2}} \frac{x_r}{\text{sh}x_r} \exp\left(-\frac{2\pi kT_D}{\hbar \omega_c}\right) \cos(\pi r \nu) \quad (88)$$

$$\text{où } x_r = 2\pi^2 r k_B T / \hbar \omega_c$$

Cette expression complexe montre que

1) Les amplitudes des harmoniques $r = 2, 3 \dots$ décroissent rapidement avec r . On peut donc négliger en première approximation les effets harmoniques.

2) Dans la limite $T/B \rightarrow 0$ ($T \rightarrow 0$ ou $B \rightarrow \infty$) *

$$a_r \propto \frac{B^{1/2}}{m^{3/2}} \exp\left(-\frac{2\pi \Gamma r}{\hbar \omega_c}\right) \quad (89)$$

L'amplitude de chaque harmonique évolue comme $B^{1/2}$; elle est cependant diminuée par le facteur $\exp\left(-\frac{2\pi r k T_D}{\hbar \omega_c}\right)$ qui est d'autant plus faible que τ est faible.

3) Dans la limite T/B grand

$$a_1 \propto B^{-1/2} T \exp\left(-\frac{2\pi^2 k_B (T + T_D)}{\hbar \omega_c}\right) \quad (90)$$

La température comme la température de Dingle limite l'amplitude du fondamental comme celle des harmoniques ; la température de Dingle apparaît comme une "température résiduelle" limitant l'amplitude des phénomènes quantiques. Pour que les oscillations quantiques soient observables, il faut impérativement que cette température soit basse.

L'évolution thermique de l'amplitude des oscillations du fondamental permet la détermination expérimentale de la masse effective et de la température de Dingle grâce à la relation

$$\text{Log}\left(\frac{a_n B^{1/2}}{T}\right) \propto -\frac{2\pi^2 k_B}{\hbar e B_n} \left(\frac{T + T_D}{m}\right) \quad (91)$$

La plage de température où cette équation peut être appliquée est faible : elle est limitée d'une part par T_D et d'autre part par la température où les oscillations disparaissent. Le paramètre utile pour différencier les régimes 2 et 3 est

$$x = \frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar \omega_c} = 14.70 \frac{m}{m_0} \frac{T(K)}{B(T)} \quad (92)$$

Pour $m = m_0$, le régime 2 ne peut être obtenu que si $T/B \approx 10^{-2}$

ce qui correspond à des conditions expérimentales extrêmes ($T = 0,1 \text{ K}$, $B = 10 \text{ T}$). La limite quantique est atteinte lorsque $x \approx 2$ ($\hbar\omega_c \sim 10 k_B T$) nécessitant les conditions ($T = 1,2 \text{ K}$, $B = 9 \text{ T}$). L'amplitude de l'oscillation n'est plus que de 0,11 alors qu'elle était de 0,86 dans les conditions précédentes. x joue le rôle d'un paramètre caractérisant quantitativement le régime dans lequel sont placés des électrons libres lorsqu'ils sont soumis à des conditions extrêmes de température et de champ magnétique. Le tableau 2-2 regroupe la valeur maximale de x et la nature du régime correspondant délivrées par les différents dispositifs utilisés au cours de notre thèse. Seuls des électrons de masses inférieures à 0,5 ou 0,4 m_0 peuvent être placés au régime quantique avec les équipements du LEPES refroidis à l' He^4 .

type	Grandeurs maximales		x	Régime
	T(k)	B(T)		S.C. = semi classique Q = quantique
Magnétomètre à He^4 LEPES	2,4	6,5	5,4	S.C. Q (Si $m = 0,1 m_0$)
Cryostat à He^4 LEPES	4,2	6,2	10	S.C. (Q Si $m = 0,1 m_0$)
Cryostat à He^3 LEPES	0,3	7,5	0,59	Q
Cryostat à He^4 SNCI-MPI	2,6	20	1,91	\approx Q
Cryostat à dilution SNCI	0,07	12	0,086	Q

Tableau 2.2 : Régimes limites disponibles dans les différents cryostats utilisés pour l'étude des phénomènes quantiques :

$$x = \frac{2\pi^2 k_B T}{\hbar\omega_c} = 14,70 \frac{T(K)}{B(T)}$$

Une composante ρ_{osc} apparaît en régime quantique dans la magnéto-résistivité transverse (ρ_{xx} ou ρ_{yy}) ou longitudinale (ρ_{zz}). Elle apparaît également dans les composantes non diagonales du tenseur de résistivité. La résistivité de Hall ρ_{yx} oscille, de la même façon que les magnéto-résistances quand B varie. Ces oscillations sont la manifestation macroscopique du même effet : la modification de la densité d'état à la surface de Fermi par le champ magnétique.

2-4 - Influence du spin de l'électron

Le spin $\sigma = \frac{1}{2}$ dédouble chaque extremum quantique, puisque chaque niveau de Landau est décomposé en deux sous niveaux

$$\epsilon_{n,\pm} = \left(n + \frac{1}{2} \pm \frac{\nu}{2}\right) \hbar\omega_c$$

Le dédoublement d'une série d'oscillations en deux sous séries provoqué par le spin, le "spin splitting" n'est observable que si l'écart entre les deux sous niveaux $\nu \hbar\omega_c = g \mu_B B$ est supérieur à kT et à kT_D . Ce clivage apparaît plus facilement à champ fort. Le maximum de ρ_{osc} ou de M_{osc} correspondant au premier niveau de Landau apparaissant à B_{10} , B_{10} étant donné par l'équation (75) rectifié par l'équation (84).

$$B_{10} = n^{2/3} \frac{\hbar}{e} (\pi^2)^{2/3} 2^{-1/3} \quad (93)$$

se voit clivé en deux maxima apparaissant à

$$B_{1-} = n^{2/3} \frac{\hbar}{e} (\sqrt{2} \pi^2)^{2/3} (1 + \sqrt{1-\nu})^{-2/3} \quad (94)$$

et à

$$B_{1+} = n^{2/3} \frac{\hbar}{e} (\sqrt{2} \pi^2)^{2/3} (1 + \sqrt{1+\nu} + \sqrt{\nu})^{-2/3} \quad (95)$$

Remarquons que $B_{1+} < B_{1-}$. Lorsque $\nu \rightarrow 0$ B_{1-} et B_{1+} convergent vers B_{10} . Faire tendre ν vers 0 revient, mathématiquement, à négliger le spin, ce qui est justifié, physiquement, dès que la température ou la largeur du niveau de Landau deviennent grandes comparé à $\nu \hbar\omega_c$. Lorsque ν est faible, l'écart

entre les maxima peut être calculé par un développement limité

$$\frac{\Delta B_1}{B_{1-}} \approx \frac{\nu^{1/2}}{3} \quad (96)$$

2-5 - Le régime ultraquantique

Ce régime est obtenu lorsque le champ magnétique est suffisant pour que le niveau de Landau $n = 1$ soit situé au-dessus de ϵ_F :
 $\epsilon_F < \frac{3}{2} \hbar \omega_c$. Tous les électrons peuplent alors le niveau fondamental $n = 0$. Dans ce régime, la magnétorésistance croît très rapidement.

Les électrons restent dégénérés tant que $\epsilon_F > \frac{1}{2} \hbar \omega_c$. En absence de champ magnétique, ϵ_{F0} est donné par l'équation (75).

En présence d'un champ, dans la limite où les deux sous niveaux + et - peuvent être confondus ($\nu \rightarrow 0$) la concentration électronique est reliée à l'énergie de Fermi par intégration de l'équation (71) qui ne comprend plus que le terme $n = 0$.

$$n = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \hbar \omega_c \int_0^{\epsilon_F} (\epsilon - \frac{1}{2} \hbar \omega_c)^{-1/2} d\epsilon \quad (97)$$

L'énergie $\epsilon - \frac{1}{2} \hbar \omega_c$ n'est autre que l'énergie de translation suivant z.

La bande de Landau $n = 0$ est peuplée jusqu'à l'énergie de Fermi

$$\epsilon_F = \epsilon_{Fz} + \frac{1}{2} \hbar \omega_c \quad (98)$$

L'équation 97 prend la forme

$$n = 2\pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \hbar \omega_c \int_0^{\epsilon_{Fz}} \epsilon_z^{-1/2} d\epsilon_z \quad (99)$$

Il s'ensuit que

$$\epsilon_{Fz} = \epsilon_{F0} \left(\frac{\epsilon_{F0}}{3/2 \hbar \omega_c} \right)^2 \quad (100)$$

L'énergie cinétique de translation par rapport à z, $\epsilon_z = \frac{1}{2} \epsilon_{Fz}$, décroît donc très rapidement comme B^{-2} . Les électrons sont "gelés" par le champ magnétique dans des états situés, dans l'espace réciproque, dans un disque

plat de surface $\pi k_{F\perp}^2 = \frac{\pi m \omega_c}{\hbar}$ et d'épaisseur $k_{Fz} = \frac{(2m \epsilon_{Fz})^{1/2}}{\hbar}$

Les propriétés de transport d'un conducteur dégénéré sont profondément modifiées en régime ultra quantique, du fait de la déformation drastique de la surface de Fermi. Les collisions que subissent les porteurs sont modifiées, ainsi que le type de distribution décrivant les porteurs.

Les magnéto-résistivités longitudinale et transverse sont liées aux composantes du tenseur de conductivité par les relations

$$\rho_{//} = \sigma_{zz}^{-1}, \quad \rho_{\perp} = \left(\frac{B}{ne}\right)^2 \sigma_{xx} \quad (101)$$

Adam et Holstein ont étudié en fonction de la statistique et des processus de diffusion caractérisant les porteurs, les comportements de $\rho_{//}$ et ρ_{\perp} en fonction du champ magnétique et de la température [7]. Ils sont regroupés dans le tableau 2-3.

TABLEAU ADAMS ET HOLSTEIN
Variation ρ_{\perp} et $\rho_{//}$

Variation of resistivity with H, T in the ultra quantum limit (from Adams and Holstein [7])

Scattering mechanism	Degenerate statistics		Non-degenerate statistics	
	ρ_{\perp}	$\rho_{//}$	ρ_{\perp}	$\rho_{//}$
Low-temp. Acoustical	$\sim H^{11/2} T^0$	$\sim H^{5/2} T^0$	$\sim H^{-1} T^{-1/2}$	$\sim H^{-1/2} T^{-1/2}$
High-temp. Acoustical	$\sim H^5 T$	$\sim H^3 T$	$\sim H^2 T^{-1/2}$	$\sim H T^{-1/2}$
Point defect	$\sim H^5 T^0$	$\sim H^3 T^0$	$\sim H^2 T^{-1/2}$	$\sim H T^{-1/2}$
Low-temp. piezoelectric	$\sim H^{9/2} T^0$	$\sim H^{7/2} T^0$	$\sim H^{-1/2} T^{-1/2}$	$\sim H^{-1} T^{-1/2}$
High-temp. piezoelectric	$\sim H^4 T$	$\sim H T$	$\sim H^{-1/2}$	$\sim H^{-1} T^{-1/2}$
High-temp. optical	$\sim H^4 T$	$\sim H T$	$\sim H T^{-1/2}$	$\sim H^0 T^{-1/2}$
Ionized-impurity	$\sim H^4 T^0$	$\sim H^3 T^0$	$\sim H^2 T^{-1/2}$	$\sim H^0 T^{-1/2}$

Tableau 2-3 : Variation de la résistivité en régime ultraquantique en fonction de H ($\equiv B$) et de T [7].

Les magnéto-résistivités résultant des seules diffusions des électrons sur les impuretés ont été calculées par différents auteurs.

La magnéto-résistivité longitudinale :

. Pour une distribution dégénérée, en utilisant l'équation de Boltzman, Argyes et Adams [8] obtiennent les expressions

$$\rho_{//} \sim B^3 T^0 \quad \text{si } k_{zF} r_s > 1 \quad (102)$$

$$\rho_{//} \sim B^{-2} T \quad \text{si } k_{zF} r_s < 1 \quad (103)$$

r_s est le rayon d'écrantage du potentiel de Thomas-Fermi

$$\frac{1}{r_s^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \frac{n}{2 \epsilon_{Fz}} \quad (104)$$

. Pour une distribution non dégénérée, Kubo [9] obtient

$$\rho_{//} \sim B^0 \quad (105)$$

La magnétoconductivité transverse ne peut être calculée à l'aide de l'équation de Boltzman à cause de la quantification des orbites cyclotrons dans le plan normal au champ magnétique.

Kubo, suivant une approche quantique, prédit que

$$\rho_{\perp} \sim a^4 B^3 \quad \text{dans le cas dégénéré} \quad (106)$$

$$\text{et } \rho_{\perp} \sim a^4 B^0 \quad \text{dans le cas non dégénéré} \quad (107)$$

Le coefficient a est constant dans une distribution non dégénérée, tandis que dans une distribution dégénérée

$$a \sim B^0 \quad \text{si } k_{Fz} r_s > 1 \quad (108)$$

$$a \sim B^{-2} \quad \text{si } k_{Fz} r_s < 1 \quad (109)$$

Pour récapituler, nous pouvons noter la dépendance en champ magnétique de $\rho_{//}$ et ρ_{\perp}

. Distribution non dégénérée

$$\rho_{\perp} \text{ et } \rho_{//} \sim B^0 \text{ (avec parfois } \rho_{//} \text{ négatif)} \quad (110)$$

. Distribution dégénérée

$$. k_{Fz} r_s > 1$$

$$\rho_{\perp} \text{ et } \rho_{//} \sim B^3 \quad (111)$$

$$. k_{Fz} r_s < 1$$

$$\rho_{\perp} \text{ et } \rho_{//} \sim B^{-5} \quad (112)$$

Dans la limite des champs très intenses $k_{Fz} \sim B^{-1}$ et $r_s \sim B^{-1}$: la dernière condition $k_{Fz} r_s < 1$ peut être remplie.

Ces équations donnent l'évolution des composantes non oscillantes des magnétorésistivités en régime ultraquantique. La contribution oscillante demeure et un maximum des magnétorésistivité apparaît lorsque le sous niveau de Landau $0^+ (n = 0 \sigma = +\frac{1}{2})$ d'énergie $\frac{\hbar\omega_c}{2}(1 + \nu)$ atteint le niveau de Fermi. Le champ appliqué est alors

$$B_{0+} = n^{2/3} \frac{\hbar}{e} (\pi^2 \sqrt{2})^{2/3} \nu^{-1/3} \quad (113)$$

En fait, des corrections sont à faire sur B_{0+} , qui proviennent des effets de dégénérescence incomplète. B_{0+} est déplacé vers les bas champs par les facteurs multiplicatifs

$$\left(1 + 0.53 \left(\frac{kT}{\nu \hbar \omega} \right)^{1/2} \right)^{-2/3} \quad (114)$$

et

$$\left(1 + \left(\frac{kT_D}{\nu \hbar \omega} \right)^{1/2} \right)^{-2/3} \quad (115)$$

similaires aux facteurs donnés dans les équations (86) et (87).

Si le maximum 0^+ requiert un champ trop important pour être observé, il est parfois possible d'observer le premier minimum $n = \frac{1}{2}$. Ce minimum, dédoublé par le spin, apparaît lorsque le champ magnétique atteint les valeurs

$$B_{1/2+} = \frac{\hbar}{e} n^{2/3} (2\pi^2)^{2/3} (1 + \sqrt{1+2\nu})^{-2/3} \quad (116)$$

ou

$$B_{1/2-} = \frac{\hbar}{e} n^{2/3} (2\pi^2)^{2/3} (1 + \sqrt{1-2\nu})^{-2/3} \quad (117)$$

Ces valeurs sont calculées pour un faible spin splitting $\nu < \frac{1}{2}$.

Lorsque $\nu \rightarrow 0$

$$\frac{\Delta B_{1/2}}{B_{1/2}} \sim \frac{2}{3} \nu \quad (118)$$

l'écart est linéaire en ν .

2-6 - Effets quantiques dans un espace à deux dimensions [10-11].

Les phénomènes quantiques étudiés ci-dessus résultent de la variation de la densité d'état d'un gaz de fermions à trois dimensions : à cause de la quantification de l'énergie dans le plan perpendiculaire au champ magnétique, le gaz 3D apparaît comme un gaz monodimensionnel dont l'énergie varie de façon continue et monotone entre deux niveaux de Landau ϵ_n grâce à l'ajustement du paramètre k_z . Lorsque le vecteur d'onde électronique est bloqué suivant z , la densité d'état est nulle en dehors des valeurs discrètes ϵ_n . Les phénomènes quantiques qui découlent de cette densité d'état sont différents de ceux décrits précédemment.

Dans un espace 2D les électrons ne peuvent se déplacer que dans un plan (\vec{x}, \vec{y}) . La composante k_z du vecteur d'onde électronique est nulle. Ce modèle, apparaissant au premier abord comme un modèle théorique, décrit bien les caractères d'un système physique, celui des couches d'inversion dans les hétérostructures de semiconducteurs. Ces couches d'inversion ont été étudiées

dans plusieurs composants : MOSFET, IGFET, MISFET, ... L'épaisseur des couches d'inversions est de quelques dizaines d'angstroms.

La densité d'état d'un système 2D soumis à un champ magnétique a l'expression suivante, dans l'approximation de Born

$$g(\epsilon) = p \sum_n \left(1 - \left(\frac{\epsilon - \epsilon_n}{\Gamma_n} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (119)$$

Γ_n et p sont la largeur et la dégénérescence du $n^{\text{ème}}$ niveau de Landau.

$p = 2 \frac{eB}{h}$ lorsque la dégénérescence de chaque état résulte uniquement de B et du spin ($s = \frac{1}{2}$). p a la dimension de l'inverse d'une surface ;

$p = \frac{1}{2\pi l^2}$. l est le rayon de l'orbite directe du premier niveau de Landau, au travers de laquelle le flux de B est égal au quantum fondamental.

$$\phi_0 = 2\pi l^2 B = \frac{h}{2e} \quad (120)$$

En champ magnétique intense la conductivité électrique s'écrit

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \left(\frac{\Gamma_{xx}}{\Gamma_n} \right)^2 \left(1 - \left(\frac{\epsilon - \epsilon_n}{\Gamma_n} \right)^2 \right) \quad (121)$$

ϵ_n étant le niveau de Landau le plus proche de ϵ et f la distribution de

Fermi Dirac, tandis que la conductivité de Hall prend la forme

$$\sigma_{xy} = -\frac{ne}{B} + \Delta \sigma_{xy} \quad (122)$$

avec

$$\Delta \sigma_{xy} = \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \int d\epsilon \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \frac{\Gamma_{xy}^4}{\hbar \omega_c \Gamma_n^3} \left(1 - \left(\frac{\epsilon - \epsilon_n}{\Gamma_n} \right)^2 \right)^{3/2} \quad (123)$$

Lorsque les diffusions sont à courte portée,

$$(\Gamma_{xx})^2 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \Gamma^2 \quad \text{tandis que} \quad (\Gamma_{xy})^4 = \left(n + \frac{1}{2} \right) \Gamma^2$$

La densité d'état $g(\epsilon)$ est une somme de demi éllipsoïdes centrés, sur chaque ϵ_n et de largeur $2 \Gamma_n$ (fig. 2-7). $g(\epsilon)$ est donc périodique, ainsi que $\sigma_{xx}(\epsilon)$ et $\Delta \sigma_{xy}(\epsilon)$.

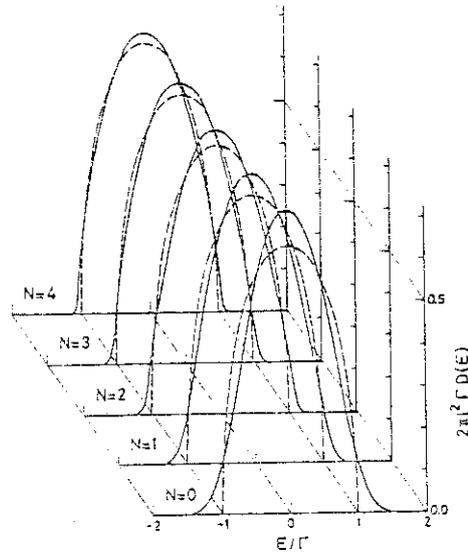


Figure 2-7 : Densité d'état à deux dimensions des différents niveaux de Landau [10].

$\sigma_{xx}(\varepsilon)$ et $\Delta\sigma_{xy}(\varepsilon)$ présentent des maxima qui à $T = 0$ K, ont pour valeur

$$\sigma_{xx})_p = \frac{e^2}{\pi h} \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{et} \quad \Delta\sigma_{xy})_p = \frac{\Gamma}{h\omega} \sigma_{xx})_p$$

Ces maxima correspondent aux énergies équidistantes des niveaux de Landau. Lorsque l'énergie coïncide avec un niveau de Landau, c'est-à-dire que tous les niveaux de Landau occupés sont pleins

$$\sigma_{xx} = \Delta\sigma_{xy} = 0 \quad \text{à} \quad T = 0 \text{ K} \quad (124)$$

et
$$\sigma_{xy} = -\frac{ne}{B} \quad (125)$$

La conductivité électrique est nulle car le dernier niveau de Landau étant plein aucune diffusion électronique d'un état occupé vers un état libre n'est possible. La conductivité de Hall a la valeur classique

$$\sigma_{yx} = -\sigma_{xy} = \frac{ne}{B} \quad (\text{fig. 2-8 et 2-9}).$$

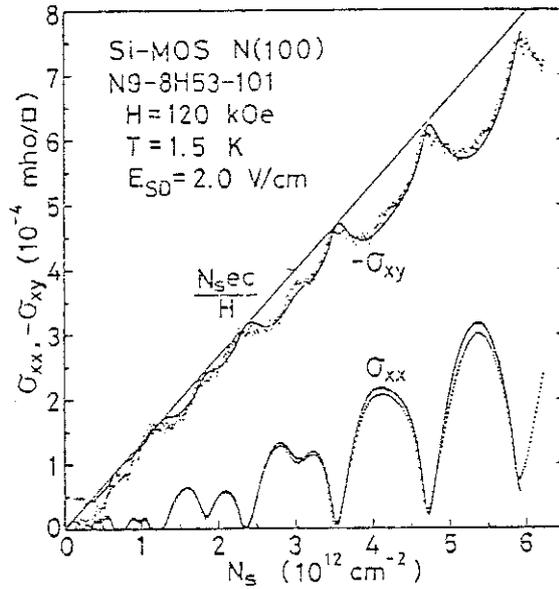


Figure 2-8 : Conductivité σ_{xx} et σ_{xy} dans un Si-MOS.
 La déformation de σ_{xx} aux faibles nombres quantiques
 (à faible N_s) est un effet de spin.

Les résistivités - magnétorésistivité transverse et la résistivité de Hall - qui s'expriment en fonction des conductivités

$$\rho_{xx} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad \text{et} \quad \rho_{xy} = - \frac{\sigma_{xy}}{(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2)}$$

ont pour valeurs, lorsque les niveaux de Landau occupés sont pleins :

$$\rho_{xx} = 0 \quad (130) \quad \text{et} \quad \rho_{xy} = - \frac{1}{\sigma_{xy}} \frac{B}{ne} = \frac{B}{ne} \quad (131)$$

La concentration électronique n est égale au nombre de niveaux occupés i multiplié par la dégénérescence d'un niveau de Landau $p = \frac{2eB}{h}$.

Il s'ensuit que

$$\rho_{xy} = \frac{h}{2e^2(i+1)} \quad (132)$$

La résistivité de Hall, indépendante de l'amplitude du champ magnétique est inversement proportionnelle au numéro du niveau plus 1. Le facteur de proportionnalité est la constante fondamentale $\frac{h}{2e^2}$, égale à

$2\pi/e$ près, à l'inverse de la constante de structure fine. ρ_{xy} conserve la valeur quantifiée $\frac{h}{2e^2(i+1)}$ tant que ρ_{xx} reste nulle. ρ_{xx} est nulle lorsque la condition

$$n = 2(i+1) \frac{eB}{h} \quad (133)$$

est réalisée. Lorsque cette condition est presque réalisée, ρ_{xx} est également nulle ; ceci résulte de la présence d'états localisés aux bords des niveaux de Landau. Lorsqu'on impose une variation de n ou de B , apparaissent des plages centrées sur les valeurs satisfaisant l'équation (133) où ρ_{xx} demeure nulle et ρ_{yz} demeure égale à $\frac{h}{e^2} \frac{1}{2(i+1)}$ du fait de la localisation. La tension de Hall présente donc des plateaux aux valeurs quantifiées universelles $1/2(i+1) h/e^2$: ces plateaux sont la manifestation la plus connue de l'"Effet Hall Quantique", étudié au MPI de Grenoble par K. Von Klitzing, lauréat du Prix Nobel 1985.

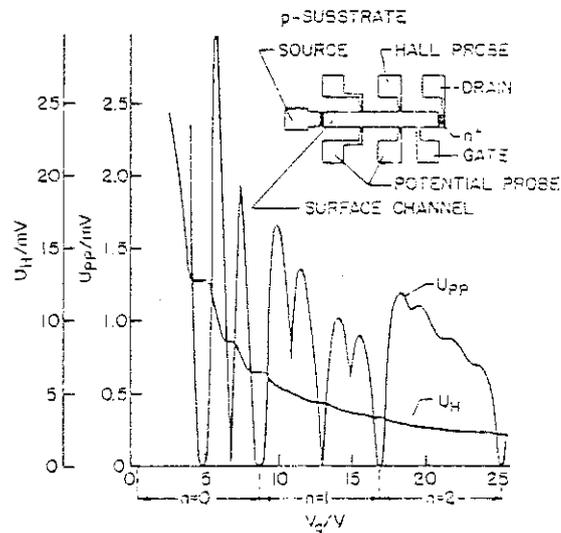


Figure 2-9 : Effet Hall (U_H) et magnétorésistivité (U_{pp}) dans un dispositif dessiné dans la partie supérieure plongé dans un champ de 18 T, à 1,5 K ; d'après Von Klitzing et Coll [10].

Les figures 2-10 et 2-11 montrent les plateaux quantifiés de ρ_{xy} et les annulations de ρ_{xx} dans différents systèmes. La variable d'abscisse est le champ magnétique ou la tension - porte, proportionnelle à la concentration électronique.

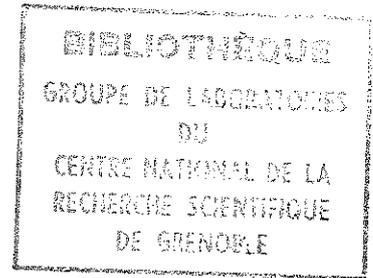
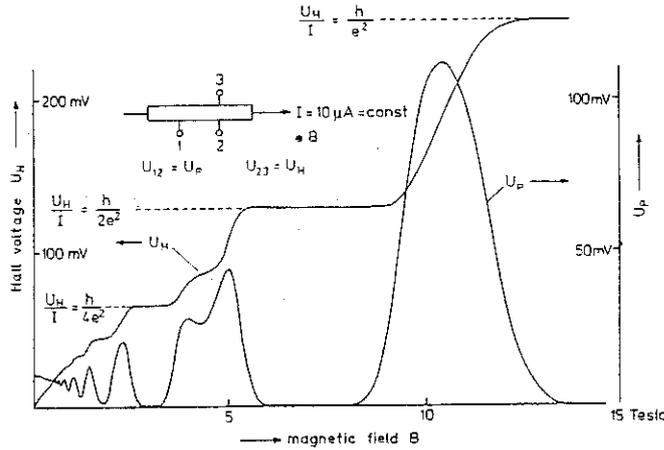


Figure 2-10 : Effet Hall (U_H) et magnétorésistivité longitudinale (U_p) dans une hétérostructure GaAs-Al_{0.3}Ga_{0.7}As en fonction du champ magnétique [11].

La distance séparant deux plateaux de résistivité de Hall est

$$\Delta \rho_{xy} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{(i+1)(i+2)} \quad (134)$$

Pour mettre en évidence cet effet, il est préférable de travailler sur les premiers niveaux quantiques. La concentration électronique, le nombre quantique et le champ appliqué sont reliés par l'équation (133). Aucune masse électronique n'intervient. Pour atteindre le premier niveau sous un champ extrême de 20 T, la concentration d'électrons doit être de l'ordre de grandeur de 10^{12} elec/cm².

En présence d'un champ magnétique moyen ou faible, les valeurs des maxima de σ_{xx} décroissent et celles de $\Delta\sigma_{xy}$ augmentent lentement lorsque le champ magnétique décroît, $\omega_c \tau$ restant supérieur à 1. Lorsque $\omega_c \tau$ devient inférieur à 1, σ_{xx} prend l'expression suivante :

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{1}{1 + (\omega_c\tau)^2} \left[1 - \frac{2(\omega_c\tau)^2}{1 + (\omega_c\tau)^2} \frac{2\pi^2kT}{\hbar\omega_c} x \right. \\ \left. \left(\text{sh} \frac{2\pi^2kT}{\hbar\omega_c} \right)^{-1} \cos \frac{2\pi\varepsilon_F}{\hbar\omega_c} \exp \left(- \frac{\Gamma}{\hbar\omega_c} \right) \right] \quad (135)$$

σ_{xx} possède une composante oscillant sinusoïdalement dont l'expression est peu différente de l'expression ρ_{osc} (équ. 88). A trois dimensions, le terme oscillant est multiplié par $\left(\frac{\hbar\omega}{\varepsilon_F}\right)^{1/2}$. Ce facteur découle de l'expression de $g(\varepsilon)$ mais ne modifie pas le rôle joué par la masse effective et la température de Dingle ($\Gamma = k_B T_D$). Leur détermination s'effectue par le même calcul, quelle que soit la dimension de l'espace.

2-7 - Rupture magnétique (Magnetic Breakdown) [3].

Un autre effet, en relation avec la mécanique quantique, peut se produire lorsque le champ magnétique est suffisant : la rupture magnétique. La figure 2-12 montre une géométrie de la surface de Fermi qui peut donner lieu à ce phénomène : plusieurs nappes de la surface de Fermi sont proches géométriquement. Un électron qui décrit sous l'effet du champ magnétique une orbite ouverte ondulée parallèle à \vec{x} peut sauter, si l'énergie nécessaire Δ n'est pas trop grande, sur une orbite elliptique qu'il décrit ensuite. Ce saut d'une orbite, sur une autre, non prévue dans une théorie semi-classique, se produit, d'après Blount [12], avec la probabilité

$$P \propto \exp \left(- a \frac{\Delta^2}{\varepsilon_F \hbar \omega_c} \right) \quad (136)$$

a étant de l'ordre de 1.

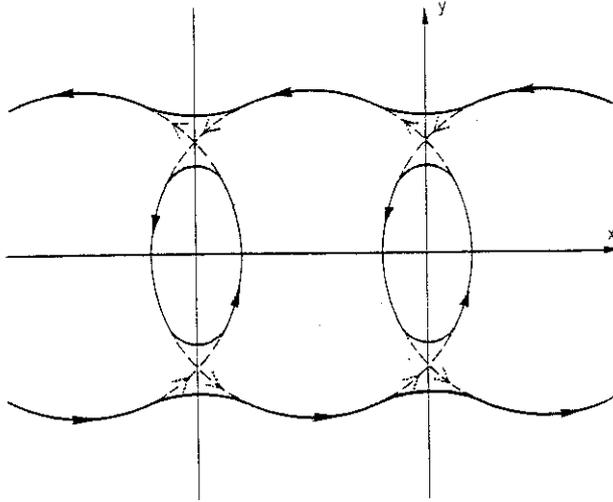


Figure 2-11 : Géométrie d'orbites électroniques - trait continu - permettant le saut d'une orbite à une autre - trait pointillé - sous l'effet d'un champ magnétique . C'est une rupture magnétique (magnetic breakdown).

Ce phénomène se produit lorsque le champ magnétique est suffisant pour satisfaire l'équation

$$B > B_0 = \frac{a^2 m}{\epsilon_F \hbar e} \quad (137)$$

B peut être de l'ordre de quelques Teslas. Cette possibilité que possède un électron de changer de trajectoire peut avoir d'importantes conséquences sur les propriétés galvanomagnétiques : par exemple

. La modification du nombre effectif de porteurs si la rupture magnétique couple une orbite de type électron à une orbite de type trou.

. La modification de la dépendance de la magnéto-résistance en fonction de B, si les mobilités sur les deux orbites sont différentes.

. La modification de la période des oscillations quantiques ou l'apparition de nouvelles oscillations, puisque la période des oscillations est proportionnelle à l'aire de l'orbite. Dans une direction favorable donnée, la rupture magnétique est un effet dépendant, en première approximation, de

la seule amplitude du champ magnétique.

3 - LE POUVOIR THERMOELECTRIQUE DES METAUX [1-13]

Nous souhaitons rappeler dans cette partie une des propriétés thermoélectriques des métaux : le pouvoir thermoélectrique (PTE). Il porte le nom, dans la théorie classique du transport, de coefficient Seebeck (S).

3-1 - Les coefficients thermoélectriques

Considérons un système peuplé de porteurs électriques susceptibles de transporter de l'énergie. L'application conjuguée d'un champ électrique et d'un gradient de température induit un courant de charge \vec{J} et un courant d'énergie \vec{J}_Q reliés à \vec{E} et $\vec{\nabla}T$ par les relations :

$$\vec{J} = L_{EE} \vec{E} + L_{ET} \vec{\nabla}T \quad (138)$$

$$\vec{J}_Q = L_{TE} \vec{E} + L_{TT} \vec{\nabla}T \quad (139)$$

Les porteurs sont en équilibre thermodynamique. Une température est définie en tout point du système et les porteurs sont décrits par une loi de distribution.

Dans l'état stationnaire, le flux de porteurs produit une variation

d'entropie :

$$\frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial t} = \frac{\vec{J} \cdot \vec{E}}{T} + \frac{\vec{J}_Q \cdot \vec{\nabla}T}{T} \quad (140)$$

Cette variation s'exprime sous la forme

$$\frac{\partial \mathcal{Y}}{\partial t} = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{X}_i \quad (141)$$

où \vec{J}_i sont les courants généralisés (\vec{J} et \vec{J}_Q) et \vec{X}_i les forces conjuguées généralisées ($\frac{\vec{E}}{T}$ et $\vec{\nabla} \frac{1}{T} = -\frac{\vec{\nabla}T}{T^2}$).

Les coefficients α_{ij} reliant les courants généralisés aux forces généralisées

$$J_i = \sum_j \alpha_{ij} X_j \quad (142)$$

vérifient les relations d'Onsager

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (143)$$

qui se réduisent, dans le cas étudié ci-dessus, à

$$L_{ET} = - L_{TE}/T \quad (144)$$

Dans un composé isotrope, les coefficients L_{ij} sont scalaires. On définit alors les coefficients thermoélectriques suivants :

. Le coefficient Seebeck S , ou pouvoir thermoélectrique (PTE)

En absence de courant électrique ($J = 0$) il relie le champ électrique au gradient thermique :

$$\vec{E} = S \vec{\nabla} T \quad (145)$$

et vaut

$$S = - L_{ET}/L_{EE} \quad (146)$$

. Le coefficient Peltier π

En l'absence de gradient thermique, il relie le courant \vec{J}_Q au courant électrique

$$\vec{J}_Q = \pi \vec{J} \quad (147)$$

et vaut

$$\pi = L_{TE}/L_{EE} \quad (148)$$

Deux autres coefficients expérimentaux peuvent être définis :

. La conductivité électrique, définie à gradient thermique nul :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (149)$$

qui vaut

$$\sigma = L_{EE} \quad (150)$$

. La conductivité thermique κ , définie à courant électrique nul

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (151)$$

qui vaut

$$\kappa = - \left(L_{TT} - \frac{L_{TE} L_{ET}}{L_{EE}} \right) \quad (152)$$

Les deux coefficients thermoélectriques sont interdépendants :

$$\pi = S T \quad (153)$$

Cette relation est connue comme la première relation de Kelvin.

Les équations (138) et (139) peuvent être réécrites pour faire apparaître les coefficients expérimentaux σ , κ , π :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} - \sigma S \vec{\nabla} T \quad (154)$$

$$\vec{J}_Q = \sigma S T \vec{E} - (\kappa - S^2 \sigma T) \vec{\nabla} T \quad (155)$$

Cette dernière équation prend aussi l'expression

$$\vec{J}_Q = S T \vec{J} - \kappa \vec{\nabla} T = \pi \vec{J} - \kappa \vec{\nabla} T \quad (156)$$

La variation d'entropie provoquée par ce courant de chaleur est alors :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = \frac{1}{T} \left[- \vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} T) + \frac{J^2}{\sigma} + T \frac{\partial S}{\partial T} \vec{J} \cdot \vec{\nabla} T \right] \quad (157)$$

Le premier terme est l'entropie produite par le courant d'énergie $\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T$, provoquée par le seul gradient thermique. Le second est associé à l'effet Joule : il provient du seul courant électrique J . Le troisième terme est un terme supplémentaire qui apparaît lors de la présence simultanée d'un courant et d'un gradient. Il traduit l'effet Thomson. Le coefficient de proportionnalité à $\vec{J} \cdot \vec{\nabla} T$ est

$$\sigma_T = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad \text{appelé coefficient Thomson.}$$

La variation d'entropie provoquée par l'effet Thomson est du signe du produit $\vec{J} \cdot \vec{\nabla} T$: elle dépend donc de l'orientation relative du courant et du gradient. Il y a réversibilité de l'effet par inversion du courant ou du gradient thermique. L'équation est connue comme la seconde relation de Kelvin.

3-2 - Effets thermoélectriques dans un ensemble de conducteurs

Il est possible de mesurer le coefficient Seebeck, soit directement, soit de façon indirecte par la mesure du coefficient Pelatier ou du coefficient Thomson et les formules

$$S = \pi/T \quad \text{et} \quad S = \int_0^T \frac{\sigma_T}{T} dT \quad (158)$$

Cette dernière expression permet la détermination absolue du pouvoir thermoélectrique. La mesure de π et σ nécessite cependant une mesure précise du transport d'énergie au travers du conducteur étudié : ceci est parfois difficile à mettre en oeuvre lorsque les conducteurs sont très petits. C'est pourquoi on préfère une mesure directe du pouvoir thermoélectrique, basée sur une mesure de tension électrique : cette mesure cependant ne fournit qu'une valeur relative du PTE du conducteur étudié, comme le montre le raisonnement suivant.

Considérons (fig. 2-12) un ensemble de conducteurs reliant l'échantillon (E) à un voltmètre. L'échantillon est soudé à deux fils de même nature 1 et 2, eux-mêmes soudés à deux autres fils identiques 3 et 4. Les fils 3 et 4 sont branchés au voltmètre situé à la température ambiante T' . Les soudures entre 1 et 3 et 2 et 4 sont thermalisées à la température T . Les extrémités de l'échantillon sont à des températures T_1 et T_2 , de telle sorte que, en absence de tout courant, la différence de température $T_1 - T_2$ produit aux extrémités de l'échantillon la différence de potentiel

$$\Delta V = \int_{T_2}^{T_1} S dT = S (T_1 - T_2) \quad (159)$$

Considérons les potentiels chimiques des différents métaux. Ceux-ci varient avec la température : pour l'échantillon

$$\mu_E^{T_1} - \mu_E^{T_2} = \Delta V = S (T_1 - T_2) \quad (160)$$

A chaque soudure isotherme, en absence de courant, pour deux connecteurs i et i'

$$\mu_i^{T_j} = \mu_{i'}^{T_j} \quad (161)$$

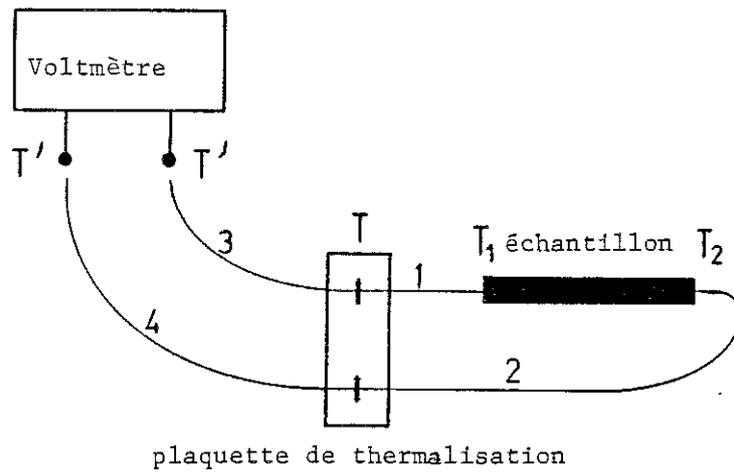


Fig. 2.12. : Représentation schématique de la mesure du PTE.
Les connexions électriques 1-2-3 et 4 relient
l'échantillon au voltmètre.

si bien que la tension ΔU apparaissant aux bornes du voltmètre, résultant des différents effets thermoélectriques :

$$\Delta U = \mu_3^T - \mu_3^{T'} + \mu_1^{T'} - \mu_1^{T_1} + \mu_E^{T_1} - \mu_E^{T_2} + \mu_2^{T_2} - \mu_2^{T'} + \mu_4^{T'} - \mu_4^T$$

$$\Delta U \text{ vaut } \int_T^{T'} (S_3 - S_4) dT + \int_{T'}^{T_1} (S_1 - S_2) dT + \int_{T_1}^{T_2} (S - S_2) dT \quad (162)$$

Puisque les fils de connection sont identiques, $S_3 = S_4$ et $S_1 = S_2$ la tension ΔU vaut :

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (S - S_2) dT = V - \int_{T_1}^{T_2} S_2 dT \quad (163)$$

ΔU est indépendante

- . de la nature des connecteurs 3 et 4, pourvu qu'ils soient identiques et que leurs extrémités soient aux mêmes températures,
- . de la température T des soudures entre les connecteurs 1 et 3, 2 et 4, pourvu que ces soudures soient à la même température et que les connecteurs situés de part et d'autre soient identiques.

ΔU dépend uniquement du pouvoir thermoélectrique du couple des derniers connecteurs. Le PTE mesuré est la valeur du PTE de l'échantillon par rapport à celui des derniers connecteurs.

$$\frac{\Delta U}{\Delta T} = S - S_2 \quad (164)$$

Dans notre montage expérimental, ces derniers connecteurs sont en cuivre.

3-3 Expression du PTE d'un métal

Dans un métal isotrope, les électrons de conduction, décrits par une distribution de Fermi Dirac f_0 , assurent en présence d'un champ électrique et d'un gradient thermique le transport de charge et d'énergie. L'équation

de Boltzmann permet de calculer les coefficients L_{ij} :

$$L_{EE} = e^2 \kappa_0 \quad (165)$$

$$L_{ET} = -\frac{1}{T} L_{TE} = -\frac{e}{T} \kappa_1 \quad (166)$$

$$L_{TT} = \frac{1}{T} \kappa_2 \quad (167)$$

$$\text{où } \kappa_n = -\frac{1}{3} v_k^2 \tau(k) (\epsilon_k - \epsilon_F) \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_k} d^3k \quad (168)$$

Tandis que la conductivité thermique s'écrit

$$\kappa = \frac{1}{T} (\kappa_2 - \kappa_1^2 / \kappa_0) = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e^2} \sigma(\epsilon_F) \quad (169)$$

le pouvoir thermoélectrique s'écrit

$$S = \kappa_1 / eT \kappa_0 \quad (170)$$

$$\text{Soit } S = \frac{2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \left(\frac{\partial \ln \sigma(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon = \epsilon_F}$$

Cette expression relie directement le pouvoir thermoélectrique à certaines grandeurs expérimentales : température, conductivité électrique. La difficulté réside cependant dans l'expression explicite de $\sigma(\epsilon)$ qui permet de calculer $\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon}$. Comme pour les effets galvanomagnétiques, on a recours à certains modèles dans la limite desquels il est possible d'expliciter $\sigma(\epsilon)$. Le PTE d'un métal quelconque s'exprime à partir du modèle qui le décrit au mieux dans la gamme de température considérée, à l'aide d'un facteur multiplicatif ξ , paramètre thermoélectrique.

Si les porteurs sont caractérisés par une masse effective isotrope

m

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (171)$$

La dépendance de σ par rapport à ϵ provient de l'expression de $\tau(\epsilon)$. Le temps de vie du porteur dépend de l'énergie du porteur suivant une loi qui varie avec la nature des processus de diffusion auxquels sont soumis les porteurs.

Si $\tau(\epsilon) = \epsilon^m$, S est proportionnel à T suivant la loi :

$$S = \frac{\pi^2}{3e} \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F} \left(\frac{3}{2} + m \right) \quad (172)$$

S est du signe de la charge des porteurs (si $m > -\frac{3}{2}$). Plusieurs modèles simples peuvent être envisagés, conduisant aux variations suivantes :

. $\tau(\epsilon) = \epsilon^0$ τ indépendant de ϵ_F

$$S = \frac{\pi^2}{2e} \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F} \quad (173)$$

. $\tau(\epsilon) \propto \epsilon^{-1/2}$

$$S = \frac{\pi^2}{3e} k_B^2 \frac{T}{\epsilon_F} \quad (174)$$

Ce modèle décrit un métal où le libre parcours moyen $l = \tau v_F$ est constant.

τ est alors inversement proportionnel à la vitesse des porteurs et donc à $\epsilon^{-1/2}$: $\tau = l/v \propto \epsilon^{-1/2}$.

Ce modèle correspond à un système d'électrons libres, dont le pouvoir thermo-électrique, proportionnel à la température, suit la loi [1-13] :

$$S_{el} = - \frac{\pi^2}{3|e|} \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F} = -2,45 \cdot 10^{-2} \frac{T}{\epsilon_F} \text{ } \mu\text{V/K} \quad (175)$$

(ϵ_F est exprimé en eV).

Ce modèle décrit donc un métal dans la limite où ses électrons de conduction peuvent être considérés comme libres. A basse température, lorsque l'on atteint la résistivité résiduelle, le libre parcours moyen est défini par la concentration d'impureté : le PTE provenant des diffusions élastiques vérifie l'équation (175). Il tend à s'annuler quand T tend vers 0.

. $\tau = \epsilon^{3/2}$

$$S = \frac{\pi^2}{e} k_B^2 \frac{T}{\epsilon_F} \quad (176)$$

Ce modèle correspond à un gaz de fermions soumis à une interaction écran-tée avec un gaz de phonons de Debye. Ce cas décrit un métal à basse

température dans la gamme où interviennent les processus Umklapp.

Dans un métal quelconque, à un type de porteur où $\sigma(\epsilon) = C \epsilon^\xi$, l'expression générale du PTE s'écrit sous la forme :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e \epsilon_F} \xi \quad (177)$$

où ξ est le paramètre thermoélectrique. Il mesure l'écart du PTE réel par rapport à celui d'un gaz d'électrons libres.

Dans les métaux de transition, une contribution à la résistivité électrique provient d'une diffusion des électrons s sur les électrons d. Il s'ensuit que le libre parcours moyen est proportionnel à la densité d'état des électrons d $g_d(\epsilon)$.

Etant donné l'expression de S et de σ

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} 1 \times \Sigma \quad (178)$$

il apparaît dans S un terme supplémentaire qui modifie le coefficient de proportionnalité : par rapport à T : $\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(g_d(\epsilon))}{\partial \epsilon}$ (179)

Enfin, dans un composé à deux types de porteurs, lorsque la conductivité totale vérifie l'expression :

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h \quad (180)$$

le pouvoir thermoélectrique peut s'exprimer simplement en fonction des PTE

$$\text{partiels } S_i = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e_i} \frac{\partial \ln \sigma_i}{\partial \epsilon} \Bigg|_{\epsilon_F} \quad (182)$$

$$S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma}$$

3-4 Le phonon-drag

L'analyse du pouvoir thermoélectrique faite dans ces premiers paragraphes repose sur l'hypothèse de l'existence d'un seul type de porteurs, assurant à la fois le transport de l'énergie et de la charge et le

transport de l'énergie étant assuré par transfert d'énergie au cours de collisions élastiques.

Dans les métaux, la population de phonons peut aussi assurer un transport d'énergie : cette contribution supplémentaire, négligée jusqu'ici, ne peut pas l'être à basse température. Le système permettant la description des courants \vec{J} et \vec{J}_Q est donc le système électrons + phonons. Les phonons interagissent avec les électrons : cette interaction, qui varie en nature et en amplitude avec la température, est à l'origine d'une composante supplémentaire S_g au pouvoir thermoélectrique : le flux de phonons a un effet d'entraînement sur les électrons via l'interaction électron-phonon.

L'expression de S_g est la suivante [1]

$$S_g = \frac{4 \pi^3}{e} \frac{C_p}{k_F \Sigma} \left(- \frac{P_{pe}}{P_{pp}} \right) \quad (183)$$

C_p est la capacité calorifique des phonons, k_F et Σ sont le vecteur d'onde et la surface de Fermi associés aux porteurs de charge e . P_{pe} et P_{pp} sont les probabilités d'interaction électron-phonon et phonon-phonon, qui sont inversement proportionnelles aux temps d'interaction τ_{pp} et τ_{pe}

S_g s'écrit donc sous la forme

$$S_g = \frac{4 \pi^3}{e} \frac{C_p}{k_F \Sigma} \frac{\tau_{pp}}{\tau_{pe}} \quad (184)$$

Trois paramètres caractéristiques des phonons interviennent dans l'expression de S_g . La chaleur spécifique des phonons, le temps caractéristique des interactions e-p et le temps caractéristique des interactions p-p. Ce dernier temps doit, en toute rigueur, être remplacé par le temps de vie du phonon déterminé par toutes les diffusions que subissent les phonons à l'exception des diffusions e-p. Analysons la variation thermique de ces trois paramètres.

3-4-1 - Variation thermique des paramètres caractéristiques
des phonons d'un métal

- Chaleur spécifique

Dans un modèle de Debye, la chaleur spécifique d'un système de boson tridimensionnel dépend de la température, tant que $T < \theta$ (θ : température de Debye).

$$C = 9 N k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} dx \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} \quad (185)$$

à basse température

$$C \propto N k_B \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (186)$$

tandis qu'à haute température C tend vers la valeur de saturation

$$C = 3 N k_B \quad (187)$$

Remarquons qu'à basse température, la dépendance thermique de C est fixée par la dimensionnalité d du système de phonons. $C \propto T^d$.

- Interaction phonon-électron [1].

τ_{pe} peut s'exprimer, pour une température quelconque, à l'aide des fonctions

$$G_i = \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^i e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (188)$$

par la formule :

$$\tau_{pe} = \frac{3}{4} \tau_s \frac{\theta}{T} \frac{G_4}{G_5} \quad (189)$$

Cette expression tient compte des processus Umklapp. A haute température τ_{pe} tend vers la saturation τ_s .

- Interaction phonon-phonon [14].

Cette interaction étudiée par Peierls dans l'approximation harmonique est caractérisée par un temps d'interaction

$$\tau_{pp} \propto T^{-1} \quad T > \theta \quad (190)$$

et

$$\tau_{pp} \propto \exp\left(\frac{\theta}{2T}\right) \quad T \ll \theta \quad (191)$$

A basse température le temps de vie des phonons ne diverge pas comme τ_{pp} ; il est limité par les interactions phonon-limite du cristal.

- Interaction phonon-impureté.

La diffusion de phonons sur les impuretés s'apparente à la diffusion d'une onde sur un centre diffuseur décrite par Rayleigh en 1896. La probabilité de diffusion est proportionnelle à q^4 . Comme la distribution des phonons dépend de la température, $\langle q \rangle \propto T$ et

$$\tau_{pi} \propto \left(\frac{T}{\theta}\right)^{-4} \quad \text{pour } T \ll \theta \quad (192)$$

A haute température τ_{pi} tend vers une valeur constante, lorsque $T > \theta$

3-4-2 - Variation thermique de S_g

A haute température τ_{pi} , τ_{pe} et C_p tendent vers leurs valeurs de saturation tandis que $\tau_{pp} \propto T^{-1}$. Il en résulte :

$$S_g \propto \frac{k_B}{e} T^{-1} \quad T > \theta \quad (193)$$

A basse température, le temps de vie des phonons est limité par les effets de bord :

$$S_g \propto \frac{k_B}{e} C \propto \frac{k_B}{e} T^3 \quad (194)$$

S_g est donc faible, voire négligeable, à basse et à haute température : S_g ne se manifeste qu'aux températures "moyennes". Le maximum de S_g peut atteindre des valeurs de l'ordre de grandeur de $\frac{k_B}{e} = -86 \mu \text{ V/K}$ nullement négligeable devant la composante diffusive du PTE.

A haute température, le PTE d'un métal suit la loi de variation théorique

$$S = AT + \frac{B}{T}$$

A et B étant de même signe. Le phonon drag se manifeste à moyenne température par une déflexion de $|S|$ vers les valeurs positives, comme le montre la figure 2-13.

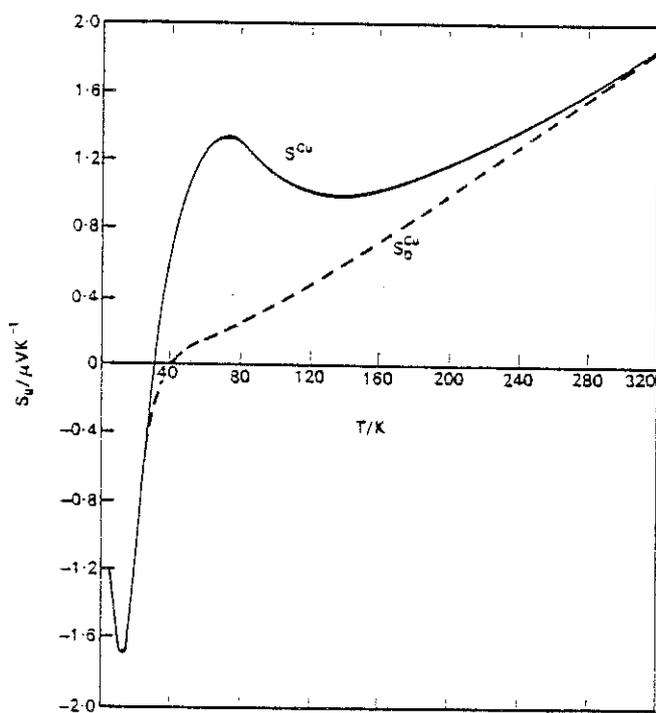


Figure 2-13 : Pouvoir thermo-électrique d'un échantillon de cuivre de haute pureté. La ligne en pointillé correspond à la contribution diffusive du PTE. L'écart entre les deux courbes provient du phonon-drag.

Divers effets sensibles à la température et négligés dans cette présentation peuvent modifier les valeurs de S : c'est ainsi que S peut décroître en valeur absolue et changer de signe sous l'effet de la température, sans que le signe des porteurs majoritaires du métal ne change.

REFERENCES

- [1] - J.M. Ziman, *Electrons and Phonons* (1963) Oxford Press.
- [2] - J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids* (1965) Cambridge Press.
- [3] - C.M. Hurd, *The Hall Effect in Metals and Alloys* (1972) Plenum Press.
- [4] - A.B. Pippard, *Rep. Progr. Phys.* 23 (1960) 176.
- [5] - E. Fawcett, *Adv. Phys.* 13 (1964) 139.
- [6] - S. Askenazy, *New Development in Semiconductors*, Ed. by P.R. Wallace, Noordhoff International Publishing, Leyden (1975) p. 333.
- [7] - E.M. Adams and T.D. Holstein, *J. Phys. Chem. Sol.* 10 (1959) 254.
- [8] - P.M. Argyres and E.M. Adams, *Phys. Rev.* 104 (1956) 900.
- [9] - R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jap* 12 (1957) 570.
- [10] - T. Ando, A.B. Fowler and F. Stern, *Rev. Modern Phys.* 54 (1982) 437 - 621 et réf. incluses.
- [11] - K.V. Klitzing, B. Tausendfreund, H. Obloh and T. Herzog, *Lect. Notes Phys.* Ed. G. Landwehr 177 (1983) 1-10.
- [12] - E.I. Blount, *Phys. Rev. B* 126 (1962) 1636.
- [13] - R.D. Barnard *Thermoelectricity in Metals and Alloys* (1972) Taylor and Francis.
- [14] - R. Peierls, *Ann. Phys.* 5 (1929) 1055.
- [15] - Y. Shapira, *Physics of Solids in Intense Magnetic Fields* (1969) 378, E.D. Haideurenakis éditeur, Plenum Press.

CHAPITRE III

LES COMPOSES OXYGENES DU MOLYBDENE

LES COMPOSES OXYGENES DU MOLYBDENE

Les propriétés physiques des oxydes de métaux de transition sont d'une grande variété qui est reliée à la diversité de leurs structures cristallines et de leurs structures de bandes.

Certains sont isolants, d'autres métalliques ou semi-conducteurs. Ils sont parfois le siège de transitions magnétiques ou électroniques (isolant-métal). Ces phénomènes sont d'autant mieux compris que l'on connaît avec précision la structure de bandes électroniques. Ce n'est pas toujours le cas, et l'on se contente souvent d'un diagramme schématique construit à partir des niveaux atomiques de l'oxygène et des métaux. Ce diagramme doit tenir compte à la fois de la symétrie cristalline et des symétries locales qui, déterminant les caractéristiques du champ cristallin, peuvent lever certaines dégénérescences.

Les propriétés des oxydes de métaux de transition dépendent fortement des propriétés des électrons d : ceux-ci, le plus souvent hybridés avec les électrons s ou p, forment des liaisons liantes ou antiliantes avec les électrons de l'oxygène ; les électrons non engagés dans ces liaisons peuplent la bande de conduction [1]. Les électrons d ont un caractère de plus en plus délocalisé lorsque le numéro de leur sous-couche augmente. Il en découle que la largeur de la bande de conduction, quand elle existe, croît avec le numéro de la sous-couche d, puisqu'elle est étroitement liée aux intégrales de recouvrement inter-sites qui dépendent directement de l'extension des orbitales.

Les propriétés physiques résultant de la faible délocalisation des électrons 3d ont été abondamment étudiées dans les oxydes des métaux de transition de la première série. Ces électrons jouent un rôle prépondérant dans les

propriétés magnétiques des oxydes de fer ou de chrome, dans les états de valence ordonnés des oxydes de vanadium, dans les transitions isolant-métal des oxydes de titane.

A l'opposé, la forte délocalisation des électrons 5d a été analysée en relation avec les propriétés de composés du tungstène ou du rhénium. L'originalité des oxydes de tungstène réside certainement dans l'apparition d'une supraconductivité.

Situés entre ces deux extrêmes, les oxydes de métaux de transition à sous-couche 4d incomplète ont été jusqu'ici peu étudiés. Parallèlement aux développements théoriques relatifs à la faible conductivité métallique, à la transition isolant-métal [2], à la conduction bipolaronique et supraconductrice, il s'avèrait intéressant d'étudier d'un point de vue expérimental les oxydes de molybdène. Cette étude sur Mo_4O_{11} en est une contribution qu'il convient de replacer dans la vaste famille des oxydes. C'est pourquoi, après une présentation des propriétés des divers oxydes de molybdène analysés ces vingt cinq dernières années, nous indiquerons les résultats publiés à l'étranger sur Mo_4O_{11} durant la réalisation de notre étude. Nous terminerons en évoquant les propriétés des bronzes oxygénés de molybdène.

1. LES OXYDES BINAIRES DU MOLYBDENE.

1.1. - CONFIGURATION ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE.

Le molybdène est un métal de transition de la classe VIb. Sa configuration électronique est : $1s^2, 1p^6, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^6, 4p^6, 5s^1, 4d^5$. Il peut prendre les degrés d'oxydation 0, IV, V ou VI.

1.2. - LES OXYDES IV ET VI.

Les oxydes les plus connus sont le dioxyde MoO_2 et le trioxyde MoO_3 .

1.2.1. - Le trioxyde de molybdène.

Correspondant au degré d'oxydation maximum du molybdène (+ 6), MoO_3 est un isolant : tous les électrons 4d du molybdène sont en effet engagés dans

des liaisons liantes ou antiliantes avec l'oxygène, et la bande électronique supérieure est entièrement pleine. La présence d'impuretés dans MoO_3 lui donne cependant des propriétés d'un semi-conducteur.

La structure cristalline de MoO_3 a été déterminée par Magneli [3] et par Kihlberg [4]. Elle est de symétrie orthorhombique (tableau 3.1) et peut être analysée de deux façons. La figure 3.1 représente la structure décrite à l'aide d'octaèdres MoO_6 disposés en feuillets parallèles à (010). Ces feuillets, faiblement liés les uns aux autres - MoO_3 est clivable selon ce plan - sont constitués de deux couches d'octaèdres se touchant par les sommets. La figure 3.2 montre que cette double couche peut être décrite aussi bien avec des octaèdres qu'avec des tétraèdres juxtaposés les uns aux autres parallèlement à [001] et se touchant par les sommets.

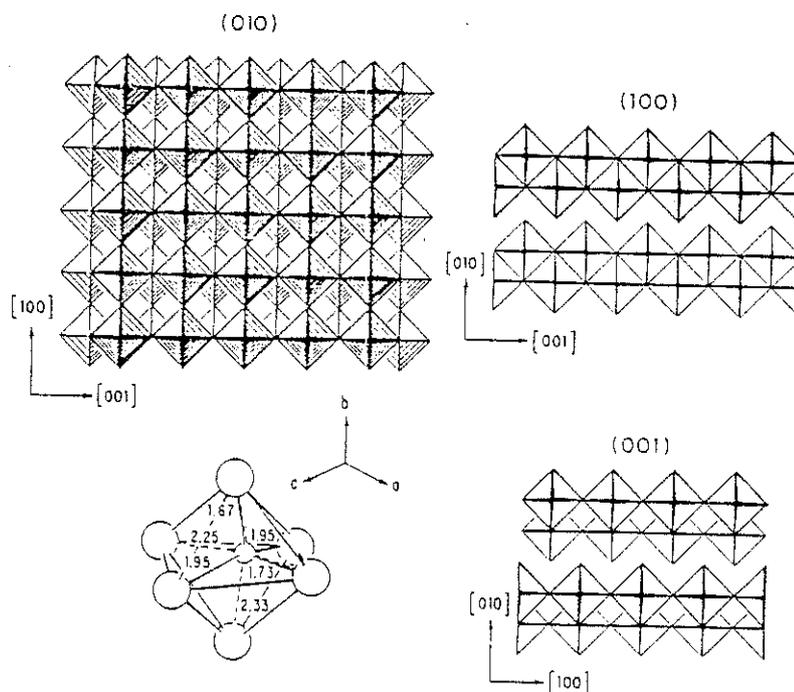


Figure 3.1

Structure cristalline projetée sur les trois plans principaux de MoO_3 . Cette structure est décrite avec des octaèdres MoO_6 .

Une conséquence directe de l'anisotropie de structure est l'anisotropie des propriétés catalytiques de MoO_3 , très utilisé en chimie organique. La présence de liaisons ioniques sur la face (100) ainsi que le faible encombrement stérique autour de ces liaisons facilitent la réaction d'oxydation de composés organiques à liaisons éthyléniques tels que le propylène [5].

Par ailleurs, l'illumination de MoO_3 par une lumière ultraviolette provoque une réduction partielle des ions Mo^{6+} en Mo^{5+} . Le transfert de charge entre ces deux types d'ions modifie la couleur de MoO_3 du blanc vers le bleu, ce qui lui confère des propriétés photochromiques [6].

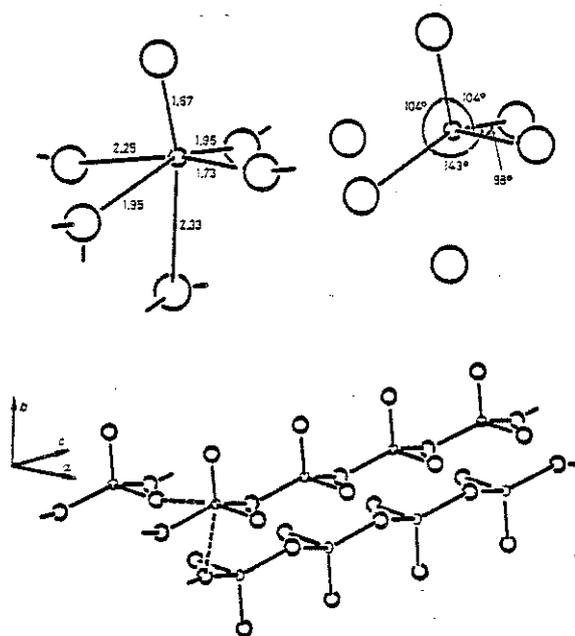


Figure 3.2

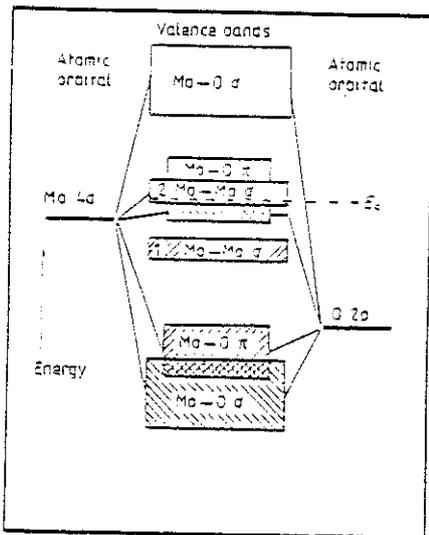
Structure cristalline de MoO_3 .

La double chaîne parallèle à [001] est décomposée en deux chaînes de tétraèdres MoO_4 .

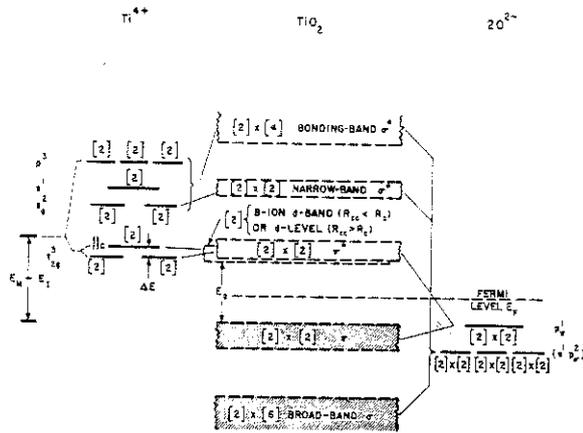
La partie supérieure explique le passage d'une description à l'aide d'octaèdres à une description à l'aide de tétraèdres.

1.2.2. - Le dioxyde de molybdène.

Correspondant au degré d'oxydation IV du molybdène et à la configuration $4d^2$, MoO_2 est un oxyde métallique, dont une structure de bandes schématique est représentée figure 3.3.a. Cette structure est très voisine de celle du rutile TiO_2 puisque ces deux oxydes ont des structures cristallines semblables. TiO_2 ($3d^0$) est isolant : la conduction métallique de MoO_2 provient du peuplement de la bande supérieure par les électrons d du molybdène.



(a)



(b)

Figure 3.3
Structures de bandes schématiques des oxydes isostructuraux
 MoO_2 (a) et TiO_2 (b)

La structure de ce composé est de symétrie monoclinique (tableau 1) ; cependant, elle est généralement présentée comme une structure cubique déformée de type rutile. La figure 3.4 montre les sites de molybdène aux centres d'octaèdres déformés d'oxygènes. Les cations sont situés sur des axes - lignes

discontinues - le long desquels s'établissent des liaisons métal-métal. Ces liaisons provoquent la formation de paires de molybdène - molybdènes rapprochés - [7].

La dimérisation des atomes de molybdène et l'existence de liaisons métal-métal engageant des électrons 4d a été le point de départ de la recherche dans MoO_2 de bipolarons. Les bipolarons résultent de l'appariement de deux électrons d de spins opposés et conduisent à un état diamagnétique. L'existence de bipolarons est conditionnée par la présence d'un fort couplage électron-phonon qui combat la répulsion coulombienne. Les bipolarons, observés indubitablement dans Ti_4O_7 , restent dans MoO_2 à l'état d'hypothèse. Parallèlement aux études expérimentales, des études théoriques ont montré que l'application d'une pression pourrait conduire à un état supraconducteur [8]. Mais aucun état supraconducteur n'a été observé dans MoO_2 malgré l'application d'une pression de 80 kbar [9].

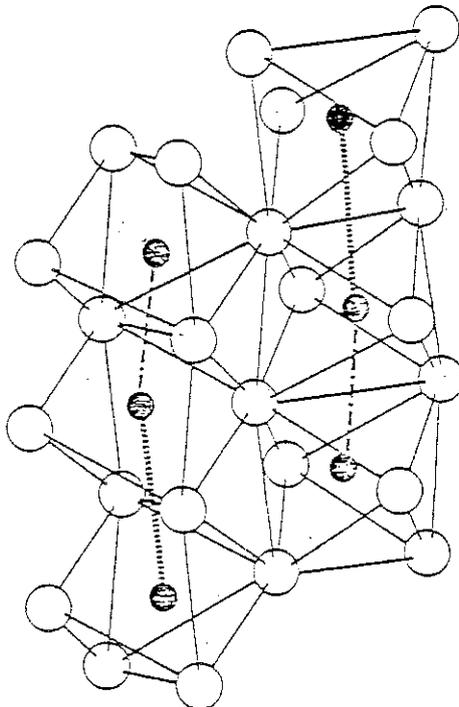


Figure 3.4

Structure cristalline de MoO_2 .

Les lignes discontinues matérialisent les liaisons Mo-Mo.
Les atomes de molybdène (focés) sont au centre d'octaèdres MoO_6 .

MoO_2 a été notre premier sujet d'étude à notre arrivée au laboratoire. Des monocristaux, en forme d'aiguilles, ont été fabriqués par transport en phase vapeur par le Service de Cristallogénèse du laboratoire, dans des conditions similaires à celles utilisées pour Mo_4O_{11} (Chapitre 4). Les cristaux ainsi préparés sont mâclés (mâcle monoclinique). Mais il s'avère que, lors de la préparation, l'adjonction, à l'état de traces, de titane, qui se substitue au molybdène, empêche la formation des mâcles sans changer la structure cristalline. Il a donc été impossible de raffiner la structure non mâclée [10].

La figure 3.5 montre la variation thermique de la résistivité d'un de nos cristaux. MoO_2 reste métallique à toute température. La résistivité à l'ambiante est $\rho \sim 2,1 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ dans la direction [010]. Différents monocristaux présentent un rapport de résistivité résiduelle de 100, 300 ou ~ 500 .

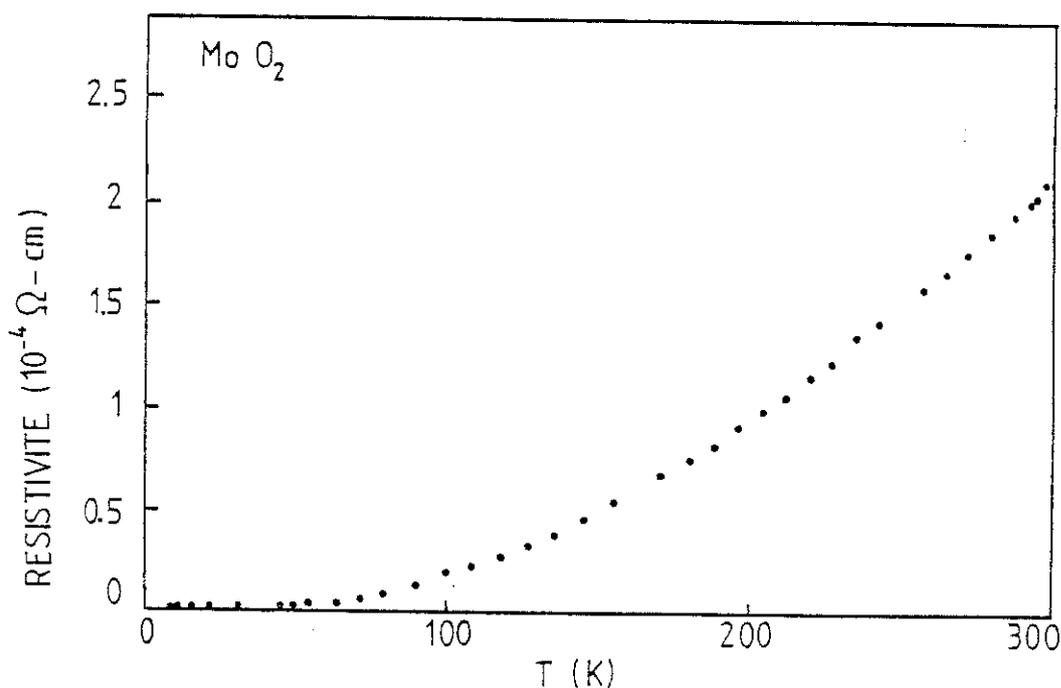


Figure 3.5
Variation thermique de la résistivité
parallèle à [010] de MoO_2 .

1.3. - LES OXYDES INTERMEDIAIRES DU MOLYBDENE.

Ces oxydes, qui portent, selon les auteurs, les noms d'oxydes supérieurs (par rapport à MoO_2) ou de sous-oxydes (par rapport à MoO_3) correspondent à des composés où le rapport O/Mo est compris entre 2,75 et 3. Comme ces oxydes ne sont pas saturés, le molybdène de ces composés peut prendre les degrés d'oxydation + 6, + 5 et éventuellement + 4.

1.3.1. - Les structures.

Dans les années 1960, Magneli [11] et Kihlberg [12-13-14] ont synthétisé et étudié sur le plan structural l'ensemble des oxydes intermédiaires, dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.1:

	Système	a ° A	b ° A	c ° A	β Deg.	groupe
MoO_3^α	orthorh.	3,9628	13,855	3,6964		Pbnm
$\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}^\zeta$	tricliniq.	8,145	11,89	21,23	67,82	$\bar{P}1$
			$\alpha = 102,67$		$\gamma = 109,97$	
$\text{Mo}_9\text{O}_{26}^{\beta'}$	monocl.	16,75	4,019	14,53	95,45	P2/a
$\text{Mo}_8\text{O}_{23}^\beta$	monocl.	16,88	4,052	13,39	106,19	P2/a
$\text{Mo}_5\text{O}_{14}^\theta$	quadr.	23,00		3,946		P4/mbm
$\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}^\kappa$	orthorh.	21,615	19,632	3,951		Pba2
$\text{Mo}_4\text{O}_{11}^\eta$	monocl.	24,54	5,439	6,701	94,28	P21/a
$\text{Mo}_4\text{O}_{11}^\gamma$	orthorh.	24,49	5,457	6,752		$\text{Pn}2_1\text{a}$
MoO_2^δ	monocl.	5,6109	4,8562	3,6285	120,35	P21/c

Tableau 3.1
Détermination par Kihlberg des paramètres des structures
des oxydes de molybdène.

Ces composés ont tous été fabriqués à partir d'un mélange de Mo ou de MoO_2 et de MoO_3 . Les conditions d'obtention de certains oxydes ont été publiées par les mêmes auteurs (figure 3.6).

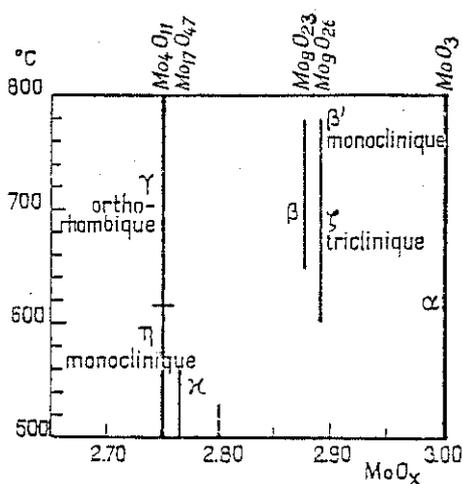


Figure 3.6
Condition d'obtention
des oxydes intermédiaires de molybdène

Les structures cristallines sont toutes différentes et peuvent être décrites à partir de tétraèdres MoO_4 , d'octaèdres MoO_6 et de bipyramides pentagonales MoO_7 . Ce mode de description met en évidence l'existence de lacunes, ce qui explique que Mo_8O_{23} et $\text{Mo}_{18}\text{O}_{53}$ aient été étudiés comme matériaux d'électrodes dans des piles au lithium [15]. La figure 3.7 illustre la complexité des structures des sous-oxydes : celles de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ et Mo_5O_{14} sont construites à l'aide d'octaèdres et de décaèdres.

En s'appuyant sur les premières études structurales, deux équipes ont analysé par microscopie électronique, de façon complémentaire, les transformations structurales au cours de la réduction du trioxyde et de quatre oxydes intermédiaires en dioxyde de molybdène [16-17].

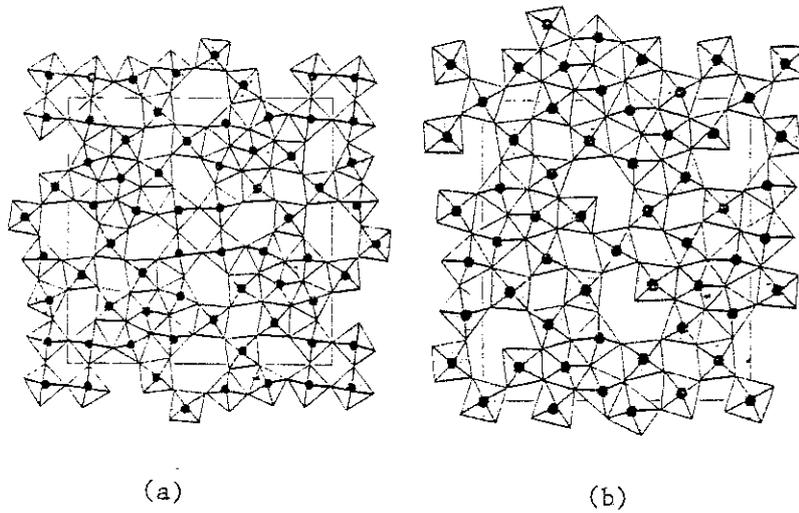


Figure 3.7
Structures cristallines de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ (a) et Mo_5O_{14} (b).

1.3.2. - Quelques propriétés physiques des oxydes intermédiaires.

C'est dans les années 80 que Gruber et coll. se sont intéressés aux diverses propriétés des oxydes intermédiaires et du dioxyde de molybdène, à l'état de poudre. Comme le montre la figure 3.8, l'ensemble de ces composés a une susceptibilité magnétique très faible. Outre η et γ - Mo_4O_{11} que nous présenterons en détail au § 1.4, $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ et $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$ présentent une anomalie de susceptibilité vers 100 K [18].

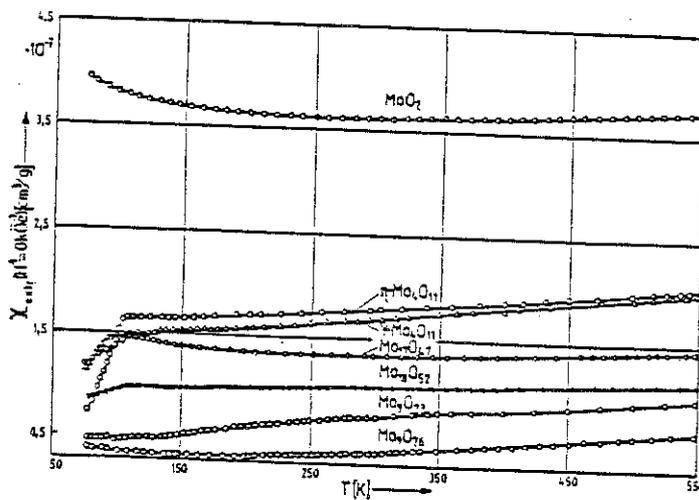


Figure 3.8
Susceptibilités magnétiques des oxydes de molybdène en poudre

Pour $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, cette anomalie coïncide avec un minimum de résistivité (à 103 K), en dessous de laquelle la magnétorésistance est importante (fig. 3.9). [19-20]. La magnétorésistance de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ qui varie classiquement à haute température en B^2 , devient, à basse température, linéaire en champ magnétique (fig. 3.10). De tels comportements, dont on ne connaît pas précisément l'origine physique, ont une similitude avec certains de nos résultats obtenus sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

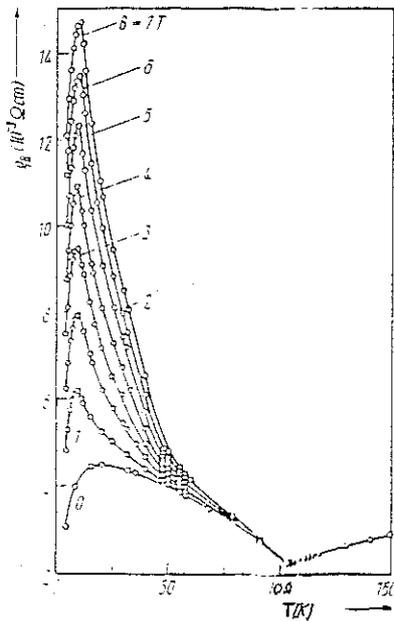


Figure 3.9
Magnétorésistance de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique.

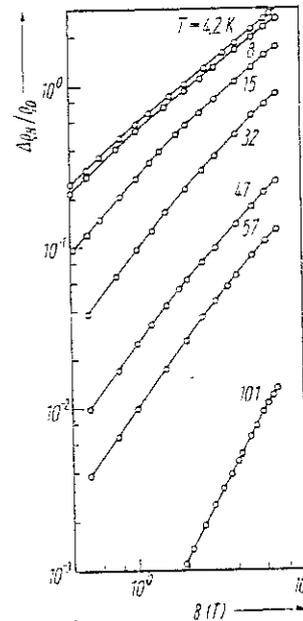


Figure 3.10
Variation en fonction du champ magnétique de la magnétorésistance relative de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ à diverses températures. $\Delta\rho/\rho_0$ dévie de la variation quadratique classique.

L'anomalie de la susceptibilité disparaît dès que $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ est dopé par des impuretés de vanadium, ou qu'il s'écarte de quelques millièmes de la stoechiométrie 2,765 (fig. 3.11) [20].

Enfin, un ensemble de mesures de résistivité effectuées sur tous les oxydes de molybdène au voisinage de la température ambiante permet à Gruber de conclure qu'à l'exception de MoO_2 et de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ qui sont métalliques, de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ qui a un double comportement métallique et semi-conducteur, et de MoO_3

qui est isolant, les autres oxydes sont semi-conducteurs [19]. Nous sommes très réservés sur cette analyse, et particulièrement sur les conclusions concernant $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

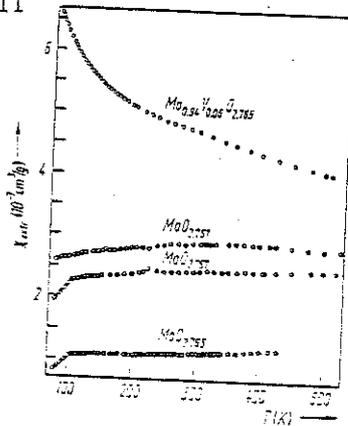


Figure 3.11
Variation thermique des susceptibilités magnétiques de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ pur, dopé ou non stoechiométrique. $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ est noté $\text{MoO}_{2,765}$

1.4. - LES OXYDES η ET $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

1.4.1. - Détermination des structures.

Premier sous-oxyde de formule $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ ($n=4$) à laquelle répondent de nombreux oxydes intermédiaires, Mo_4O_{11} existe sous deux formes cristallographiques différentes, la variété monoclinique $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et la variété orthorhombique $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Ils correspondent à la proportion $\text{O}/\text{Mo} = 2,75$.

La première détermination des mailles et des groupes d'espace a été effectuée en 1959 [12]. Quatre ans plus tard, Kihlberg publie l'analyse complète de la structure des deux oxydes, avec les positions de chaque atome [21] puis un rectificatif l'année suivante [22]. En effet, l'analyse des premières données structurales laissait planer un doute sur l'appartenance de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ au groupe d'espace Pnma ou $\text{Pn}2_1\text{a}$. La toute récente analyse de Ghedira et coll. [23] confirme sans ambiguïté l'appartenance de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ au groupe non centro-symétrique $\text{Pn}2_1\text{a}$. Ces auteurs ont déterminé avec une précision améliorée les dimensions de la cellule unité :

Oxyde	Système	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Groupe
$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	orthorhombique	24,487(1)	5,457(1)	6,752(1)	$\text{Pn}2_1\text{a}$

Tableau 3.2
Détermination par Ghedira et coll. [23]
des paramètres de la structure de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Ils confirment également, grâce à des résultats plus précis, le groupe d'espace et la géométrie de la maille de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ obtenus par Kihlberg.

Les figures 3.12 et 3.13 permettent de comparer les structures proposées par Kihlberg et par Ghedira et coll. Pour les deux composés $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, la maille est une maille primitive. Elle contient quatre molécules Mo_4O_{11} et donc 60 atomes.

1.4.2. - Description des structures.

Mo_4O_{11} peut être décrit comme un empilement de feuillets infinis d'octaèdres MoO_6 séparés par des plans de tétraèdres MoO_4 , parallèles au plan cristallographique (100). Dans ces feuillets, les octaèdres sont disposés comme dans une structure pérovskite (type ReO_3), c'est-à-dire se touchant par les sommets. Les feuillets contiennent trois couches d'octaèdres. La maille élémentaire de chaque variété cristallographique s'étend sur deux feuillets juxtaposés et dissemblables du fait de la distorsion des polyèdres.

Nous avons présenté fig. 3.14 une perspective d'une partie des deux structures idéalisées, c'est-à-dire construites avec des polyèdres réguliers. Nous avons constaté qu'une représentation idéalisée à trois dimensions n'est pas réalisable à grande échelle, à cause de problèmes topologiques. Mais la projection que représente la figure 3.14 met cependant en évidence les couches d'octaèdres et les plans de tétraèdres. Dans cette représentation, deux feuillets voisins sont identiques dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, tandis que dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, ils sont images l'un de l'autre dans une opération de symétrie par rapport à un plan parallèle à (100).

L'existence de tétraèdres alignés dans des plans peut être analysée par la présence dans ces mêmes plans de lacunes ordonnées d'oxygène. Ces lacunes apparaissant nettement sur la figure 3.14, forment des tunnels parallèles à la direction [010] qui permettraient l'insertion de composés légers. Les sites de molybdène non équivalents sont numérotés de 1 à 4.

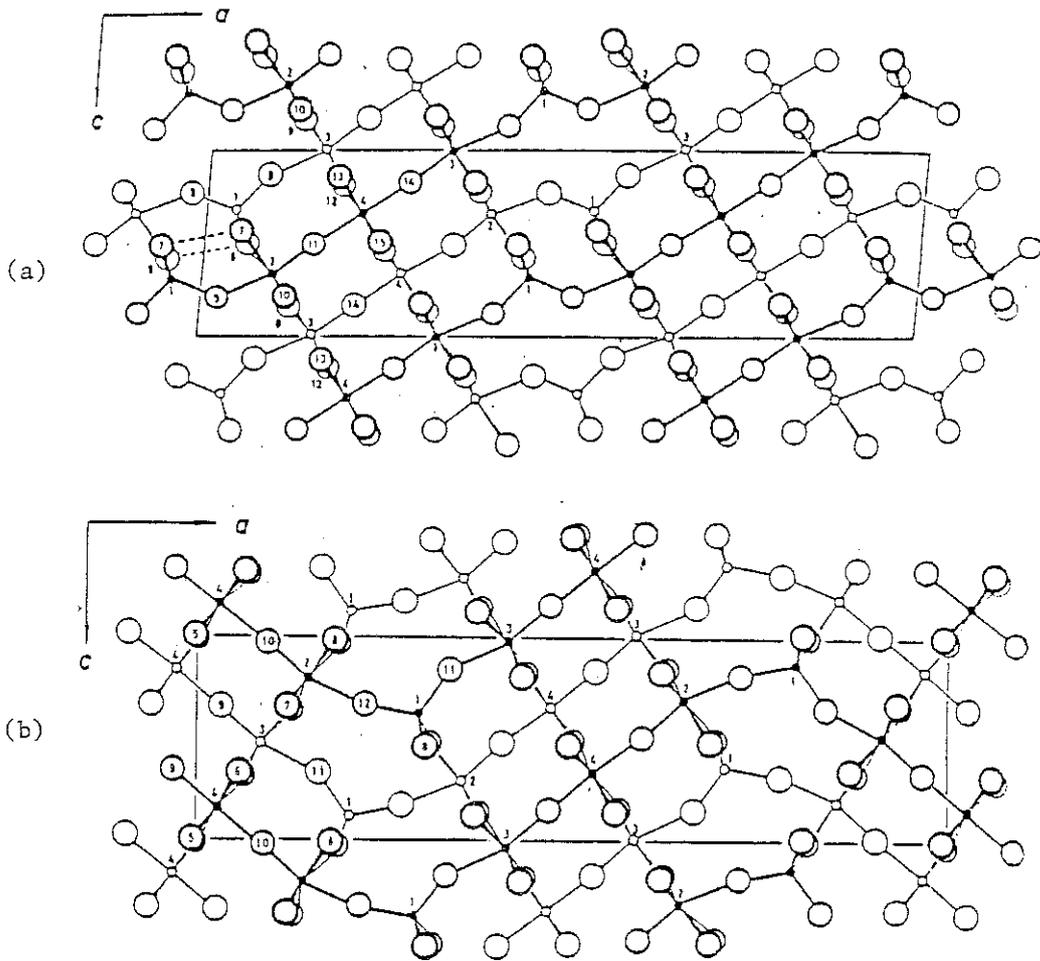


Figure 3.12
Structures cristallines de η -Mo₄O₁₁ (a) et de γ -Mo₄O₁₁ (b)
vues parallèlement à \vec{b} . Détermination de Kihlborg.
Les grands cercles symbolisent les atomes d'oxygène,
et les petits les atomes de molybdène.

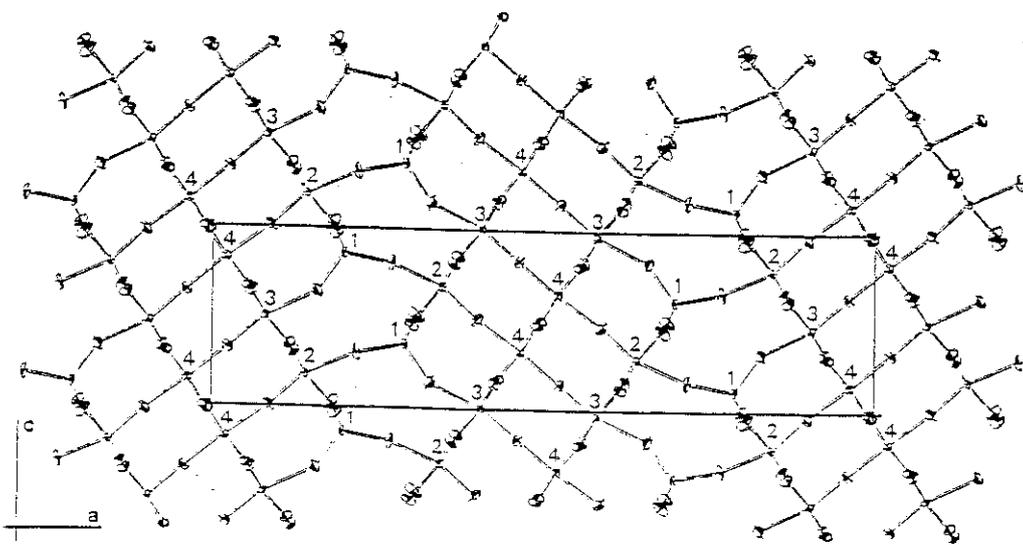


Figure 3.13
Structure cristalline de γ -Mo₄O₁₁ vue parallèlement à \vec{b} .
Détermination de Ghedira et coll.
Les gros ellipsoïdes symbolisent les atomes d'oxygène,
et les petits les atomes de molybdène.

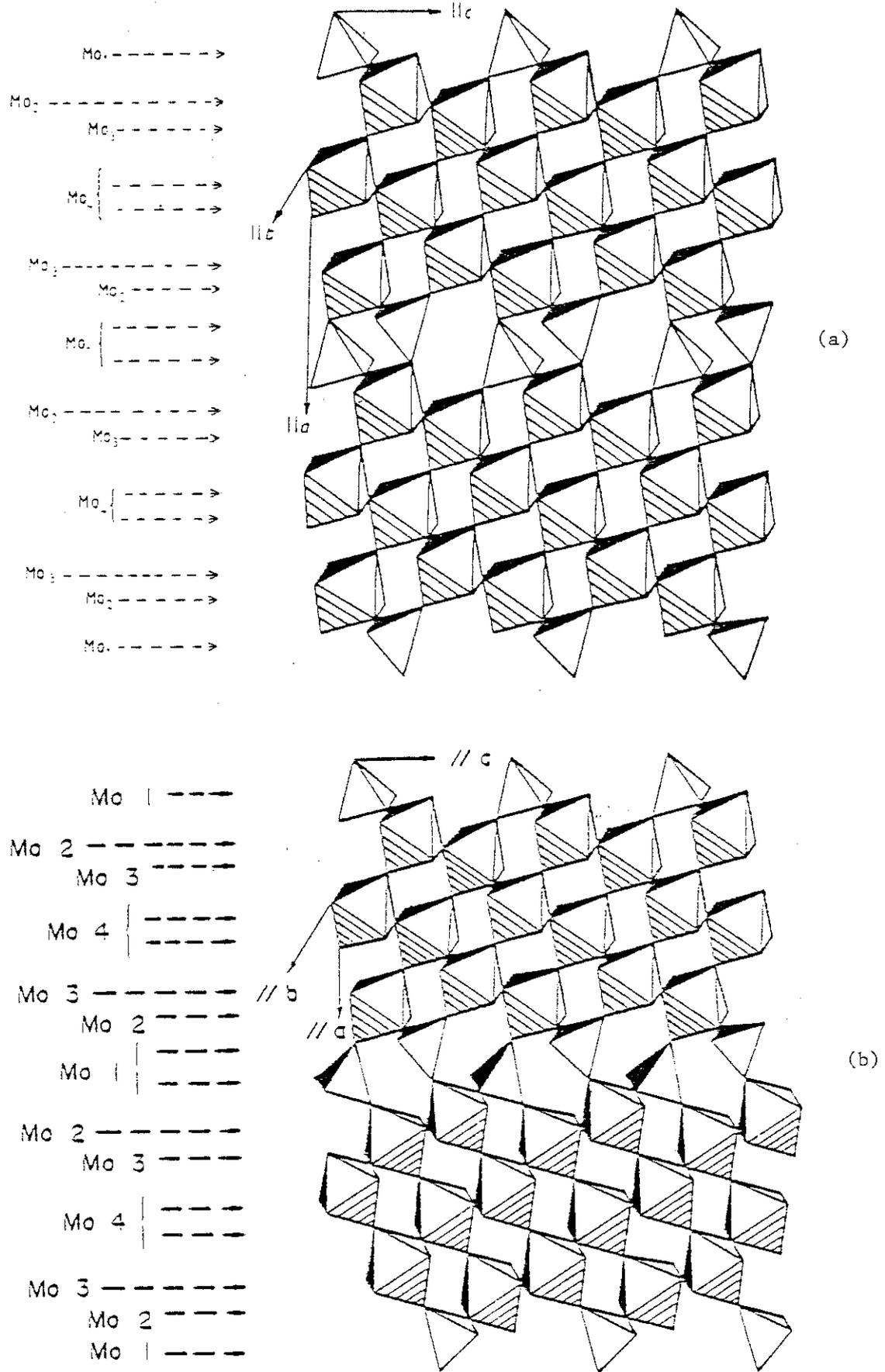


Figure 3.14
 Vue en perspective des structures idéalisées
 de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (a) et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (b).

Dans la structure réelle, les octaèdres sont d'autant plus déformés qu'ils sont situés à la surface des feuillets. L'octaèdre centré sur le site Mo-4 est entouré de 6 octaèdres et donc peu déformé. L'octaèdre centré sur le site Mo-3 est entouré de 5 octaèdres. Celui centré sur Mo-2 partage ses sommets avec 3 octaèdres et 3 tétraèdres : c'est le plus déformé. Le site Mo-1 est au centre du tétraèdre. La figure 3.15 présente sur graphique les distances des liaisons Mo-O des structures de η et γ -Mo₄O₁₁ déterminées par Kihlberg.

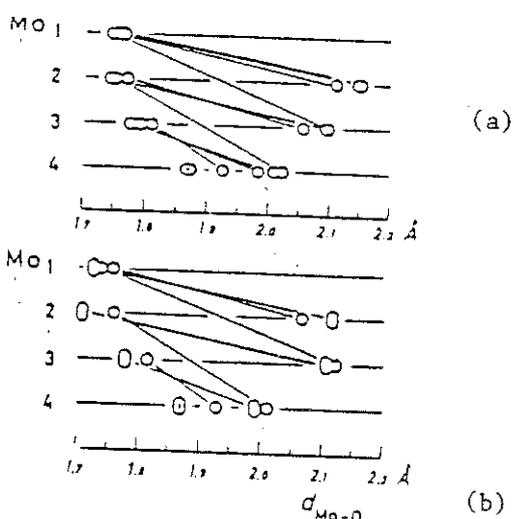


Figure 3.15
Graphique représentant les distances anions-cations dans les composés η -Mo₄O₁₁ (a) et γ -Mo₄O₁₁ (b). Les cercles indiquent la place des atomes d'oxygène entourant un atome de molybdène. Les lignes obliques relient les cercles symbolisant le même atome d'oxygène.

Il ressort de ce graphique que certains atomes d'oxygène sont aussi proches des atomes de molybdène en sites octaédriques (Mo-2 et Mo-3) que d'autres ne le sont des atomes de molybdène en sites tétraédriques. Ces liaisons de longueurs différentes sont à l'origine de 177 modes de vibrations - étirement, cisaillement, torsion, etc. - actifs soit en infrarouge, soit en Raman. Ces modes apportent leur contribution à différentes structures qu'on observe sur les spectres infrarouge ou Raman. Au chapitre 7 nous présenterons les spectres infrarouge de η et γ -Mo₄O₁₁ et nous les analyserons en relation avec les structures cristallines.

1.4.3. - Analyse des structures.

Le molybdène possède les degrés d'oxydation IV, V, VI. La localisation d'un électron sur un site molybdène Mo⁵⁺ (4d¹) se manifeste par un paramagnétisme

de Curie et par une contribution au signal de RPE. De tels sites ne se rencontrent qu'exceptionnellement dans les oxydes de molybdène.

Des études récentes sur les composés ioniques des métaux de transition - oxydes, halogènes, chalcogènes, etc. - ont montré qu'il convenait de distinguer clairement deux notions complémentaires : la charge effective d'un ion définie par le nuage électronique environnant et le degré de localisation des électrons périphériques. A cause du caractère délocalisé des électrons 4d, des ions Mo^{5+} peuvent exister sans la présence de paramagnétisme de Curie. Lorsque ces électrons appartiennent à une bande de conduction, ils contribuent au magnétisme du composé par l'intermédiaire des magnétismes de Pauli et de Landau.

Pour satisfaire à la stoechiométrie des oxydes intermédiaires, le molybdène existe dans ces composés sous différents degrés d'oxydation (+6 et +5). La notion de charge effective permet d'étendre la notion de degré d'oxydation à des valeurs décimales. La charge effective attribuée à un ion est liée à l'environnement de cet ion : elle est d'autant plus élevée que les ions voisins de charge opposée lui sont proches. Elle découle de l'encombrement stérique du site de cet ion.

Pour des raisons évidentes, la charge effective ne peut dépasser la valeur du degré d'oxydation extrême de chaque ion : +6 pour le molybdène, -2 pour l'oxygène.

Zachariasen propose une méthode de calcul de la charge effective Z d'un ion basée sur les hypothèses limitatives suivantes [24] : la charge effective Z d'un ion est calculée à partir des distances entre cet ion et tous les ions premiers voisins de charge opposée. La contribution s de chaque ion premier voisin à Z est calculée suivant la loi empirique exponentielle :

$$s = \exp \left[\frac{1}{A} \left(1 - \frac{D}{D(1)} \right) \right]$$
$$Z = \sum s$$

où A et $D(1)$ sont des constantes et D est la distance inter-sites anion-cation.

Les constantes $A = 0,166$ et $D(1) = 1,88$ sont caractéristiques de la liaison Mo-O et indépendantes de la structure de l'oxyde de molybdène considéré. La sommation dépend de la coordinance du site de l'ion.

Un calcul réalisé selon cette méthode aboutit, dans le cas des oxydes η et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, aux valeurs des charges effectives suivantes (Tab.3.3), [23-25] :

site	composé	
	$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
Mo-1	+ 6,0	+ 5,99
Mo-2	+ 5,9	+ 5,85
Mo-3	+ 5,6	+ 5,40
Mo-4	+ 5,0	+ 5,02
valeur moyenne	+ 5,6	+ 5,5
valeur moyenne stoechiométrique	+ 5,5	+ 5,5

Tableau 3.3

Charges effectives des cations molybdène situés sur les différents sites Mo-1, Mo-2, Mo-3 et Mo-4. Sont tabulées également la charge moyenne de ces quatre sites et la charge moyenne issue de la formule chimique Mo_4O_{11} .

Ce tableau indique que la charge effective du site tétraédrique Mo-1 est maximale : + 6. Ce résultat n'est pas surprenant ; il est satisfaisant de trouver l'ion dont le rayon ionique est le plus faible sur le site où l'encombrement stérique est le plus important. Les sites octaédriques sont occupés par des cations de charge effective d'autant plus faible que le site est situé à l'intérieur du feuillet d'octaèdres, et parallèlement, que l'environnement du site est plus régulier. Ces charges effectives tendent vers la valeur + 5, ce qui nous permet de conclure à l'existence, dans les feuillets d'octaèdres, d'électrons 4d.

La charge effective traduit quantitativement la nature de l'environnement d'un site. L'octaèdre du site Mo-2 est profondément distordu : l'environnement de ce site est-il tétraédrique ou octaédrique ? L'analyse de spectres Mossbauer actuellement en cours de réalisation permettra de le préciser. Les valeurs des charges effectives obtenues par la formule de Zachariasen sont sujettes à critique étant données les hypothèses sur lesquelles repose cette méthode de calcul. Elles donnent néanmoins une carte intéressante des charges ioniques dans le cristal, qui est sans doute correcte dans son ensemble : la valeur moyenne sur la cellule unité des charges des sites de molybdène coïncide bien avec la valeur moyenne stoechiométrique que la formule chimique Mo_4O_{11} permet d'attribuer au molybdène, dans l'hypothèse où l'oxygène a une valence - 2 (tableau 3.3)

De même qu'il est possible de calculer les charges effectives des cations molybdène, il est possible de calculer les charges effectives des anions oxygènes. Ghedira et coll. ont effectué ce calcul pour $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à partir des positions des ions issues de leurs mesures. A l'exception de 0-6 de charge effective - 2,12 les 10 autres oxygènes ont une charge effective qui diffère de - 2 à moins de 5 % [23].

1.4.4. - Quelques données sur les espaces direct et réciproque.

Le volume de la cellule unité, les dimensions et le volume de la première zone de Brillouin calculés à partir des données de Kihlberg sont regroupés dans le tableau 3.4. Ce tableau fait apparaître la faiblesse de \vec{a}^* par rapport à \vec{b}^* ou \vec{c}^* , ce qui facilite la détermination expérimentale du plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) . Notons que pour la phase orthorhombique, les axes du réseau réciproque coïncident avec les axes du réseau direct. Les trois plans miroirs orthogonaux du réseau direct se retrouvent dans le réseau réciproque. Il s'ensuit que les figures de diffraction de rayons X - par exemple des diagrammes de Laue en

rétrodiffusion - admettent dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) deux axes de symétrie perpendiculaires \vec{b}^* et \vec{c}^* .

	Composés	
	$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
Volume cellule unité (\AA^3)	891.(9)	902.(4)
a^* (\AA^{-1})	0.257	0.257
b^* (\AA^{-1})	1.155	1.151
c^* (\AA^{-1})	0.940	0.931
Volume 1 ^{ère} zone de Brillouin (\AA^{-3})	0.277	0.275
β^* ($^\circ$)	85.72	90
$b^*.c^*$ (\AA^{-2})	1.08(6)	1.07(2)

Tableau 3.4
Paramètres caractéristiques des réseaux directs et réciproques de η et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Pour la phase monoclinique, les axes du réseau réciproque ne coïncident pas avec ceux du réseau direct. L'axe \vec{a}^* représente la normale au plan (\vec{b}, \vec{c}) : cet axe intervient directement dans les propriétés optiques, magnétiques ou de transport. Il fait un angle de $4,28^\circ$ avec l'axe \vec{a} . Si \vec{b}^* et \vec{b} sont colinéaires, \vec{c}^* et \vec{c} font également un angle de $4,28^\circ$ (fig. 3.16). Le plan (\vec{a}^*, \vec{c}^*) qui coïncide avec (\vec{a}, \vec{c}) est un plan miroir. Il s'ensuit que les diagrammes de Laue représentant la projection de l'espace réciproque sur le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) n'admettent qu'un seul axe de symétrie, parallèle à \vec{c}^* .

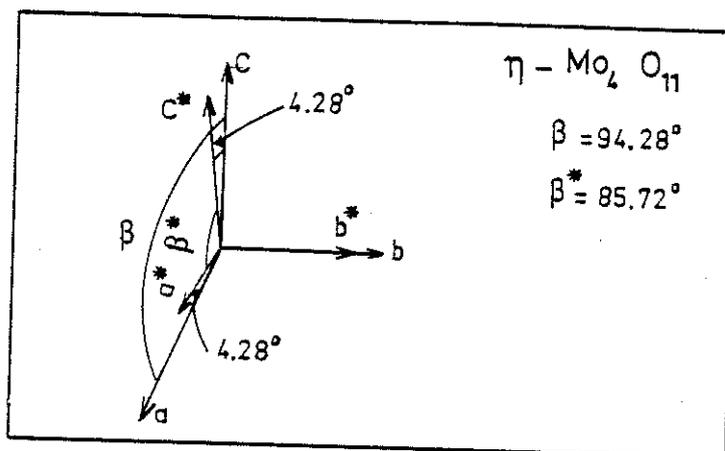


Figure 3.16
Disposition des axes des réseaux
direct et réciproque de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

1.4.5. - Propriétés magnétiques, optiques et de transport de η et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ - Travaux indépendants de notre étude.

Durant ces cinq dernière années, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ mais surtout $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ont été étudiés par trois groupes : un groupe autrichien - Gruber et coll. - a étudié les deux oxydes sur des échantillons de poudre comprimée ; un groupe japonais - Sato et coll. - ainsi qu' un groupe américain - Schneemeyer, Di Salvo et coll. - ont étudié uniquement $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ monocristallin.

1.4.5.1. - Etude de η et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$: échantillons frités [19].

Par des mesures de résistivité effectuées entre 300 K et 4,2 K, Gruber et coll. observent que $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ possède un comportement métallique avec néanmoins un minimum de résistivité vers 93 K, alors que $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ possède un comportement semi-conducteur. La magnétorésistance mesurée à 4,2 K est anormalement importante dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ($\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = 3,67$ à $B = 7$ T) et d'une valeur commune dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ($\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = 4,9\%$ à $B = 7$ T) (voir fig. 3.17).

Les susceptibilités magnétiques χ de η et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ont été mesurées jusqu'à ~ 77 K (fig. 3.8). La variation brusque de χ au voisinage de 100 K n'est pas explicitement mentionnée. La valeur absolue de χ reste faible, comme celle de tous les oxydes intermédiaires.

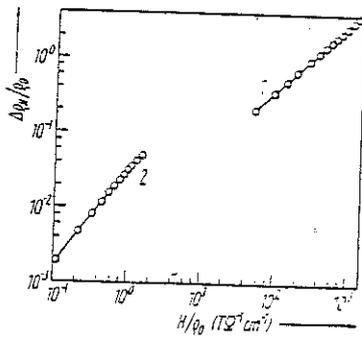


Figure 3.17
Diagramme de Kohler
de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (1) et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (2)
à 4,2 K.
(Magnétorésistance relative).

1.4.5.2. - Etude de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dopé : échantillons frités.

L'étude de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ s'est poursuivie par l'analyse de l'influence de dopants (W, Re, V) introduits en substitution du molybdène, sur les propriétés magnétiques, optiques ou de transport [26]. L'augmentation de la concentration en impuretés fait rapidement disparaître les anomalies observées vers 100 K. Ainsi, le tungstène, corps isoélectronique du molybdène, fait disparaître le caractère métallique de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ au profit d'un état semi-conducteur ; cependant, il n'affecte guère les propriétés magnétiques. Au contraire, le rhénium ou le vanadium, dopants n ou p, modifient la susceptibilité magnétique par l'intermédiaire du paramagnétisme de Pauli qui augmente de façon importante (fig. 3.18, fig. 3.19) [18].

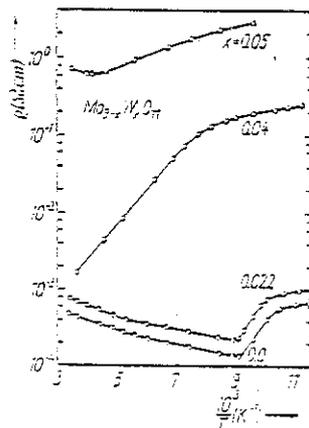


Figure 3.18
Résistivité de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ pur
ou dopé au tungstène.

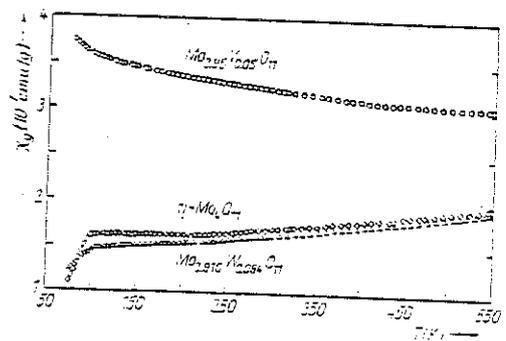


Figure 3.19
Susceptibilité magnétique
de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ pur ou dopé au W ou V.

La comparaison de spectres infrarouge de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ pur ou dopé au W, V ou Re semble indiquer une profonde modification de la structure cristalline

sous l'effet des dopants, qui se manifeste par une déformation des structures entre 800 et 950 cm^{-1} . Sur le spectre infrarouge de $\text{Mo}_{3,916}\text{W}_{0,084}\text{O}_{11}$ apparaît une structure importante à 945 cm^{-1} , caractéristique du tétraèdre WO_4 (fig. 3.20).

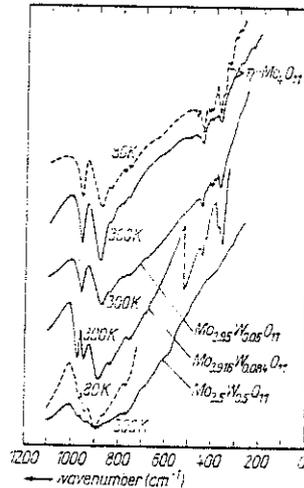


Figure 3.20
Spectre infrarouge de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$,
pur ou dopé au tungstène.

L'ensemble de ces résultats a été obtenu sur des échantillons de poudre comprimée dans une gamme de températures généralement supérieures à 77 K. L'analyse de ceux-ci, déconnectée du phénomène transition d'ODC, montre que les propriétés électroniques de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont très sensibles aux dopants ou aux impuretés.

1.4.5.3. - Etude de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$: échantillons monocristallins.

Sato et coll. ont présenté une étude de l'anisotropie de résistivité (ρ) entre 4,2 et 240 K (fig. 3.21) [27], tandis que Schneemeyer et coll. ont mesuré la résistivité dans une seule direction du plan [100] (fig. 3.22.b). Ces résultats obtenus sur des monocristaux préparés par transport en phase gazeuse sont similaires : ils montrent tous l'existence d'un minimum de résistivité vers 90 K, séparant un état métallique haute température d'un état basse température de type "semi-conducteur". Les deux résistivités équivalentes ($\parallel \vec{b}$?) sont du même ordre de grandeur.

La variation thermique de la résistivité de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ électro-cristallisé (fig. 3.22.a) présente deux ruptures de pente vers 45 K et 110 K. Selon Schneemeyer, le minimum vers 100 K correspond, comme celui observé vers 90 K, à une instabilité d'onde de densité de charge ; la différence de température de transition provient d'une différence de pureté des échantillons qui découle des différentes méthodes de cristallisation.

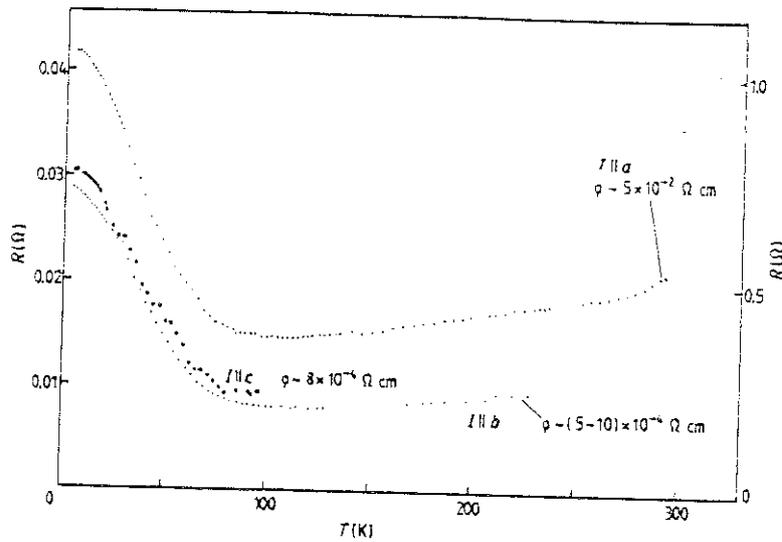


Figure 3.21
Variation thermique de la résistivité électrique de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ mesurée suivant les trois axes principaux du cristal. (d'après Sato).

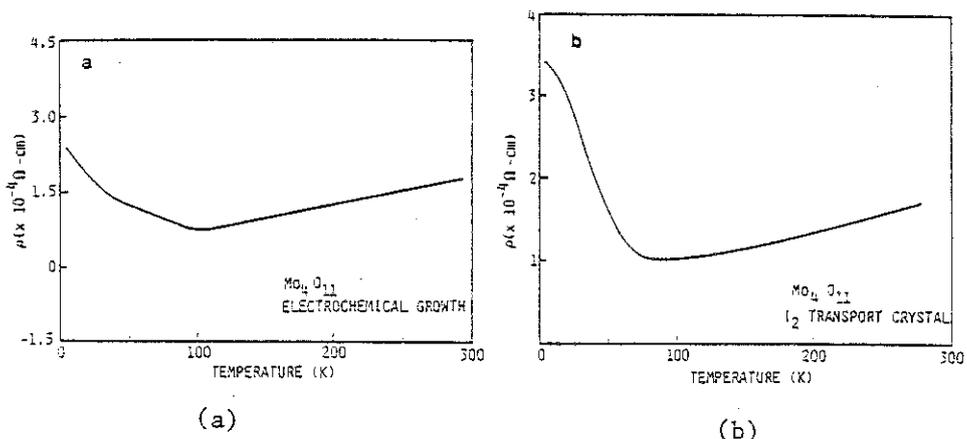


Figure 3.22
Variation thermique de la résistivité de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ mesurée sur un cristal électrocrystallisé (a) et sur un cristal fabriqué par transport (b). (d'après Schneemeyer)

Des mesures de susceptibilité magnétique (χ) ont été réalisées entre 4,2 et 150 ou 240 K sur les deux types de cristaux (fig. 3.23 et 3.24). Dans les deux cas, on observe une diminution de χ , en dessous de 70 K pour les Japonais, et vers 100 K pour les Américains. Il y a donc, dans les cristaux électrocristallisés, une coïncidence entre le minimum de résistivité et la rupture de pente de χ . Ces anomalies traduisent une transition de Peierls. Pour Sato, les résultats des mesures de ρ et de χ s'interprètent par l'existence d'une instabilité d'onde de densité de charge vers 70 K. La faible croissance de χ quand la température croît au dessus de 70 K traduit le fait que $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est uni-dimensionnel : cette croissance résulte des effets de fluctuations, comme le prédisent les théories de Lee, Rice et Anderson. La différence de position des anomalies de ρ et de χ sur l'échelle des températures n'est pas discutée.

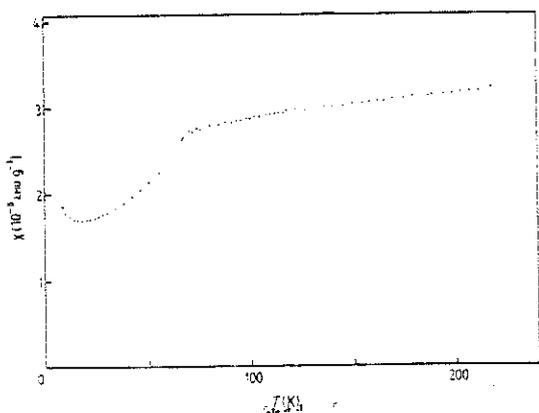


Figure 3.23
Susceptibilité magnétique
de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
(d'après Sato).

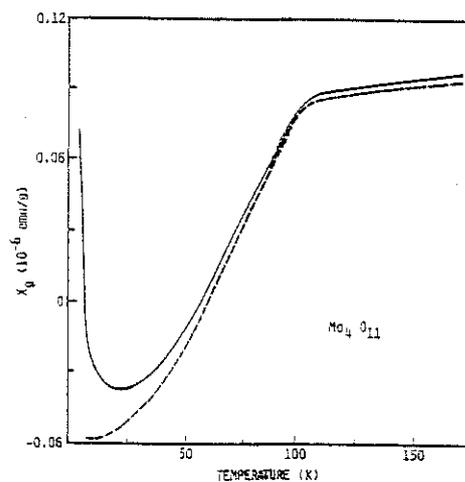


Figure 3.24
Variation thermique de la susceptibilité
magnétique de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ électrocristallisé
(d'après Schneemeyer)

2. LES COMPOSES TERNAIRES OXYGENES DU MOLYBDENE.

2.1. - LES BRONZES DE MOLYBDENE.

Parmi les composés ternaires d'oxygène et de molybdène, les bronzes sont des composés répondant à la formule $A_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ où A est un alcalin. Les bronzes

se différencient des autres oxydes ternaires tels que les molybdites ou les molybdates par le fait que la valence moyenne du molybdène diffère des valeurs + 4 ou + 6. Les électrons périphériques de l'alcalin sont transférés vers l'oxyde qui a généralement une configuration d'isolant. Les structures de bandes des bronzes peuvent s'éloigner plus ou moins de la structure de bandes de l'oxyde correspondant saturé, du fait par exemple, de l'influence de la symétrie cristalline sur la structure de bandes. Il en résulte que malgré un transfert considéré généralement comme total des électrons s vers l'oxyde, les bronzes peuvent avoir une structure de bandes de métal ou de semi-conducteur. C'est ainsi que le bronze rouge de potassium $K_{0,33}MoO_3$ est semi-conducteur alors que le bronze bleu $K_{0,3}MoO_3$ ou le bronze violet $K_{0,9}Mo_6O_{17}$ sont des métaux à la température ambiante.

La "couleur" d'un bronze correspond généralement à la teinte des reflets de ses faces. Mais elle indique avant tout la composition chimique du bronze. Tous les bronzes d'une même couleur ne sont pas nécessairement isostructuraux ; il en résulte une grande diversité des propriétés physiques à l'intérieur d'une même "couleur". Certains bronzes ont des propriétés originales, nouvellement étudiées.

2.2. - LE BRONZE ROUGE DE POTASSIUM : $K_{0,33}MoO_3$

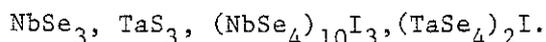
Cet oxyde est un composé semi-conducteur entre 4,2 et 300 K.

2.3. - LES BRONZES BLEUS : $A_{0,3}MoO_3$

Parmi les bronzes bleus connus - de potassium, de rubidium, de thallium et de césium - les trois premiers, isotypiques, possèdent une structure cristallographique anisotrope qui leur confère des propriétés de transport quasi-unidimensionnelles. Ces bronzes bleus sont métalliques à la température ambiante. Ils sont le siège d'une instabilité d'onde de densité de charge ($T_p \simeq 180$ K) qui conduit à basse température à un état semi-conducteur.

En dessous de T_p , la première zone de Brillouin est réduite de moitié selon \vec{c}^* tandis que selon \vec{b}^* apparaît une nouvelle périodicité à 0,72. Vers 100 K se produit une transition incommensurable quasi-commensurable, la périodicité selon \vec{b}^* se déplaçant vers la valeur $0,75 = 3/4$ [29].

Les bronzes bleus se sont avérés être une famille de composés quasi 1D propices à l'étude expérimentale de la transition de Peierls et à la confrontation avec les différentes théories développées autour de la transition d'ODC et du transport par ODC. Les résultats expérimentaux abondants complètent ceux obtenus sur une autre famille de composés quasi-unidimensionnels inorganiques, les tri ou tétrachalcogénures de niobium ou de tantale :



Les bronzes bleus font l'objet d'une intense activité internationale [30] à la suite de travaux initiés au LEPES : une étude de structure et de dynamique du réseau a mis en évidence une transition de Peierls et l'anomalie de Kohn [31] tandis qu'une étude des propriétés de transport a établi l'existence de phénomènes non linéaires, de phénomènes de métastabilité et d'un bruit bande étroite associés au dépiégeage des ondes de densité de charge [30-32].

2.4. - LES BRONZES VIOLETS : $\text{A}_{0,9}\text{MoO}_{6-17}$

Grâce au transfert des charges de l'alcalin vers l'oxyde quasi-saturé de molybdène, la structure de bandes des bronzes violets - de lithium, de sodium ou de potassium - est celle d'un métal. De structures cristallographiques dissemblables, ils présentent tous néanmoins une conductivité électrique anisotrope qui leur confère un caractère quasi-bidimensionnel. L'originalité du bronze de lithium réside dans son état supraconducteur en dessous de 1,6 K [33].

Les deux autres bronzes violets présentent une transition de Peierls à 100 ou 120 K. A cause de leur caractère quasi-bidimensionnel, ils conservent à basse température un état métallique (ou semi-métallique). Le vecteur d'onde de l'ODC est commensurable $\vec{q} = \frac{1}{2} (\vec{a}^* + \vec{b}^*)$ [34]. Comme dans les autres composés quasi

bidimensionnels à ODC, et peut-être du fait de la commensurabilité de l'onde avec le réseau, aucun transport par ODC n'a été mis en évidence dans les bronzes violets de potassium ou de sodium.

La structure cristalline de ces composés a quelques similitudes avec celles de Mo_4O_{11} (fig. 3.25) [35]. On y retrouve un empilement de feuillets infinis d'octaèdres MoO_6 déformés disposés en configuration pérovskite, délimités par des plans de tétraèdres MoO_4 . L'épaisseur des feuillets, tous identiques, est de quatre octaèdres. Les atomes de potassium sont situés entre deux plans voisins de tétraèdres et transfèrent leurs électrons aux feuillets. Il en résulte un confinement des porteurs au milieu des feuillets d'octaèdres, et un plan de forte conduction, parallèle au feuillet correspondant au plan cristallographique (001) qui équivaut au plan (100) des structures de Mo_4O_{11} .

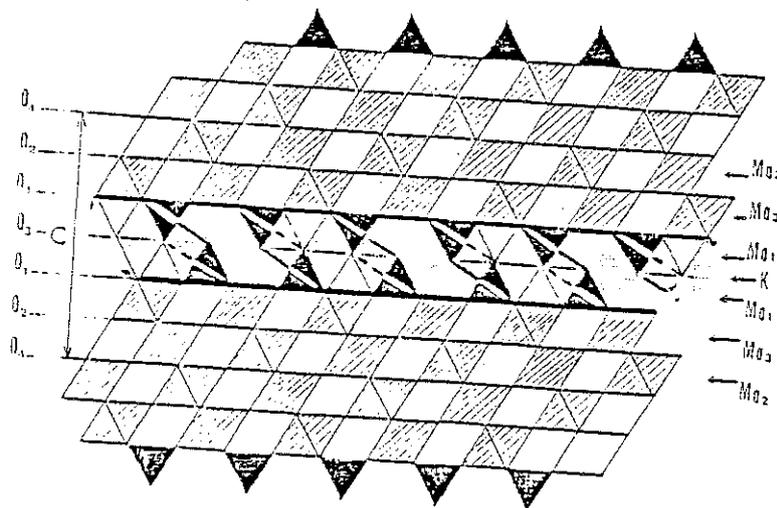


Figure 3.25
Structure de $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$
projetée le long de l'axe cristallographique \vec{a} .

Les propriétés magnétiques, thermiques ou de transport ont fait l'objet d'études détaillées au LEPES [32 a-b, 36]. Certaines propriétés de transport sont semblables à celles de Mo_4O_{11} - par exemple les oscillations quantiques de la magnéto-résistance (fig. 3.26) - d'autres sont plus complexes et nécessitent le recours à un modèle à deux types de porteurs - effet Hall à basse température - (fig. 3.27).

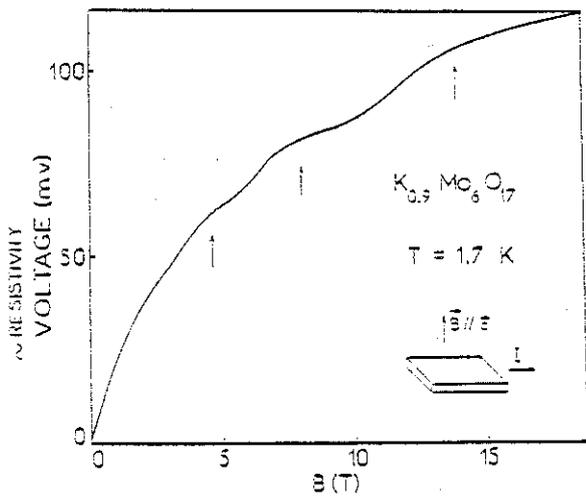


Figure 3.26
Oscillations Shubnikov de Haas observées dans $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$.
Le champ magnétique est perpendiculaire aux feuillets d'octaèdres.

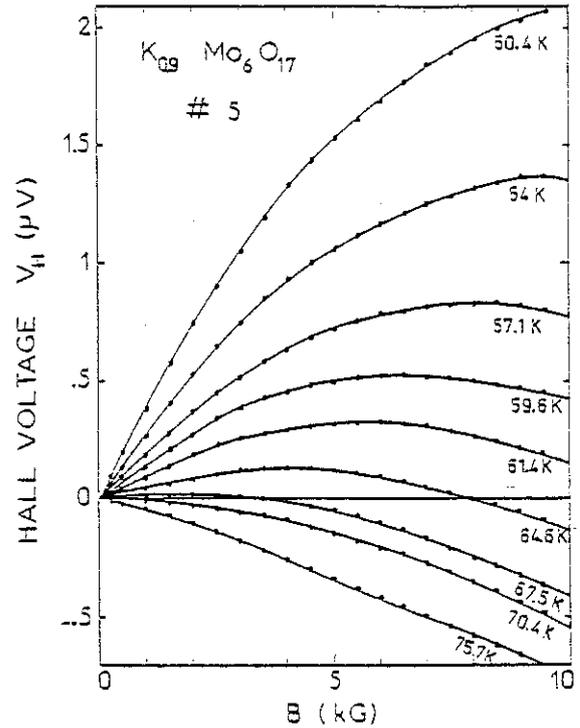


Figure 3.27
Tensions de Hall mesurées sur $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ dans l'état basse température ($T < T_p = 120 \text{ K}$)
Elles traduisent l'existence de deux types de porteurs.

REFERENCES

- [1] - J. Goodenough : Les oxydes des métaux de transition (1973) Ed. Gautier Villars.
- [2] - N.F. Mott : Metal Insulator Transitions (1974) Ed. Taylor and Francis.
- [3] - G. Anderson and A. Magneli, Acta Chem. Scand. 4 (1950) 793.
- [4] - L. Kihlberg, Arkiv för Kemi 21 (1963) 357.
- [5] - J. Cl. Volta, Synth. Met. 4 (1982) 319-30.
- [6] - T.H. Fleish, G.J. Mains, J. Chem. Phys. 76 (1982) 780-5.
- [7] - D.B. Rogers, R.D. Shanon, A.W. Sleight and J.L. Gilson, Inorg. Chem. 8 (1969) 841.
- [8] - B.K. Chakraverty, J. Physique Lett. 40 (1979) L99 ; J. Physique 42 (1982) 1351.
- [9] - E.P. Vol'skii, A.G. Gapolchenko, E.S. Itskevich and V.M. Teplinskii, Sov. Phys. JETP 49 (1979) 848.
- [10] - M. Ghedira, C. Do Dinh, M. Marezio, J. Mercier, J. Solid State Chem. 59 (1985) 159.
- [11] - A. Magneli, Bull. Inter. Conf. Pittsburgh (1963).
- [12] - L. Kihlberg, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 954-62.
- [13] - L. Kihlberg, Adv. Chem. Series 39 (1963) 37-44.
- [14] - L. Kihlberg, Arkiv för Kemi 21 (1963) 471-95.
- [15] - M. Pasquali, G. Pistoia, F. Rodante, Sol. State Ionics 6 (1982) 319-25.
- [16] - F. Delannay, Phys. Stat. Sol. 73 (1982) 529.
- [17] - O. Bertrand, Ph. Dufour, N. Floquet et L.C. Dufour, Phys. Stat. Sol. 71 (1982) 511-21.
- [18] - H. Gruber, H. Haselmair and H.P. Fritzer, Solid. State Chem. 47 (1983) 84-91.
- [19] - H. Gruber and E. Krantz, Phys. Stat. Sol. 62 (1980) 615-24.
- [20] - H. Gruber, E. Krantz and H.P. Fritzer, Phys. Stat. Sol. 65 (1981) 589-94.
- [21] - L. Kihlberg, Arkiv för Kemi 21 (1963) 365-77.
- [22] - S. Asbrunk and L. Kihlberg Acta Chem. Scand. 18 (1964) 1571-3.
- [23] - M. Ghedira, H. Vincent, M. Marezio, J. Marcus et G. Fourcaudot, J. Solid State Chem. 56 (1985) 66-73.
- [24] - W.H. Zachariasen, J. Less Common Metals 62 (1978) 1-7.
- [25] - H. Guyot, C. Escribe-Filippini, G. Fourcaudot, K. Konaté et C. Schlenker, J. Phys. C : Solid State Phys. 16 (1983) L 1227-32.
- [26] - H. Gruber, E. Krantz, H.P. Fritzer, K. Gatterer and A. Popitsch, Phys. Stat. Sol. (a) 86 (1984) 749-57.
- [27] - M. Sato, K. Nakao and S. Hoshino, J. Phys. C : Solid State Phys. 17 (1984) L 817-21.
- [28] - L.F. Scheemeyer, S.E. Spengler, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak and C.E. Rice, J. Solid State Chem. 55 (1984) 158-64.

- [29] - J.P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker et J. Marcus, J.Physique Lett. 44 (1983) L 113-20.
- [30] - Voir les derniers comptes-rendus des Conférences Internationales :
- Les Arcs, Déc. 82 : J. Physique Coll. C₃ (1983).
- Abano (Italie), Juin 84 : Mol. Cryst. Liqui. 121 (1985).
- Budapest (Hongrie), Sept. 84 : Lect. Notes in Phys. 217 (1985) Springer Verlag.
- Zagreb (Yougoslavie), Oct. 85 : European Workshop on CDW in solids.
- Tokyo (Japon), Juin 86 : XV Yamada Conf. on Phys. and Chem. of quasi-one-dimensional conductors. A paraître dans Physica B.
- [31] - C. Escribe Filippini, J.P. Pouget, R. Currat, B. Hennion and J. Marcus, Lect. Notes in Phys. 217 (1985) 71-5.
et
J.P. Pouget, C. Escribe-Filippini, B. Hennion, R. Currat, A.H. Moulden, R. Moret, J. Marcus and C. Schlenker, Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 121 (1985) 111-6.
- [32] - Voir par exemple :
a) - Les thèses soutenues à l'USMG par E. Bervas (Fév. 84), K. Konaté (Juil. 84), A. Arbaoui (Juil. 85).
- Les articles de synthèse :
b) C. Schlenker, J. Dumas, C. Escribe-Filippini, H. Guyot, J. Marcus and G. Fourcaudot, Phil. Mag. 52 (1985) 643-68.
c) C. Schlenker and J. Dumas, in Crystal Chemistry and Properties of Materials with quasi-one-dimensional structures (1986) Ed. J. Rouxel, Reidel Pub.Comp.p.13
- [33] - C. Schlenker, H. Schwenk, C. Escribe-Filippini and J. Marcus, Physica B 135 (1985) 511.
- [34] - C. Escribe-Filippini, R. Almairac, R. Ayroles, C. Roucau, K. Konaté, J. Marcus and C. Schlenker, Phil. Mag. B 50 (1984) 321.
- [35] - H. Vincent, M. Ghedira, J. Marcus, J. Mercier et C. Schlenker, J. Solid State Chem. 47 (1983) 113.
- [36] - R. Buder, J. Devenyi, J. Dumas, J. Marcus, J. Mercier, C. Schlenker and H. Vincent, J. Physique Letters 43 (1982) L 59.

CHAPITRE IV
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous abordons dans ce chapitre l'exposé des techniques de fabrication et de préparation des échantillons, puis nous donnons les caractéristiques des montages expérimentaux que nous avons utilisés.

1. - PREPARATION DES ECHANTILLONS.

1.1. - ELABORATION DE CRISTAUX.

L'oxyde Mo_4O_{11} a été synthétisé pour la première fois dans les années 60 par L. Khilborg [1,2], à qui l'on doit la détermination des conditions d'obtention des différents sous-oxydes de molybdène.

1.1.1. - Les techniques d'élaboration.

Au service de cristallogénèse du LEPES ont été mises en oeuvre par G. Fourcaudot et J. Marcus deux techniques d'élaboration : le transport en phase vapeur et l'électrocristallisation. La seconde technique a permis de fabriquer uniquement la phase $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, alors que la première, par un choix des conditions expérimentales, a permis la fabrication des deux phases.

La première technique, utilisée pour élaborer la grande majorité des cristaux, repose sur le principe suivant : au point chaud de l'ampoule de réaction, un agent de transport réagit avec le composé à cristalliser pour ne former que des composés gazeux qui envahissent toute l'ampoule de réaction. Au point froid de celle-ci, les composés gazeux se décomposent par réaction inverse et le composé recherché se cristallise. Le composé initial est donc transporté de la zone chaude à la zone froide. Le transport est piloté par un gradient de température. La vitesse de transport varie en fonction des valeurs des températures extrêmes, de l'amplitude du gradient et de la

quantité d'agent de transport. Les composés gazeux, qui peuvent être très nombreux, dépendent de la nature des constituants de départ et de l'agent de transport. Ainsi, Y. Monteil et coll. ont analysé, lors du transport en phase vapeur de MoO_2 par TeCl_4 , la présence de TeCl_2 , Cl_2 , Te_2 , MoO_2Cl_2 à l'état gazeux [3]. On estime aussi que la vapeur d'eau résiduelle provenant de l'air ambiant, malgré un pompage de la cellule de réaction préalablement à sa fermeture, peut réagir chimiquement avec les composés. Cette technique a été utilisée pour fabriquer des cristaux de Mo_4O_{11} à partir de Mo_4O_{11} en poudre.

Dans la seconde méthode, la cristallogénèse s'accompagne d'une seule réaction chimique qui a lieu dans un bain contenant des composés initiaux à l'état fondu, on ajoute généralement à ceux-ci un fondant pour abaisser la température du bain. Sous l'action d'un courant électrique, des cristaux se déposent à la cathode, où se produit une réduction. Les cristaux sont synthétisés à l'équilibre solide-liquide. La température du bain est choisie en fonction de la température de fusion du composé que l'on veut cristalliser. La composition du bain détermine la nature des cristaux synthétisés. L'intensité du courant et la tension entre les électrodes agissent à la fois sur la vitesse de cristallisation et sur la nature des cristaux obtenus.

γ - Mo_4O_{11} a été obtenu en phase "parasite" lors de la préparation d'un bronze bleu de molybdène et de césium, à AT & T Bell Labs [4] et lors de la tentative de préparation de bronze violet de molybdène et de rubidium, au LEPES.

1.1.2. - Elaboration par électrocristallisation.

Nos cristaux ont été obtenus à partir d'un bain comprenant du tri-oxyde de molybdène et du molybdate de rubidium Rb_2MoO_4 . Le molybdate introduit le rubidium nécessaire à la fabrication de l'hypothétique bronze violet de rubidium ; mais il intervient aussi comme fondant.

Le diagramme de phase obtenu par mélange de MoO_3 et d'un molybdate montre l'existence de nombreuses eutectiques stables correspondant à des bronzes ou des oxydes (fig. 4 .1). Mo_4O_{11} est obtenu lorsque le bain est pauvre en molybdate. A cause de la réduction cathodique, la composition du bain permettant d'obtenir un composé ne correspond pas exactement à la stoechiométrie du composé.

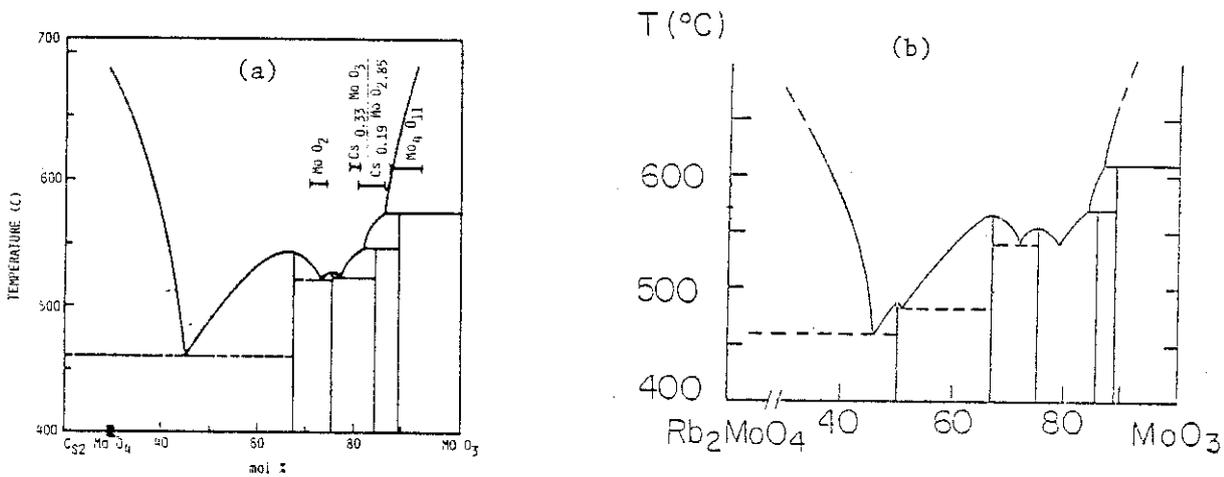


Figure 4.1

Diagrammes de phase des systèmes Cs_2MoO_4 - MoO_3 (a) et Rb_2MoO_4 - MoO_3 (b) [4]

En (a) est précisé le domaine d'obtention de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

La synthèse de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ a été réalisée à partir du mélange ($\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$) contenu dans un creuset en platine et porté à la température de $\sim 580^\circ\text{C}$. La tension imposée entre les électrodes de platine est faible ($\sim 1.2\text{ V}$), de même que le courant électrique (quelques dizaines de milliampères) ; la croissance est cependant rapide (quelques dizaines de minutes) et on obtient des cristaux ayant la forme de fines plaquettes : $8 \times 3 \times 0,8\text{ mm}^3$. Ces plaquettes sont parallèles au plan cristallographique (100), la grande dimension étant parallèle à \vec{b} . Cette morphologie semblable à celle des cristaux de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est en relation avec l'anisotropie de la conductivité électrique ; la croissance

a lieu préférentiellement dans le plan (100), plan des feuillets d'octaèdres, de grande conductivité.

Seules les propriétés de transport ont été étudiées sur les cristaux synthétisés par cette technique.

L'autre technique de cristallisation nécessite une température plus élevée pour fabriquer $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Elle aboutit à la formation de cristaux plus massifs.

1.1.3. - Elaboration par transport en phase vapeur.

La première étape de l'élaboration est la fabrication de Mo_4O_{11} en poudre. Le composé est obtenu à partir d'un mélange stoechiométrique de molybdène métal et de trioxyde de molybdène en poudre. Ce mélange est placé dans une ampoule scellée sous vide (\emptyset 27 mm, L = 100 mm) et porté à 700 °C à raison de 99 °C par heure.

La réaction chimique $11 \text{MoO}_3 + \text{Mo} \rightarrow 3 \text{Mo}_4\text{O}_{11}$ entretenue pendant trois jours conduit à la transformation totale de 18 g de constituants de départ. La réaction est arrêtée en laissant refroidir l'ampoule dans le four en une journée. L'oxyde Mo_4O_{11} en poudre ainsi obtenu est de phase orthorhombique.

A cette étape se retrouvent dans l'oxyde Mo_4O_{11} les impuretés initialement contenues dans les constituants de départ ; nous avons donc utilisé des composés purs dont les principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.1 ; lors du renouvellement des produits de départ, nous avons cherché à augmenter la pureté de la poudre Mo_4O_{11} en remplaçant du molybdène 3N par du molybdène 4N.

La fabrication de monocristaux à partir de Mo_4O_{11} en poudre, par transport en phase vapeur, est réalisée dans des ampoules scellées de 15 mm de diamètre par 100 mm de longueur. Afin de contrôler visuellement la cristallogénèse

un four transparent a été construit par G. Fourcaudot et conçu plus particulièrement pour la fabrication de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$; ses caractéristiques et son utilisation sont détaillées dans la référence [5].

Composé	Pureté	Fabricant	Résultat d'Analyse
Molybdène	3N	α Product	Analyse typique : Ni 50 ppm, Fe 30, Ca 30, Si 25, Cu 20 et traces de Al, Cr, Mg, Mn, W. Analyse de l'Institut Dolomieu* : Cu 300 ppm, Fe 100, (W 65), Cr 7.0, Co 5.2, Sb 3.1, Ag 2.6.
Molybdène	4N	EGA-Chemie	Analyse typique : Mg, Sn < 50 ppm, Ca, Fe 5 ppm.
Trioxyde de Molybdène	Grd I	Johnson Matthey	Feuille d'analyse : Cr 2 ppm, Ca < 1.
*Analyse gracieusement réalisée par G. Vivier, de l'Institut Dolomieu, Université de Grenoble, par activation neutronique et par fluorescence X.			

Tableau 4.1
Caractéristiques et analyses des composés
utilisés pour la fabrication des cristaux de Mo_4O_{11}
- Molybdène et Trioxyde de Molybdène -

Divers agents de transport ont permis la cristallogénèse (I_2 , TeCl_4 , $\text{TeCl}_4 + \text{MoCl}_5$), mais seuls les cristaux transportés par les deux derniers agents ont été étudiés.

Le gradient thermique est établi sur 4 cm environ au milieu de l'ampoule. Les températures extrêmes sont choisies en fonction de la variété cristallographique à fabriquer. Le tableau 4.2 donne à titre indicatif les conditions expérimentales utilisées.

Alors que $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est cristallisé sous forme de plaquettes, $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ s'obtient sous la forme d'épais cristaux. Parfois $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est troué intérieurement, ses faces restant toujours lisses et brillantes, comme celles de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Les plus grandes faces naturelles de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont parallèles aux plans cristallographiques (100), (001), (010), (01 $\bar{1}$), (0 $\bar{1}$ 1), de faibles indices de Miller.

Variété cristallographique cristallisée	Quantité d'oxyde initiale	Agent de transport	Températures extrêmes
Monoclinique - η	1 g	TeCl_4 (40 mg)	570 - 550 °C
"	2 g	TeCl_4 (35 mg)	550 - 530 °C
"	1,5 g	TeCl_4 (9mg) + MoCl_5 (20 mg)	556 - 535 °C
Orthorhombique - γ	1,5 g	TeCl_4 (20 mg)	720 - 699 °C
"	2 g	TeCl_4 (10 mg)	780 - 750 °C

Tableau 4.2
Conditions expérimentales de cristallisation
des oxydes η -et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ par transport en phase vapeur.

La face (100) est violette, tandis que les faces quasi-perpendiculaires sont dorées. Les cristaux de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ peuvent atteindre les dimensions de $12 \times 7 \times 5 \text{ mm}^3$.

Les cristaux de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont toujours des plaquettes parallèles aux plans (100), de couleur violette et de tranches dorées. Cette différence de couleur traduit dans le domaine visible l'anisotropie optique des composés, qui a été analysée dans le domaine infra-rouge (voir chapitre 7). Les échantillons présentent quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur ; le rapport longueur sur largeur des échantillons varie entre 2 et 3. Les cristaux poussent préférentiellement dans la direction [010] avec TeCl_4 et dans la direction [011] avec MoCl_5 ; les extrémités des plaquettes sont toujours biseautées, faisant apparaître les arêtes parallèles aux directions $\vec{b} \perp \vec{c}$ dans le premier cas, \vec{b} ou \vec{c} dans le second.

L'orientation des cristaux est possible grâce à leur couleur ou à leur morphologie ; la figure 4.2 donne les valeurs caractéristiques des angles rencontrés. Mais cette méthode n'est pas toujours utilisable à cause de la taille des cristaux. Plus sûre est la méthode basée sur l'observation, sur la face (100) de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, de légères stries correspondant à de faibles marches, toujours parallèles à [010], ou la méthode utilisant des diagrammes de Laue.

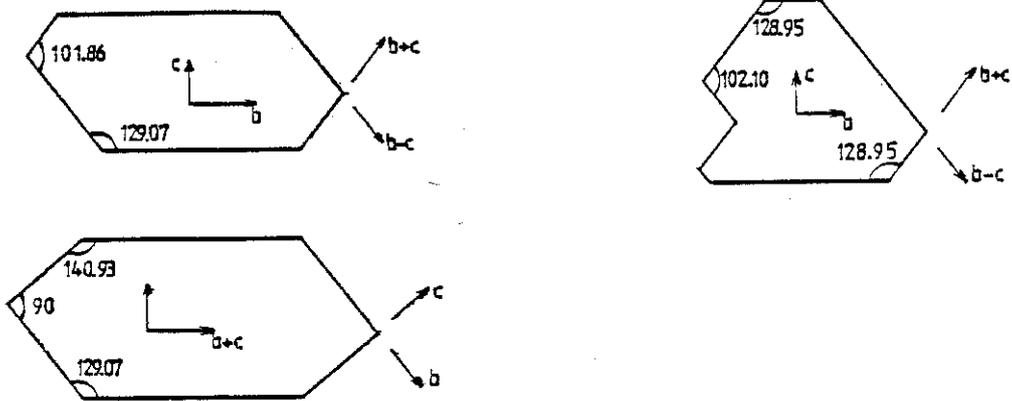
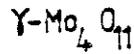
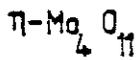


Figure 4.2

Formes typiques de monocristaux de Mo_4O_{11}
permettant une détermination rapide des directions du plan (100)
(Les angles sont exprimés en degrés)

1.2. - CARACTERISATION DES CRISTAUX.

1.2.1. - Contrôle de l'oxyde.

Après la première phase de préparation conduisant à $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en poudre, nous avons analysé la composition de l'oxyde par un diagramme de poudre aux rayons X. Cette technique permet de connaître sans ambiguïté la nature de l'oxyde grâce aux tables internationales, et d'affirmer que la réaction chimique $11 \text{MoO}_3 + \text{Mo} \rightarrow 3 \text{Mo}_4\text{O}_{11}$ est pratiquement complète (à 10 % près) puisque nous n'observons plus les raies de diffraction caractéristiques de MoO_3 ou de Mo.

Les diagrammes de poudre ont aussi été utilisés pour déterminer la variété cristallographique des cristaux, réduits en poudre. L'appareillage utilisé est une chambre à focalisation Seeman-Bohlin équipée d'un générateur CGR sigma 2070 à anode de cuivre.

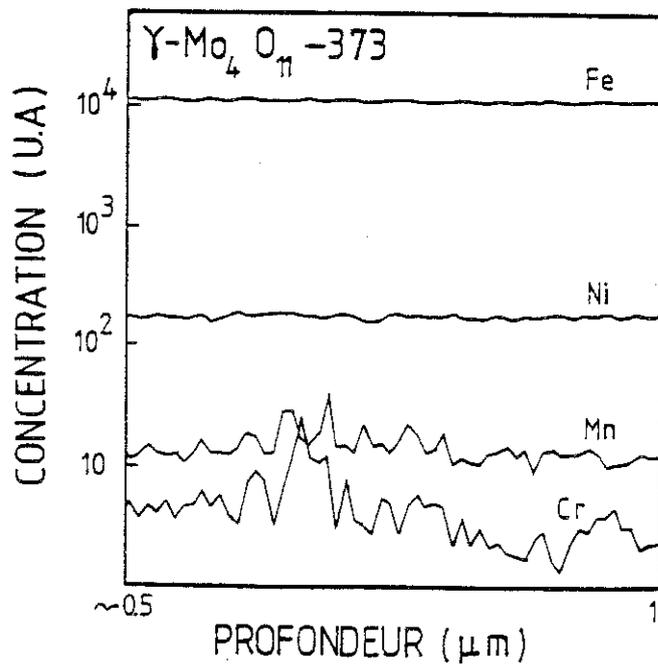
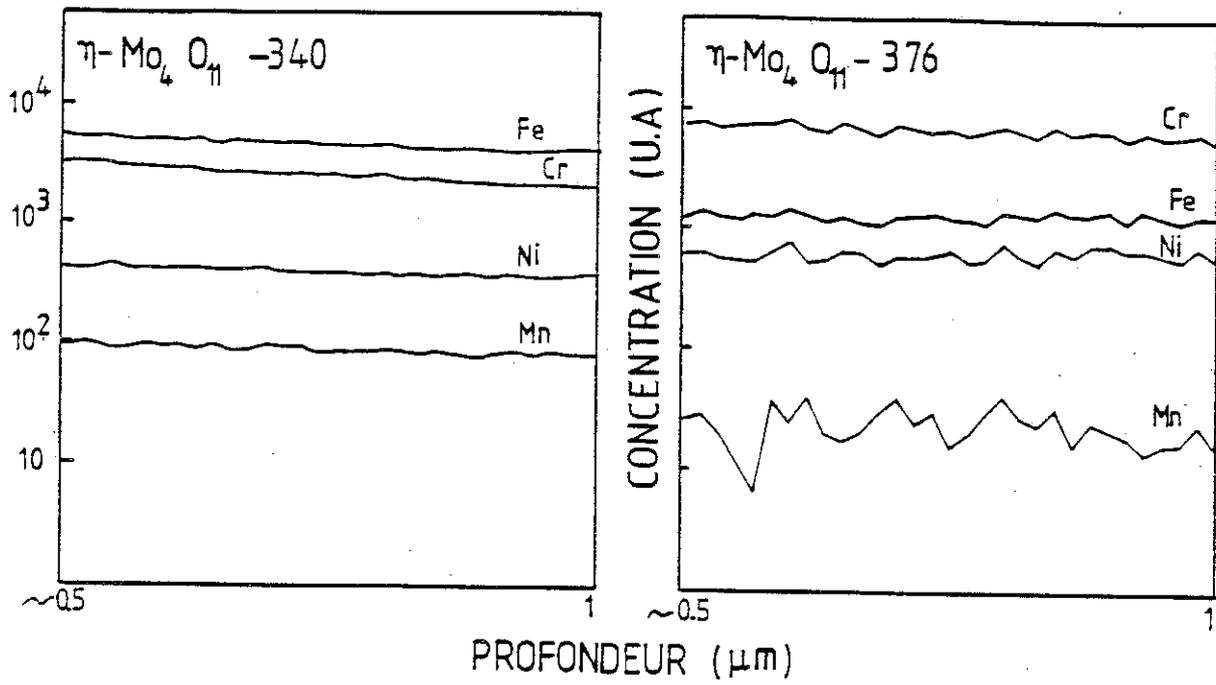


Figure 4.3
Profils d'impuretés en Fe, Ni, Mn et Cr
des échantillons de Mo_4O_{11} , obtenus par SIMS

1.2.2. - Analyse des impuretés.

Certains résultats expérimentaux - résistivité et susceptibilité magnétique à basse température - nous ont conduits à nous interroger sur la pureté des échantillons cristallisés.

Si les composés du molybdène initiaux sont très purs, il s'avère que l'agent de transport TeCl_4 n'est pur qu'à 99,5 %, ce qui peut augmenter le taux d'impuretés dans les cristaux. Habituellement, le transport en phase vapeur conduit à la synthèse de cristaux plus purs que le composé initial en poudre : nous ne pouvons cependant pas exclure une pollution des cristaux par des traces d'agent de transport ou par des traces d'impuretés qu'il contient.

Nous avons en effet constaté qu'un excès d'agent de transport (1,5 % en poids) nuit à la qualité des cristaux et fournit des cristaux à comportement "anormal". Nous avons donc diminué au minimum la quantité d'agent de transport, au détriment de la vitesse de transport.

Nous avons par ailleurs obtenu gracieusement du Laboratoire d'Analyse du Laboratoire Central de Recherche de Thomson-CSF à Corbeville une analyse de la composition de quelques échantillons. L'analyse a été orientée vers la mesure des concentrations des métaux de transition (Fe, Cr, Mn, Ni) qui peuvent expliquer le paramagnétisme de Curie observé dans les mesures magnétiques. Elle a été réalisée par M^{elle} Hubert sur un équipement SIMS* de la marque COMECA, capable de détecter quelques ppm d'impuretés. Les concentrations recherchées sont estimées à quelques dizaines ou centaines de ppm. La zone analysée est de l'ordre de 1 mm^2 , la profondeur variant de 0,5 à 1 mm.

La figure 4.3 montre pour quelques échantillons le profil des impuretés mesuré. Les concentrations varient dans des échantillons issus de fournées différentes sans que l'on puisse relier ces variations aux conditions de transport. Les rapports des concentrations des différentes impuretés changent d'un

* Secondary Ions Mass Spectroscopy.

échantillon à l'autre ; il n'est pas possible de déterminer de façon générale l'impureté la plus importante.

Une analyse quantitative pour compléter ces résultats est actuellement en cours à Grenoble.

1.3. - ORIENTATION DES CRISTAUX.

Pour orienter les cristaux, nous avons réalisé des diagrammes de Laue à l'aide d'un générateur de rayons X équipé d'une anode de molybdène. L'orientation a été facilitée par la géométrie des cristaux, par la faible valeur de la périodicité du réseau réciproque suivant a^* ($b^*/a^* \simeq c^*/a^* \simeq 4$) et par les éléments de symétrie. Les diagrammes de Laue du plan projeté (b^*, c^*) présentent, pour $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ un seul axe de symétrie (b^*), et pour $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ les deux axes b^* et c^* . Dans ce dernier cas, nous avons utilisé les directions des axes $[011]$ (fig. 4.4) pour indexer sans équivoque les axes.

Enfin, les diagrammes de Laue nous ont permis de contrôler la mosaïcité des échantillons sélectionnés.

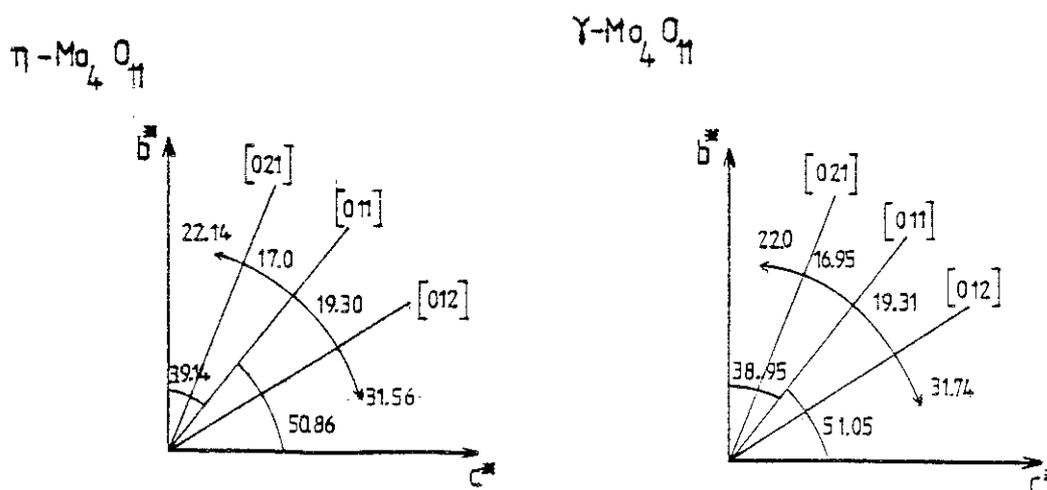


Figure 4.4
Indexation des lignes de haute densité de taches de diffraction sur les diagrammes de Laue de η -et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
(Les angles sont exprimés en degrés)

1.4. - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS.

Les échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont utilisés bruts de fabrication. La taille des échantillons, dictée par la nature des mesures, est contrôlée directement dans le four transparent.

Pour les échantillons de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, leur forme massive permet, à l'aide d'une scie à étincelles du Laboratoire Louis Néel, de découper des échantillons de 1 mm^2 de section, et de quelques millimètres de longueur parallèlement aux trois axes cristallographiques principaux. Cette technique fournit une découpe précise sans détériorer la structure cristalline des échantillons. Le dépôt de carbone provenant du bain d'essence est retiré à l'acétone. Les faces de découpe sont polies mécaniquement sur des disques d'alumine.

Avant chaque utilisation des échantillons conservés à l'air libre, ceux-ci sont nettoyés à l'ammoniaque décinormale pour dissoudre les taches colorées qui apparaissent parfois à leur surface et qui résultent sans doute d'une attaque chimique naturelle agissant au voisinage des inhomogénéités de la surface. Un ultime nettoyage dans l'acétone pure permet de dissoudre les traces de graisses et de retirer les poussières.

1.5. - CONTACTS ELECTRIQUES.

1.5.1. - Qualité des contacts.

Les mesures des résistivités - résistivité pure, résistivité sous champ magnétique ou résistivité de Hall - nécessitent l'établissement de contacts de bonne qualité sur les échantillons isolés électriquement de leur support. Nous avons utilisé suivant les expériences des supports de géométrie appropriée, souples ou rigides, possédant des plots en cuivre ou en or pour assurer la connexion entre les fils de câblage de chaque canne de mesure et les petits fils d'or de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre soudés aux échantillons.

Ces soudures sont délicates à réaliser ; nous avons utilisé plusieurs techniques ayant chacune des inconvénients, mais aussi un taux de réussite croissant :

- collage avec de la laque métallique - argent ou or -. Les contacts peuvent se décoller et devenir capacitifs ;

- collage avec une colle conductrice époxy thermodurcissable. Le contact est mécaniquement solide mais épais. La colle est durcie dans un four ; la température de celui-ci étant volontairement basse (100 - 150 °C) pour éviter toute détérioration de l'échantillon, cette opération dure plus d'une heure ;

- dépôt d'indium évaporé sous vide. L'adhérence du film métallique est bonne ; la préparation est longue du fait de l'évaporation et de la découpe sur mesure d'un masque adapté à chaque cristal. La soudure thermique sur le film métallique du fil d'or est à déconseiller, du fait de la rétractabilité du film d'indium. La soudure par ultrasons est inadaptée à nos cristaux à cause de leur fragilité. La meilleure solution est le collage du fil d'or sur le film d'indium avec une laque d'argent. De tels contacts résistent bien à plusieurs cycles thermiques 300 K - 4,2 K. Ils peuvent être entièrement enlevés et les cristaux récupérés intacts, chose irréalisable avec les colles époxy.

En plus des qualités mécaniques évoquées ci-dessus, les contacts doivent avoir et garder deux qualités électriques majeures :

- ohmicité : l'utilisation de laque à l'argent n'a posé aucun problème de polarisation du contact. Le passage d'un fort courant dans chaque contact a pour effet de diminuer brusquement la résistance de celui-ci.

- faible impédance : malgré tous les traitements précédents, les contacts possèdent toujours une valeur importante comparée à celle des échantillons (quelques milliohms), et à basse température, les contacts de tension, très fins, peuvent être 10^4 à 10^5 fois plus résistifs que le cristal étudié.

1.5.2. - Géométrie des contacts.

Les mesures des résistivités ont été réalisées par la méthode des quatre contacts qui permet de s'affranchir des résistances de contacts ; il ne faut pas en conclure que l'on peut travailler avec des contacts très résistifs : ceux-ci génèrent en effet une tension de bruit d'autant plus grande qu'ils sont résistifs, ce qui réduit la précision de la mesure.

Les contacts de courants sont disposés aux extrémités des cristaux, sur toute la largeur utile ; malheureusement, les cristaux naturels se terminent généralement en pointe (voir fig. 4.2). Nous avons tenté de déposer les contacts - le film d'indium évaporé ou la colle époxy - sur la totalité de chaque pointe, afin d'assurer une densité de courant aussi homogène que possible dans toute la largeur du cristal. Il est possible de faire déborder le dépôt de laque métallique ou de colle époxy sur l'épaisseur du cristal - de 0,2 mm à 1 mm - afin d'injecter le courant dans toute l'épaisseur. Par contre, avec les évaporations, l'injection dans l'épaisseur est moins homogène, comme nous avons pu le constater dans les mesures de la résistivité de Hall, où l'épaisseur joue un rôle primordial. Toutes les évaporations sont réalisées en une fois sur la surface supérieure des échantillons. Dans cette opération, un film mince est aussi déposé sur leur épaisseur, mais l'angle solide étant très réduit, l'épaisseur du film y est particulièrement faible. Pour pallier à cet inconvénient, il aurait fallu équiper le banc d'évaporation d'un système assurant une rotation des échantillons sur leur tranche pendant l'évaporation, ou bien effectuer des évaporations successives sur les mêmes échantillons après les avoir tournés manuellement. La seconde solution était peu réaliste pour des raisons de durée de préparation, car le pompage du banc dure environ huit heures ; la première solution n'a pas été étudiée. Mais nous sommes conscient que la géométrie de contacts de courant, tout particulièrement lorsque la soudure du fil d'or a été réalisée uniquement sur la surface supérieure des échantillons, peut engendrer des difficultés pour l'interprétation des résultats.

Pour des raisons analogues, les contacts de tension ont été réalisés également sur la seule face supérieure. Pour les mesures de résistivité pure ou de magnéto-résistivité, les contacts s'étendent sur toute la largeur du cristal, de façon à couper toutes les lignes de courant. Pour les mesures de résistivité de Hall, les contacts sont quasi-ponctuels à la limite de la surface supérieure de l'échantillon et se prolongent sur l'épaisseur. Nous avons utilisé pour ces mesures deux contacts de tension alignés en principe perpendiculairement aux lignes de courant. Le positionnement de ces contacts est essentiel car tout désalignement par rapport à la position de principe engendre une superposition à la tension de Hall d'une tension due à la magnéto-résistance.

Sur l'équipement du SNCI-MPI, nous avons utilisé le montage traditionnel pour la mesure de la tension de Hall à l'aide d'un potentiomètre et de trois contacts alternés de tension. Les résultats n'ont pas été satisfaisants ; cette technique n'est pas nécessairement bien adaptée à nos matériaux où la résistance comme la magnéto-résistance sont particulièrement anisotropes.

2. - LES EQUIPEMENTS EXPERIMENTAUX.

La grande majorité des expériences a été effectuée sur des équipements propres au LEPES. Mais pour utiliser des champs magnétiques intenses ou des neutrons, nous avons été conduits à travailler au Service National des Champs Intenses (SNCI), à l'Institut Laue Langevin (ILL) et au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (CENG).

2.1. - LES EQUIPEMENTS DU LEPES.

2.1.1. - Mesures électriques et galvanomagnétiques.

Nous avons eu recours à trois ensembles d'appareillages regroupés autour :

- d'un cryostat commercial Oxford à He³ acquis par l'équipe des métaux amorphes et rendu opérationnel dans l'année 85, grâce à la compétence de G. Fourcaudot ;

- d'un cryostat à He^4 à flux réalisé par les services techniques du CNRS, installé et équipé il y a une dizaine d'années par R. Buder et J. Dumas ;

- d'un cryostat à bain d' He^4 , autour duquel un système de mesures a été automatisé il y a quelques années par R. Brusetti et R. Billat.

2.1.1.1. - Le cryostat à He^3 .

Cet ensemble est prévu pour étudier des composés entre 300 mK et 4,2 K. Il est équipé d'une bobine supraconductrice délivrant un champ magnétique de 8 Tesla, d'une source de courant Adret et d'un nanovoltmètre Keithley. La régulation de la température est assurée par un asservissement du pompage du bain d' He^3 . Les mesures galvanométriques sont enregistrées au niveau des sorties analogiques des appareils de mesure.

2.1.1.2. - Le cryostat à He^4 à flux.

Il permet d'étudier des échantillons entre 4,2 K et 300 K sous un champ magnétique de 6,2 Tesla maximum. Le chauffage est assuré par un four asservi à une régulation de température Oxford. Quatre connexions électriques reliées à l'unique échantillon sont disponibles sur la tête de la canne de mesure ; l'extrémité inférieure de celle-ci, en matière synthétique, est prévue pour recevoir l'échantillon soit verticalement, soit horizontalement. Le système de détection comprend un microvoltmètre ou un nanovoltmètre Keithley, pour les mesures en courant continu, ou bien un pont de mesure basse impédance à détection synchrone (33 Hz) fabriqué sous licence CNRS par Barras Provence. Les résultats sont enregistrés sur papier, puis, éventuellement, numérisés à l'aide d'une table pour être traités par ordinateur. La précision d'une mesure de résistance par le pont Barras ou le nanovoltmètre est en valeur relative $\sim 10^{-3}$ ou $\sim 10^{-4}$. Mais comme nous avons essentiellement enregistré des variations de résistance sous l'effet d'un champ magnétique, nous n'avons pas utilisé, pour éviter de ne pas saturer les appareils, la gamme la plus sensible. La précision des mesures est alors de quelques pour cents.

2.1.1.3. - Le cryostat à bain d'He⁴.

Ce cryostat permet d'obtenir une température régulée entre 4,2 K et 300 K. L'équipement de mesures est constitué, aujourd'hui, par une source de courant stabilisé Keithley et par un microvoltmètre DANA 5000. Il est normalement utilisé pour mesurer automatiquement des résistances en courant continu. A notre arrivée au laboratoire, une automatisation du processus de mesure avait été réalisée: un programmeur de température autonome permettait de présélectionner un ensemble de températures de mesure. Après stabilisation à une température, une centrale de mesure adressait séquentiellement au microvoltmètre DANA différentes voies pour mesurer les tensions aux bornes de deux thermomètres, les tensions aux bornes de trois échantillons et le courant du circuit d'alimentation. Le courant circulant dans les échantillons était inversé automatiquement et un nouveau cycle de mesure était déclenché. Grâce à la sortie numérique du microvoltmètre DANA, les valeurs des tensions étaient imprimées sur papier.

En conservant le principe de la mesure (2 cycles avec inversion de courant) et la centrale de mesure, avec l'aide du service électronique (R. Billat et J.J. Menthonnex) qui s'est chargé de la conception et de la réalisation des interfaces appareils - microordinateur, nous avons informatisé l'expérience. Les données du microvoltmètre sont maintenant saisies, traitées et stockées par le microordinateur (ITT 2020) qui sélectionne par ailleurs les différentes températures de mesure. La stabilisation de la température de mesure est réalisée par l'ancienne régulation inchangée. Le déclenchement d'un cycle de mesure est ordonné par l'ordinateur, après vérification de la stabilité de la température. L'ordinateur peut commander également un système de pompage - pompe, électrovanne - que nous utilisons actuellement manuellement lorsque la température de mesure atteint 180 K - 200 K ; il est en effet nécessaire, lors de balayages de température entre 4,2 K et 300 K de repomper les vides d'isolement .

Tout prochainement ce pompage sera déclenché par le programme de gestion de l'expérience qui se déroulera alors sans aucune intervention manuelle en dehors de la mise en marche.

Nous avons écrit en assembleur et en basic les programmes de gestion de cette expérience, y compris celui initialisant les interfaces de commandes. Ces interfaces ont été réalisées en technologie rapide MOS ; leur élément central est un PIA* qui permet d'utiliser une interface indifféremment comme entrée ou comme sortie. La durée d'une mesure de tension est imposée essentiellement par le temps de conversion du microvoltmètre DANA. Les programmes ont été écrits en fonction de la spécificité des interfaces. Des programmes de gestion des fichiers de résultats ont dû être également développés - formatage, regroupement, lecture, visualisation, dessin sur table analogique ou numérique.

L'utilisation en mode automatique de cette expérience est très pratique puisqu'on peut acquérir jusqu'à 600 mesures sur 3 échantillons, mais elle est de précision parfois limitée, à cause de la sensibilité maximale du DANA 5000 (le microvolt). Celui-ci devrait être remplacé par le pont Barras dont l'informatisation est envisagée.

L'ensemble expérimental peut être utilisé en mode semi-manuel avec le pont de Barras ou avec un nanovoltmètre ; l'ordinateur fournit alors son assistance pour la sélection des températures de mesure.

La figure 4.5 représente un schéma synoptique de l'expérience dans son mode de fonctionnement automatique et dans sa configuration actuelle.

*PIA : *Peripheral Interface Adaptator.*

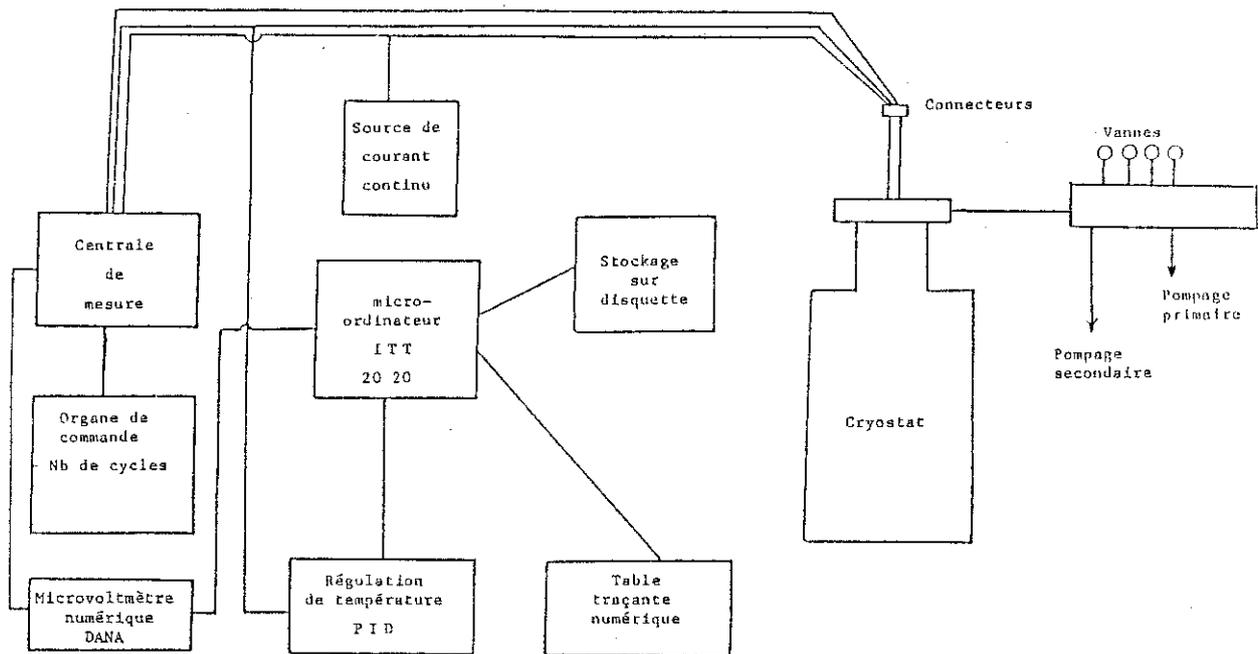


Figure 4.5
Schéma du montage expérimental
de mesure automatique de résistance.

2.1.2. - Les mesures thermoélectriques.

Le pouvoir thermoélectrique de petits échantillons peut être mesuré dans un cryostat He⁴ entre 11 et 300 K grâce à une tête de mesure réalisée il y a quelques années au laboratoire. La tête contient sur un support deux plots isolés électriquement au dessus desquels deux ressorts enserrant l'échantillon. Le contact se fait uniquement par pression : l'extrémité du ressort est noyée dans de l'indium, métal mou. La tension électrique V induite par le pouvoir thermoélectrique est mesurée au niveau des plots. Les deux chemins électriques reliant les extrémités de l'échantillon aux bornes du microvoltmètre sont identiques, de façon à équilibrer les tensions thermoélectriques parasites.

Le chauffage de la tête de mesure est assuré par un enroulement résistif autour du support. Le gradient de température imposé à l'échantillon est obtenu par un chauffage de l'un ou l'autre des plots. La température moyenne est mesurée par une diode As-Ga étalonnée et le gradient de température par un thermocouple (figure 4.6). Pendant la mesure, on impose une variation du gradient de température et on trace sur papier l'évolution $V=f(\vec{\nabla}T)$ de façon à s'affranchir des tensions statiques parasites. Le gradient est inversé une, deux ou trois fois. Le pouvoir thermoélectrique est ensuite calculé à partir de la pente des enregistrements en tenant compte de la sensibilité du thermocouple. La différence de température entre les deux plots n'excède pas le demi degré.

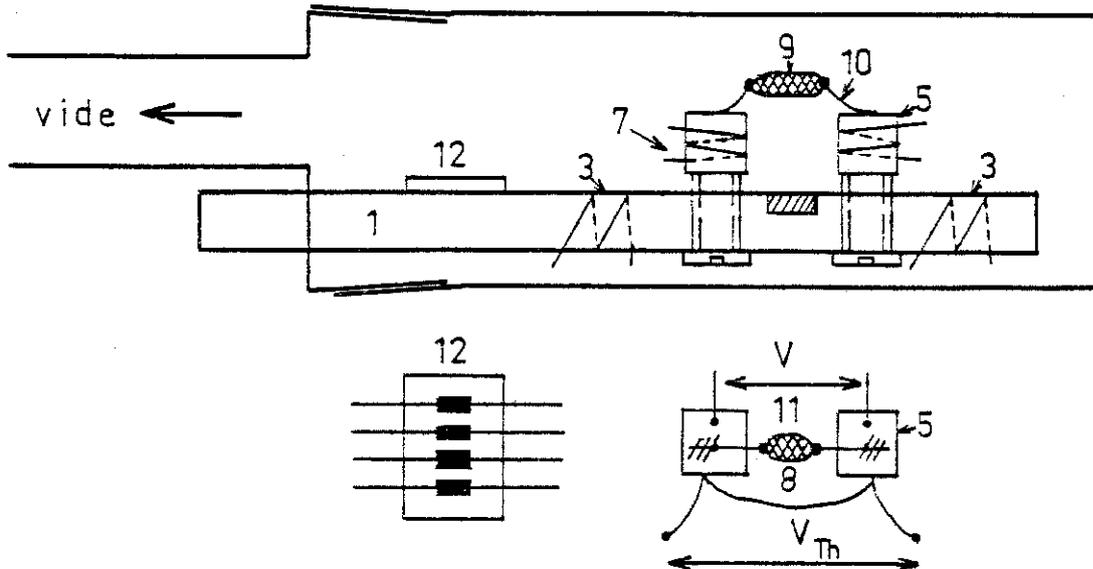


Figure 4.6

Schéma de la tête de mesure du pouvoir thermoélectrique.

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1 : Support général. | 10 : Ressort de fixation de l'échantillon. |
| 3 : Enroulement de chauffage général. | 11 : Connexions pour la mesure de la tension thermoélectrique. |
| 4 : Plots isolés électriquement. | 12 : Fiche de thermalisation des fils de mesure - tension Seebeck V , tension thermocouple V_{th} . |
| 7 : Chauffage des plots. | |
| 8 : Thermocouple. | |
| 9 : Echantillon. | |

Nous avons admis, ce qui est éventuellement discutable, que le gradient de température est imposé essentiellement à l'échantillon et non aux ressorts et que le gradient évolue suffisamment lentement pour que le système plots + ressorts + cristal soit toujours dans un état d'équilibre.

Pour faciliter l'exploitation des enregistrements obtenus sur papier, qui se faisait jusqu'à présent manuellement, nous avons écrit quelques programmes informatiques : la sensibilité du thermocouple est mémorisée, la pente des droites $V = f(\vec{VT})$ est calculée à partir des coordonnées de points introduits dans l'ordinateur par la table à numériser ; les valeurs du pouvoir thermoélectrique sont regroupées dans un fichier. Les résultats sont fournis dans un tableau exploitable par les autres programmes de gestion.

L'informatisation de cet appareillage éviterait le recours au support papier. Mais il n'est pas sûr que des mesures automatisées puissent se faire à très basse température sur des métaux, dont le pouvoir thermoélectrique devient très faible. Cependant, une bonne thermalisation de l'échantillon et une automatisation permettraient un traitement statistique de la courbe $V = f(\vec{VT})$ sur plusieurs balayages, ce qui augmenterait la précision de la mesure.

L'appareillage utilisé comprend deux microvoltmètres Keithley 177 jouant le rôle d'amplificateur pour les tensions Seebeck et du thermocouple. La précision instrumentale est limitée essentiellement par la mauvaise linéarité des amplificateurs pour de faibles tensions d'entrée, par le bruit en sortie et par la dissymétrie des gains des amplificateurs des voies X et Y de la table traçante. Elle est meilleure que le microvolt.

Notons enfin que le pouvoir thermoélectrique est obtenu par rapport au cuivre, car les tensions des plots sont mesurées avec du fil de cuivre commercial de 0,3 mm de diamètre. En dessous de 150 K, le pouvoir thermoélectrique du cuivre peut ne plus être linéaire vis à vis de la température. Lorsque le pouvoir thermoélectrique mesuré devient faible, il devient nécessaire d'étudier l'utilité d'une correction. Ce problème sera envisagé lors de la discussion des résultats.

2.1.3. - Les mesures magnétiques.

Elles sont réalisées avec un magnétomètre à échantillon vibrant, dont la température peut être réglée sur la plage 2,6 - 300 K. Le champ magnétique, vertical, d'intensité maximale 6,5 Tesla est délivré par une bobine supra-conductrice.

L'échantillon, positionné à chaque expérience dans l'orientation voulue au bout d'une canne rigide, est animé dans le champ magnétique statique d'un mouvement oscillant vertical, de 80 Hz, créé par la membrane d'un haut-parleur fixée à l'extrémité supérieure de la canne. Le moment magnétique est mesuré grâce à une bobine fixe placée au voisinage de l'échantillon ; la tension aux bornes de cette bobine, induite par le mouvement, proportionnelle à l'aimantation, est détectée de façon synchrone et en quadrature par un amplificateur PAR 128-A qui délivre un signal analogique proportionnel adressé à une table traçante.

Le circuit de détection a été calibré ; il est possible de mesurer des variations relatives d'aimantation de $4 \cdot 10^{-6}$ uem. Mais la valeur absolue de l'aimantation, pour des raisons intrinsèques au magnétomètre, n'est connue qu'à $4 \cdot 10^{-5}$ uem : en effet, la position de la canne dans le cryostat peut varier d'une expérience à l'autre ; de plus, des parasites électriques peuvent décaler le niveau de détection dans l'amplificateur, tout particulièrement lorsque la gamme la plus sensible du PAR 128-A compatible avec cette expérience (10 μ V) est utilisée. Au niveau des enregistrements sur papier, comme l'utilisation de la gamme la plus sensible correspond à l'échelle $2,45 \cdot 10^{-5}$ uem/cm, la précision de la courbe enregistrée est de 2 mm. Mais deux enregistrements successifs après retrait et remontage d'un même échantillon peuvent être distants de 2 cm.

Ces problèmes, résultant de l'utilisation du magnétomètre à sa sensibilité maximale, nous ont conduits à multiplier les mesures sur trois échantillons, sélectionnés pour leur masse importante. Malgré l'incertitude entre deux

enregistrements, nous avons retranché à l'enregistrement obtenu avec un échantillon l'enregistrement obtenu "à vide", qui indique le niveau de signal détecté lorsque le porte-échantillon est fixé seul à l'extrémité de la canne. Pour les composés par magnétiques que nous avons étudiés, le signal d'aimantation est environ quatre fois plus intense que le signal "à vide". Le système à vide comprend le support en plexiglass, un tige en balsa et une mince feuille de papier. Celle-ci est placée autour de la tige et éventuellement de l'échantillon; elle permet de retenir l'échantillon si celui-ci se décolle sous l'effet des oscillations.

2.1.4. - Les mesures thermiques.

La nécessité de travailler avec des monocristaux de quelques dizaines de milligrammes a conduit le laboratoire à demander à R. Buder de construire un microcalorimètre basé sur une méthode de relaxation thermique : un échantillon solidaire d'un support en diamant est chauffé par rapport à la cellule de mesures vidée de tout gaz, et, le chauffage coupé, se refroidit par relaxation. Les pertes thermiques résultent de la conduction des fils reliant le support en diamant à la cellule - thermocouple, fils de chauffage -. Le temps de relaxation issu de la décroissance exponentielle de la température varie entre 10 ms et 20 s. Ce temps est calculé par microordinateur à partir d'un échantillonnage de la température mesurée par thermocouple.

La loi de variation reliant la chaleur spécifique de l'échantillon au temps de relaxation mesuré est obtenue par une calibration préalable avec un échantillon de cuivre. Chaque mesure est corrigée de la contribution du diamant. Deux cannes de mesures ont été mises au point pour permettre de travailler sur les plages de températures 2 - 50 K et 30 - 180 K. Leur différence réside dans le diamètre des fils assurant la conduction thermique, ce qui modifie le temps de relaxation d'un facteur multiplicatif dix.

Le microordinateur assure donc l'échantillonnage de la température, la conversion du temps de relaxation en chaleur spécifique et le pilotage de la température de la cellule dans la plage de température désirée. Les résultats finaux sont enregistrés sur disquettes et sont restitués en tableau.

2.1.5. - Les mesures optiques.

Les analyses spectrales en lumière infra-rouge de la réflectivité optique des oxydes ont été réalisées sur un spectromètre commercial Perkin Elmer 683 IR équipé d'un polariseur additionnel et couplé à un microordinateur ITT 2020, assurant l'enregistrement des spectres. Si la gamme théoriquement disponible est $4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$, nous avons limité son utilisation à $4000 - 300 \text{ cm}^{-1}$ du fait, en deçà de 300 cm^{-1} , d'une instabilité instrumentale. Grâce à deux réseaux de 100 et 25 traits/mm, la résolution spectrale est 1 cm^{-1} . Mais le changement de réseau effectué à 600 cm^{-1} au centre de la plage de travail provoque une variation importante du niveau du signal de sortie du spectromètre. Cet inconvénient inhérent à l'appareil nous a posé un grave problème, résolu partiellement en présentant nos résultats par rapport à un spectre de référence et partiellement par un traitement informatique compensant l'écart instrumental.

Grâce à un jeu de miroirs supplémentaires, il a été possible de travailler par réflexion sur des cristaux placés dans un cryostat à flux équipé pour la circonstance d'une fenêtre en KRS 5 transparent en infra-rouge jusqu'à $\sim 260 \text{ cm}^{-1}$. Il est possible de refroidir les échantillons jusqu'à 5 K. La suspension du cryostat au dessus du spectromètre par un système de disques permettant une rotation du cryostat autour d'un axe vertical et l'installation cryogénique ont été réalisés par J. Marcus assisté de Y. Salle à l'occasion de l'étude de Mo_4O_{11} .

L'enregistrement des spectres en mémoire vive se fait en temps réel de balayage des spectres ; la sauvegarde des données est effectuée en binaire.

Un ensemble de programmes assurant des traitements et une visualisation des spectres qui peuvent comporter jusqu'à mille points a été élaboré par R. Chaussat. Mais l'utilisation d'appareils de visualisation différents, et la nécessité de traiter nos spectres de façons différentes, nous ont conduits à créer de nouveaux programmes.

2.2. - LES EQUIPEMENTS EXTERIEURS AU LEPES.

2.2.1. - Mesures galvanomagnétiques.

Des expériences complémentaires sous champs intenses ont été effectuées lors de trois semaines passées au Service National des Champs Intenses - Max Plank Institut (SNCI-MPI) sur les équipements de Th. Engler, J.K. Maan et A. Brigg :

- un cryostat He^4 délivrant une température minimale de 2,6 K inséré dans une bobine Bitter capable de produire un champ de 22 Tesla. Il est équipé d'une canne de mesure permettant la rotation, à distance, d'un échantillon autour d'un axe horizontal ;

- un cryostat à dilution (He^3 - He^4) produisant la température extrême de 70 mK, associé à une bobine supraconductrice fournissant 12 Tesla.

2.2.2. - Diffraction de neutrons.

Grâce à la diplomatie de C. Filippini et avec son étroite collaboration, deux expériences de diffraction neutronique ont pu être réalisées à des périodes de test : l'une, sur monocristal, avec le diffractomètre D-15 de l'Institut Laue Langevin, à l'aide de neutrons de $1,76 \text{ \AA}$ de longueur d'onde (Responsables : J. Brown et S. Wilson) ; l'autre, sur poudre, sur le canal "multidécteur" de la pile Siloe du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, à l'aide de neutrons de $2,48 \text{ \AA}$.

REFERENCES

- [1] - L. Kihlberg, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 954-62.
- [2] - L. Kihlberg, Arkiv för Kem. 21 (1963) 471-95.
- [3] - Y. Monteil, C. Bec, R. Hillel, J. Bouix, C. Bernard and J. Mercier, J. Cryst. Growth 67 (1984) 595-606.
- [4] - L.F. Schneemeyer, S.E. Spengler, F.J. Di Salvo, J.V. Waszczak and C.E. Rice, J. Sol. Sta. Chem. 55 (1984) 158-64.
- [5] - G. Fourcaudot, J. Mercier, H. Guyot, J. Cryst. Growth 66 (1984) 679-81.

CHAPITRE V

LES INSTABILITES D'ONDE DE DENSITE DE CHARGE DE η - ET γ - Mo_4O_{11} :
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

LES INSTABILITES D'ONDES DE DENSITE DE CHARGE DE η -ET γ -Mo₄O₁₁

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Nous rapportons dans ce chapitre les résultats expérimentaux des mesures de résistivité, de pouvoir thermoélectrique, de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique et de diffraction de rayons X ou d'électrons. L'analyse de l'évolution thermique de ces propriétés a permis la mise en évidence d'une instabilité d'onde de densité de charge dans chacun des composés η -Mo₄O₁₁ et γ -Mo₄O₁₁.

1. MESURES DE RESISTIVITE EN COURANT CONTINU

1.1. - RESISTIVITE DE γ -Mo₄O₁₁ (phase orthorhombique) [1-2-3]

Plusieurs échantillons de forme allongée (~ 6 x 1 x 1 mm³) ont été découpés dans des monocristaux de γ -Mo₄O₁₁ fabriqués par transport en phase vapeur (TPV). La grande direction a été choisie parallèle à l'un des trois axes cristallographiques orthogonaux \vec{a} , \vec{b} ou \vec{c} , afin de mesurer les résistivités dans chacune de ces directions.

La figure 5.1 montre la variation thermique de ρ_a , ρ_b et ρ_c entre 4,2 K et 300 K.

A 300 K, la résistivité de γ -Mo₄O₁₁ est anisotrope : typiquement, avec une précision de ~ 8 % due aux incertitudes sur les mesures des dimensions des cristaux (forme, épaisseur des contacts), nous avons mesuré :

$$\rho_a = 43,6 \pm 5 \text{ m}\Omega\text{-cm} ; \rho_b = 428 \pm 8 \mu\Omega\text{-cm} ; \rho_c = 239 \pm 4 \mu\Omega\text{-cm} \text{ à } 300\text{K.}$$

La résistivité est du même ordre de grandeur pour les deux directions du plan (\vec{b} , \vec{c}) ; par contre, la résistivité perpendiculaire à ce plan $\rho_{\perp} \equiv \rho_a$ est plus élevée. On définit le facteur d'anisotropie :

$$\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} \sim \frac{\rho_a}{\rho_b} \approx 100 \quad \text{à } 300 \text{ K}$$

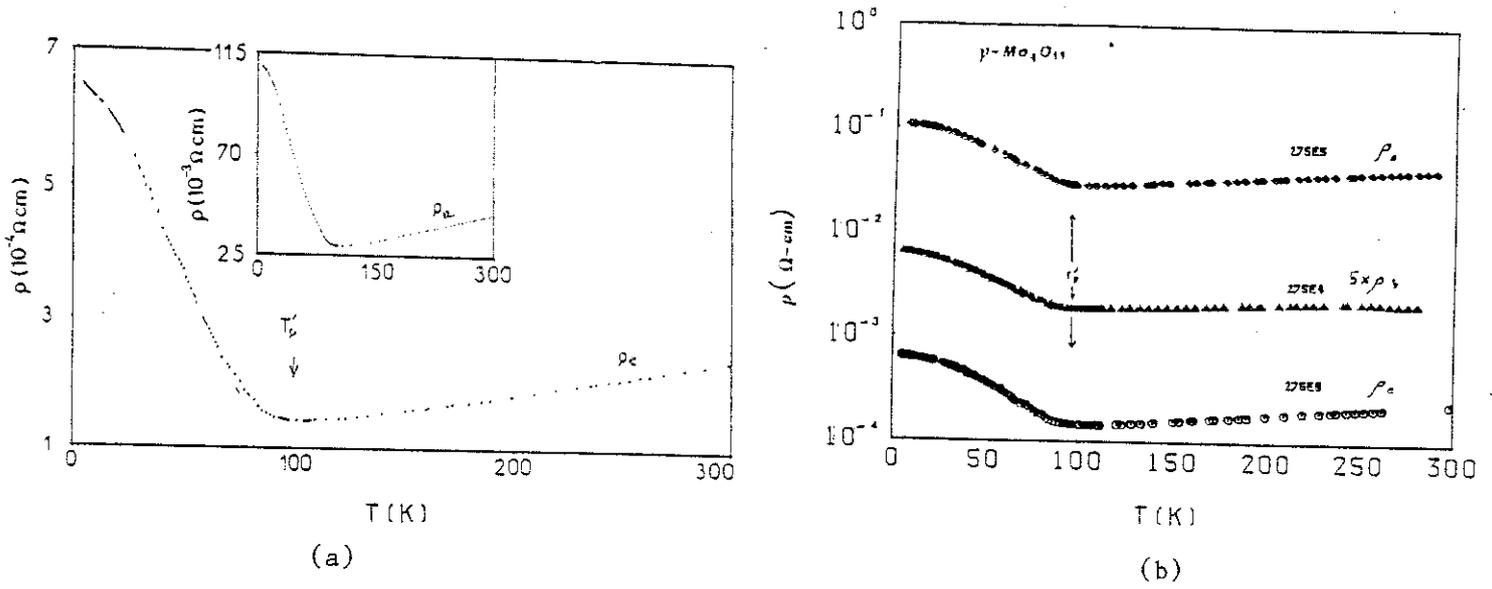


Fig. 5.1. - Variation thermique de la résistivité de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (TPV) parallèlement aux axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c}
 (a) échelles linéaires (b) Echelles semi-log.

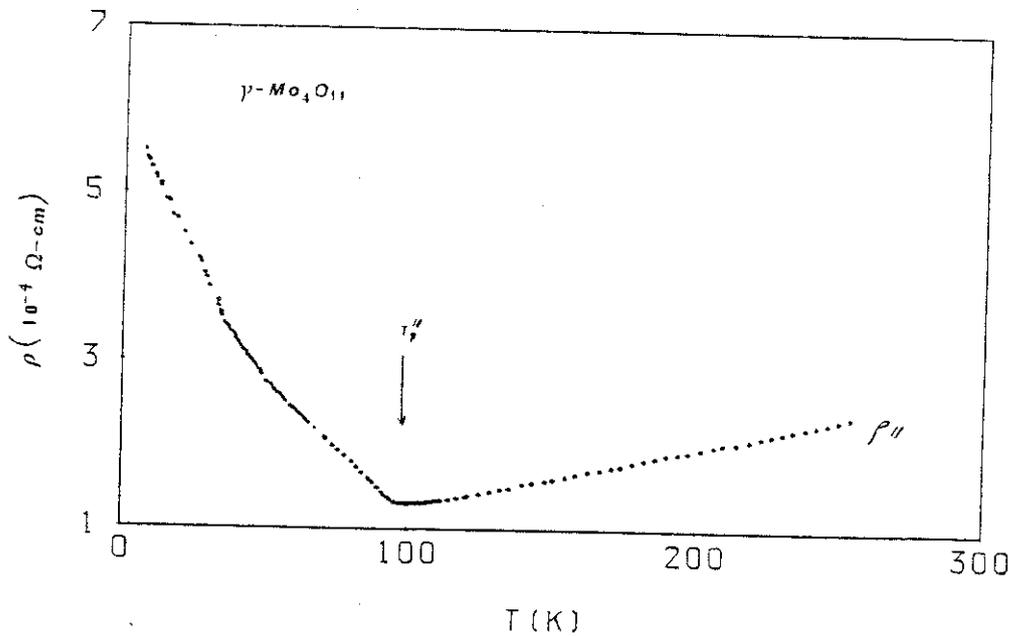


Fig 5.2. - Variation thermique de la résistivité de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (EC)

Les variations thermiques des résistivités de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont sensiblement identiques : entre 300 K et 4,2 K, le facteur d'anisotropie est sensiblement constant. Il évolue à moins de 10 % en fonction de la température. Lorsque la température décroît, les résistivités diminuent linéairement avec la température de 300 K jusqu'au voisinage d'une certaine température T'_p pour augmenter en-dessous de T'_p .

Les trois résistivités présentent donc un minimum à la même température $T'_p \approx 100$ K. Ce minimum de résistivité traduit une transition de phase en un état métallique "normal" haute température ($T > T'_p$) et un état métallique "original" basse température ($T < T'_p$). Cet état basse température est métallique (ou semi-métallique) et non semi-conducteur puisque $\rho_{||}$ demeure dans la gamme de $5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ et que l'augmentation de résistivité suit une loi apparemment linéaire en T et non exponentielle en T^{-1} .

La figure 5.2 présente l'évolution thermique de la résistivité d'un monocristal de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ fabriqué par électro-cristallisation (EC). La résistivité $\rho_{||}$ a été mesurée dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) car le cristal se présente sous la forme d'une fine plaquette parallèle à ce plan. Les résistivités des deux types de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, d'amplitudes sensiblement égales, varient de façon similaire avec la température. On peut cependant noter que :

- la pente de $\rho(T)$ dans le régime haute température est plus forte dans la variété (EC) que dans la variété (TPV),
- le minimum de résistivité apparaît à plus basse température dans la variété (EC) : on mesure en effet :

$$T''_p \approx 96 \text{ K}$$

- dans la variété (EC), à $T < T''_p$, la résistivité présente deux plages de variation quasi-linéaire séparées par une brisure à $T = 37$ K.

1.2. - RESISTIVITE DE $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (phase monoclinique) [2-3-4]

Toutes les mesures de résistivité de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ont été faites sur

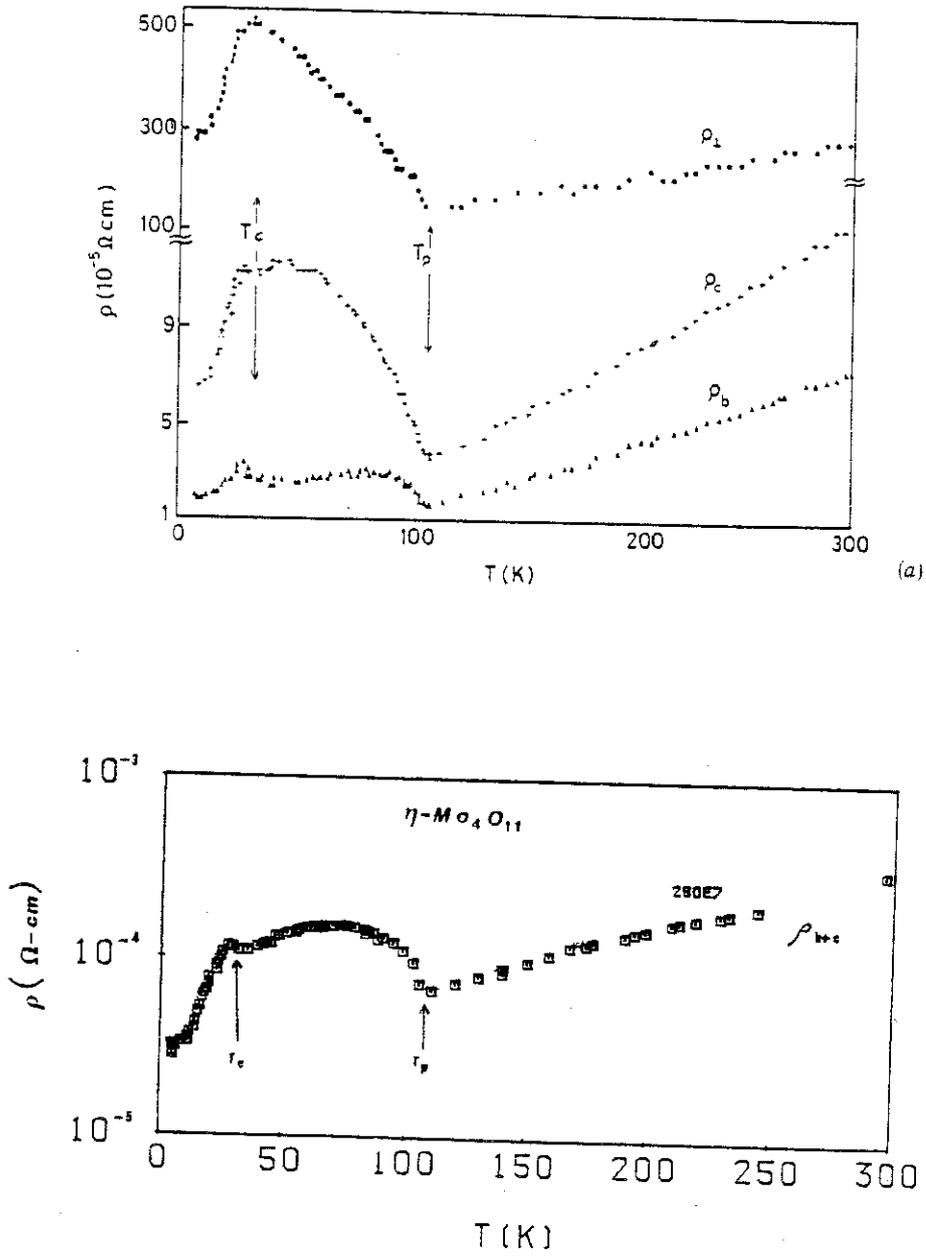


Fig. 5.3. - Variations thermiques des résistivités de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ parallèlement :
 a) aux axes \vec{b} , \vec{c} et $\perp(\vec{b}, \vec{c})$.
 b) à l'axe $\vec{b} + \vec{c}$

des monocristaux de forme naturelle, de dimensions typiques $3 \times 1.5 \times .2 \text{ mm}^3$, sur une plage de température 4,2 - 300 K, en courant continu ou en courant alternatif basse fréquence.

La figure 5.3.a montre la variation thermique des résistivités de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ mesurée dans les deux directions \vec{b} , \vec{c} et la direction \vec{a}^* , perpendiculaire à (\vec{b}, \vec{c}) ; (les directions \vec{a} et \vec{a}^* font un angle de $4,28^\circ$). La résistivité a été également mesurée dans une troisième direction du plan (\vec{b}, \vec{c}) , parallèlement à $[011]$ fig. 5.3.b.

Du fait de la géométrie des monocristaux, les échantillons sur lesquels ont été réalisés les mesures de résistivité dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) présentaient un rapport longueur utile / largeur utile, supérieur à 2 et les quatre contacts électriques nécessaires à la mesure étaient alignés. Par contre, les mesures de résistivité perpendiculaire dont le résultat brut est représenté fig. 5.3.a ont été faites au travers de l'épaisseur des échantillons, les deux contacts de courant et ceux de tensions étant situés sur chacune des faces des cristaux, à 1 mm de distance, en regard les uns des autres. La valeur de la résistivité ainsi mesurée n'est qu'indicative : elle est très vraisemblablement minorée.

A 300 K, les valeurs typiques des résistivités dans les directions principales sont : indiquées ci-dessous ; elles sont obtenus sur différents échantillons :

$$\rho_{\perp} \approx 2\,700 \mu\Omega\text{-cm} ; \rho_b = 70 \pm 3 \mu\Omega\text{-cm} ; \rho_c = 130 \pm 6 \mu\Omega\text{-cm} \text{ et } \rho_{b+c} = 327 \pm 6 \mu\Omega\text{cm}$$

Les résistivités dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) sont faibles : ce plan est, comme dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, un plan de forte conductivité. $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est à 300 K meilleur conducteur que $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. La valeur du facteur d'anisotropie de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ $\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}} \approx 50$ à 300 K, est une valeur minorée. En effet, l'exploitation de mesures d'effet Hall nous a montré que $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est vraisemblablement plus anisotrope que $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Nous estimons son anisotropie réelle dix fois plus grande, la morphologie des échantillons actuels obtenus par le seul mode de préparation connu à ce jour ne nous permet pas d'apporter une confirmation expérimentale.

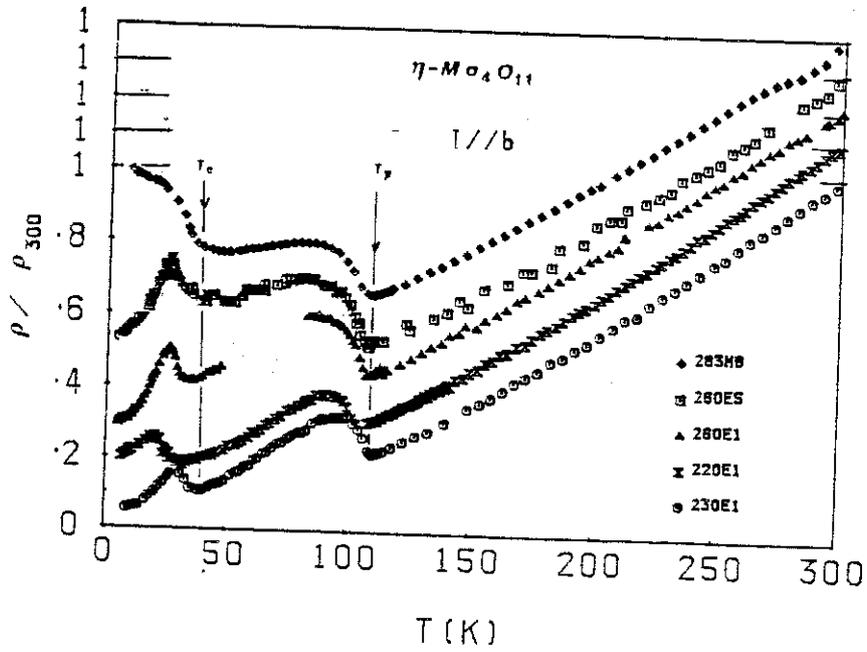


Fig 5.4. - Variation relative de la résistivité ρ_b dans divers échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en fonction de la température.

Comme $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ présente un minimum de résistivité à une certaine température T_p , dans toutes les directions exploitées :

$$T_p \approx 109 \text{ K}$$

Au-dessus de T_p , les résistivités varient linéairement avec la température, avec des coefficients positifs : dans cette gamme de température $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est un "bon" métal anisotrope. En dessous de T_p , les résistivités ne varient pas de façon monotone. Dans les quatre directions étudiées, les résistivités augmentent tout d'abord puis diminuent lorsque T décroît. Les maxima des différentes courbes correspondent à des températures différentes. Sur ρ_b apparaît, après un maximum élargi, un second maximum en forme de pic. Ce pic se développe en-dessus d'une température T_c :

$$T_c \approx 30 \text{ K}$$

à laquelle toutes les résistivités présentent une anomalie :

- un maximum pour ρ_a
- un épaulement pour ρ_c et ρ_{b+c}
- le précurseur d'un pic pour ρ_b

L'existence de deux températures T_p et T_c auxquelles se développent des anomalies de résistivité, nous suggère que $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est le siège de deux transitions de phase, qui conservent à $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ son caractère métallique.

De nombreux échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ont été étudiés. Nous avons observé une certaine dispersion des résultats, que nous attribuons à la qualité et à la pureté des échantillons. Parallèlement à \vec{b} , les résistivités à 300 K des différents échantillons varient d'un facteur multiplicatif 0,8 à 1,6 par rapport à la valeur annoncée plus haut. Mais plus important semble être l'influence de la nature des échantillons sur la variation thermique de la résistivité en dessous de T_p . La figure 5.4 montre la diversité des courbes obtenues au cours de notre étude. Toutes les courbes de résistivité présentent deux minima et, à l'exception de la courbe obtenue avec l'échantillon

283 MB, un pic à basse température.

1.3. - DISCUSSION

1.3.1 - Anisotropie des composés

Au-dessus de T_p ou de T'_p , $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ se comportent comme des métaux normaux. La conductivité électrique est assurée par le recouvrement des orbitales $4d - t_{2g}$ des molybdènes avec les orbitales s-p hybridées des oxygènes. Les structures de bandes de $\eta\text{-}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ peuvent être construites, comme dans les oxydes ReO_3 ou MoO_2 (voir chapitre 3) à partir des orbitales atomiques hybridées du métal de transition et de l'oxygène.

Les bandes de valence sont les bandes liantes σ et π construites à partir des orbitales, tandis que les bandes de conduction sont les bandes antiliantes σ^* et π^* . (fig. 3.3). Les structures de bandes schématiques de $\eta\text{-}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ peuvent être considérées comme semblables, car bien que chaque structure soit d'un groupe d'espace différent, les paramètres cristallins sont très proches les uns des autres.

La bande de conduction de Mo_4O_{11} est partiellement remplie : en moyenne, deux atomes de molybdène fournissent un électron à la bande de conduction. Cette proportion peut être calculée directement en remarquant que le degré d'oxydation maximal du molybdène est + 6 et que son degré d'oxydation moyen est dans $\text{Mo}_4\text{O}_{11} + 5,5$. (Ce degré d'oxydation moyen est calculé en attribuant à l'oxygène le degré d'oxydation - 2). A partir des dimensions des cellules unités de chaque variété cristalline, qui contiennent quatre groupements Mo_4O_{11} , nous avons calculé, sous cette hypothèse, la concentration en électrons de conduction de chaque composé : les résultats sont portés dans le tableau 5.1

Variété cristalline	$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
Concentration électronique. cm^{-3}	8,97 10^{21}	8,87 10^{21}

Tableau 5.1 - Concentrations électroniques dans les composés métalliques $\eta\text{-}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Les deux composés présentent un plan de forte conductivité. Ce plan, parallèle à (100) est identique dans les deux composés : il correspond au plan d'empilement des couches d'octaèdres qui sont séparées par des plans de tétraèdres : la conductivité électrique est donc forte parallèlement aux couches et faible perpendiculairement aux plans de tétraèdres. Cette anisotropie est directement liée à la distribution de la densité des électrons 4d du molybdène dans les structures : les sites tétraédriques de charge effective + 6 sont pauvres en électrons 4d, contrairement aux sites octaédriques de charge effective + 5,9 à + 5,0. Il en résulte une forte densité d'électrons 4d à l'intérieur des couches et une faible densité dans les plans de tétraèdres. Les électrons de conduction sont donc délocalisés à l'intérieur des couches d'octaèdres, ce qui assure une bonne conduction dans ces plans tandis que perpendiculairement, la conduction est limitée par l'existence des plans de tétraèdres.

L'anisotropie de résistivité montre que, d'une part la bande de conduction est fortement anisotrope avec une largeur très faible dans la direction \vec{a}^* perpendiculaire aux couches, et d'autre part la surface de Fermi est très anisotrope. En effet, la résistivité étant proportionnelle, dans une description simple, au rapport $\frac{m}{\tau}$ de la masse effective et du temps de vie des porteurs, son anisotropie se traduit par une anisotropie de la masse effective et éventuellement du temps de vie électronique. La masse effective déterminant, dans une direction, la loi de dispersion mais aussi la courbure de la surface de Fermi, l'anisotropie de la résistivité n'est compatible qu'avec une surface de Fermi comportant des nappes fortement allongées, quasi-cylindriques, dans la direction \vec{a}^* . $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ apparaissent donc comme des composés quasi-bidimensionnels.

La résistivité d'un bon métal suit en première approximation la loi :

$$\rho = \rho_0 (1 + aT)$$

En présence d'une anisotropie, chaque direction i est caractérisée par une

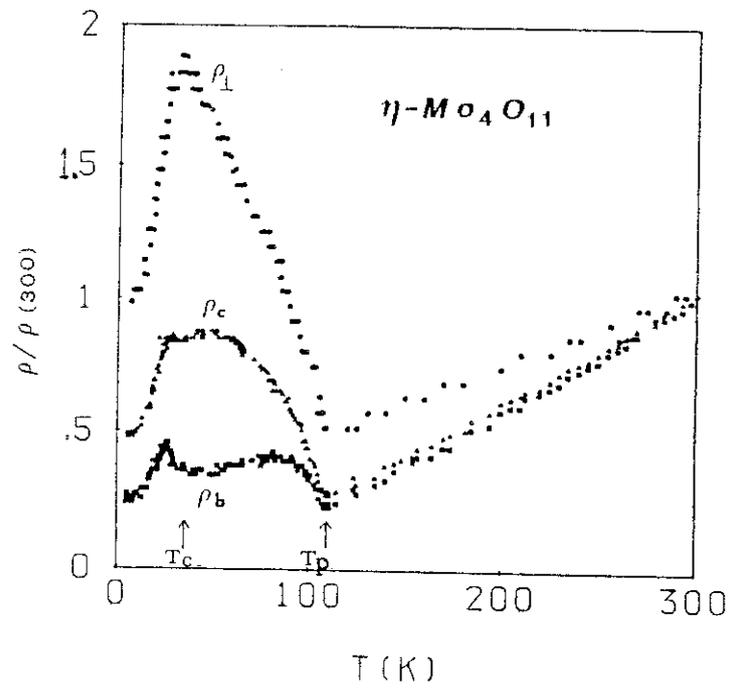


Fig. 5.5. - Variation thermique des résistivités relatives ρ/ρ_{300} de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dans les trois directions \vec{b} , \vec{c} , et $\perp(\vec{b},\vec{c})$

pente différente $\rho_0^i a_i$. La pente de la résistivité relative :

$$\rho/\rho_{360} = 1 - \frac{a_i}{1 + 300 a_i} (300 - T)$$

ne dépend que du coefficient a_i directement lié par l'intermédiaire de τ au processus de diffusion électron-phonon. La figure 5.5 montre la variation thermique des résistivités relatives de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dans les trois directions principales. Les pentes sont identiques dans les deux directions du plan (\vec{b}, \vec{c}) . Perpendiculairement, la pente est différente, ce qui traduit une anisotropie des processus de diffusion dans la direction a^* ou une anisotropie de la population de phonons dans cette direction. Dans les deux cas, cette anisotropie est reliée à l'anisotropie structurale.

Les résultats que nous venons de présenter concernent la résistivité basse fréquence (33Hz) ou à fréquence nulle. Lorsque la fréquence du champ électrique appliqué augmente, les processus d'interaction peuvent évoluer, modifiant ainsi la fonction de réponse et son anisotropie. Dans le domaine de l'infrarouge ($\nu \sim 3.10^{13}$ Hz) les deux oxydes Mo_4O_{11} présentent une réflectivité métallique lorsque le champ est polarisé parallèlement à (\vec{b}, \vec{c}) . Par contre, lorsqu'il est parallèle à \vec{a}^* , la réflectivité métallique disparaît (chapitre 7). Les oxydes Mo_4O_{11} apparaissent encore plus anisotropes au travers de leurs propriétés optiques qu'au travers de leurs propriétés de transport en champ magnétique nul.

1.3.2 - Les transitions de phases

1.3.2.1. Nature des transitions

Les deux transitions observées vers 100 K dans chacun des deux composés sont similaires : elle correspondent à un minimum de résistivité.

L'accroissement des résistivités juste au dessous de ces transitions et la forte anisotropie des composés nous conduisent à attribuer ces transitions à des instabilités d'onde de densité de charge. Cette analyse, qui est, à la vue des seuls résultats de résistivité, possible ou probable,

s'est vue confirmée par le fait que, dans chaque composé, la transition métal-métal vers 100K s'accompagne d'une transition structurale d'un état normal vers un état modulé. Les températures de transition T_p et T'_p sont des "températures de Peierls".

L'accroissement de la résistivité en dessous de T_p (ou de T'_p) s'interprète, en première analyse, par la disparition de certains porteurs condensés dans l'onde de densité de charge et par l'ouverture de gaps de Peierls à la surface de Fermi. La forme anisotrope, quasi-cylindrique, de la surface de Fermi, rend possible un nesting de cette surface et favorise ce type de transition. Les composés étant quasi bidimensionnels, le nesting est partiel et la surface de Fermi est conservée dans l'état ODC, comme en témoigne le caractère métallique des composés dans l'état basse température.

L'ouverture d'un gap de Peierls dans une direction de nesting affecte les résistivités dans toutes les directions, puisque chaque composante du tenseur de conductivité s'exprime en fonction d'une intégrale sur l'ensemble de la surface de Fermi (éq. 50 chap. 2). L'augmentation générale des résistivités en dessous de la température de transition, que met en évidence l'expérience, ne permet pas de déterminer la direction de nesting ou de l'ODC.

La variation monotone des résistivités de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dans l'état ODC laisse présager que le gap de Peierls continue de s'ouvrir jusqu'aux basses températures. Pour $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ nous formulons une analyse similaire ; cependant dans ce composé, une seconde transition de type métal-métal apparaît à basse température.

La nature de cette transition n'a pas encore été précisée à ce jour : les analyses de structures n'ont pas permis de mettre en évidence une modification caractéristique de l'état basse température. L'augmentation de la résistivité selon \vec{b} et, dans une moindre mesure selon \vec{c} , laisse la possibilité d'attribuer cette transition à une seconde instabilité d'onde

de densité de charge (ou de spin). Nous avons remarqué la similitude de l'évolution thermique de ρ_b dans les échantillons 260 E1, 220 E1 et 230 E1 avec la variation thermique de la résistivité de NbSe₃, composé unidimensionnel, siège de deux instabilités d'onde de densité de charge [5] (fig. 5.6). Cependant si la transition à T_c provoque une augmentation des résistivités dans le plan (\vec{b} , \vec{c}), elle se manifeste par une diminution de la résistivité perpendiculairement à (\vec{b} , \vec{c}).

Dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (EC), l'anomalie de résistivité observée au voisinage de 37 K n'est pas interprétée, car les mesures de résistivité sont les seuls résultats dont nous disposons à ce jour sur ce composé.

1.3.2.2. Les températures de transition

Les températures de transition "haute température" T_p et T'_p sont sensiblement constantes d'un échantillon à l'autre, puisque, compte tenu de la précision expérimentale, elles varient respectivement sur les plages étroites 107-109 K et 98-100 K. Dans le composé $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (EC), la température de Peierls est plus faible : T'_p = 96 ± 1 K. Cet écart est peut-être lié à la pureté et à l'homogénéité des échantillons. $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (EC) est fabriqué à partir d'un bain contenant divers composés susceptibles de cristalliser sous plusieurs phases, tandis que $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (TPV) est cristallisé par une technique de transport assurant généralement une purification.

Ce résultat expérimental est bien en accord avec la théorie qui prévoit que la transition d'ODC a lieu dès que la température est suffisante pour que la relation suivante soit satisfaite (chap. 1) :

$$\frac{4 g^2 2k_F}{\hbar \omega_{2k_F}} = \frac{1}{\chi_{2k_F}}$$

La présence d'impuretés se traduit par l'introduction d'un potentiel de diffusion $v_0 > 0$ supplémentaire qui intervient dans la relation comme

suit :

$$\frac{4 g^2 2k_F}{\hbar \omega_{2k_F}} - v_0 = \frac{1}{\chi_{2k_F}}$$

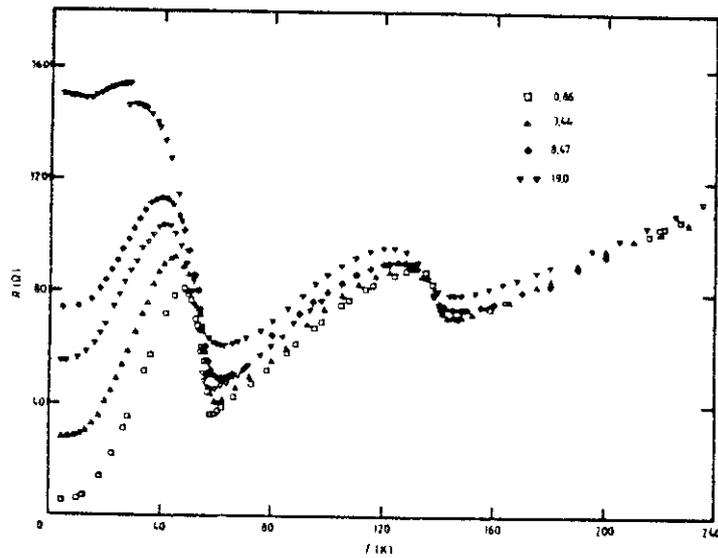


Fig. 5.6. - Variation de la résistance de NbSe_3 en fonction de la température pour des échantillons irradiés par différentes doses d'électrons (en unité : 10^{17} el/cm²). La courbe dessinée avec les carrés vides correspond sensiblement à une courbe de résistivité d'échantillon non irradié [5]

Cette condition est réalisée à plus basse température, puisque $\frac{1}{\chi_{2k_F}}$ décroît lorsque la température décroît. Une diminution de la température de Peierls de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ a été également mesurée sur des échantillons dopés par du fer ou par un excès d'agent de transport.

La température T_c du précurseur du pic de résistivité de ρ_b varie dans la plage 25 - 30 K. La pente moyenne de ρ_b pour $T < T_p$ (fig. 5.4) varie également d'un échantillon à l'autre, sans que l'on puisse associer cette variation à un paramètre maîtrisé. Seules les présences, dans les échantillons purs, d'un pic vers 25 K et d'une bosse vers 85 K sont caractéristiques de ρ_b dont la forme exacte est sans doute liée à la concentration d'impuretés qui varient de façon importante d'un échantillon à l'autre, comme l'ont montré les analyses par SIMS (chap. 3). La dispersion des résistivités ρ_b des différents échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (fig. 5.4) présente une certaine analogie avec la dispersion des résistivités d'échantillons de NbSe_3 irradiés par des électrons (fig. 5.6) [5]. Les défauts, créés dans NbSe_3 par irradiation et imputables dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ aux impuretés ont la même influence sur la résistivité à basse température.

Dans les échantillons impurs, la variation thermique de ρ_b dans l'état ODC change : la résistivité de l'échantillon 283 MB ne présente plus de pic à # 25 K tandis que celle des échantillons dopés au fer ne présentent ni pic ni bosse.

1.3.3. - Echantillons impurs

Quatre échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ contenant une quantité d'impuretés supérieure à celle des échantillons "purs" dont nous venons de rendre compte, ont été analysés en résistivité :

- les deux échantillons 283 M ont été préparés à partir de 3 g d'oxyde en poudre avec une quantité importante (50 mg) d'agent de transport TeCl_4 qui a dû se déposer en partie dans le cristal.

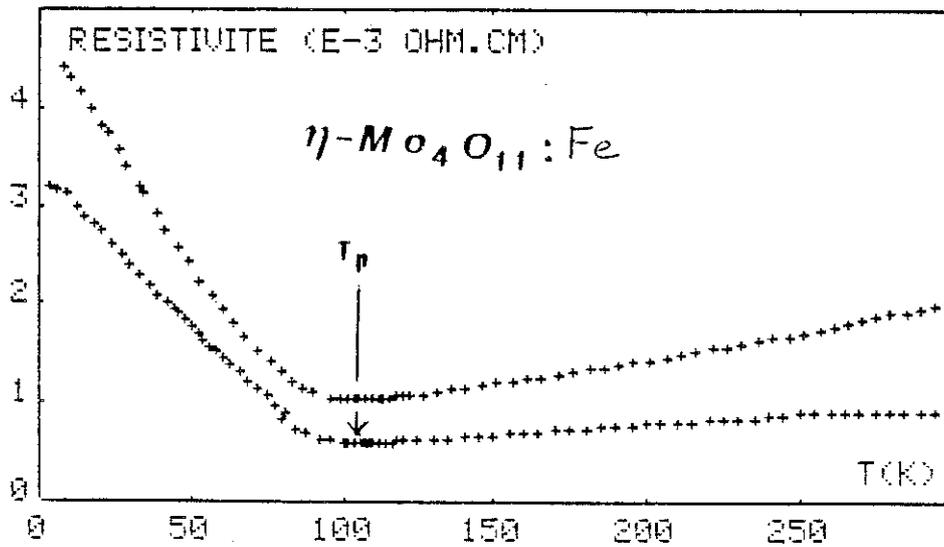
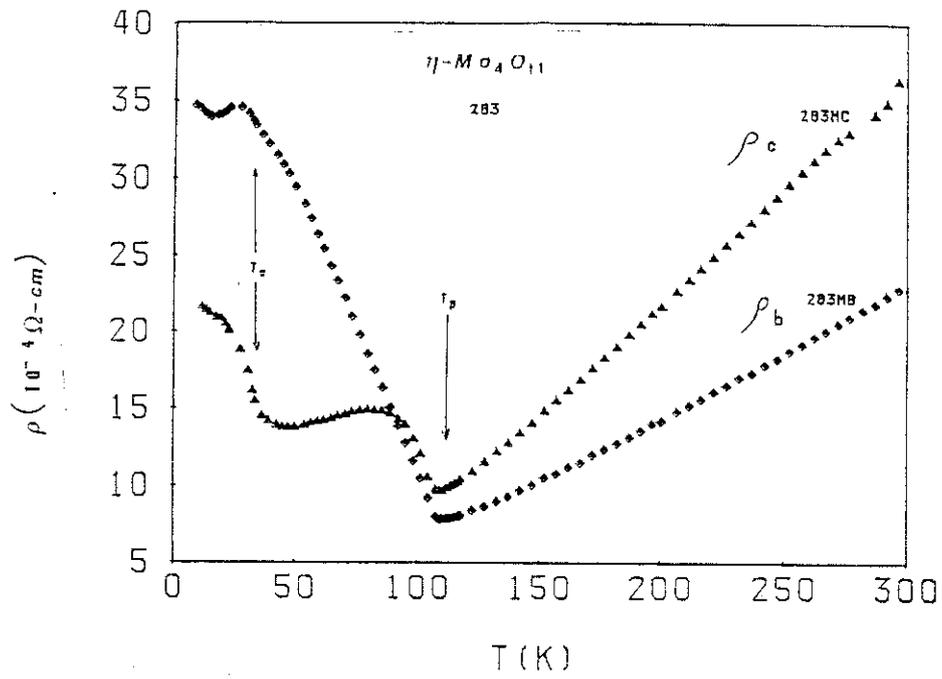


Fig 5.7. - a) variation thermique de la résistivité d'un échantillon $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dopé par l'agent de transport TeCl_4 parallèlement aux axes \vec{b} et \vec{c}
 b) variation thermique de la résistivité d'échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}:\text{Fe}$ parallèlement à l'axe \vec{b} .

- les deux échantillons $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11} : \text{Fe}$ ont été élaborés en mélangeant à 2g de poudre de Mo_4O_{11} , 75 mg d'oxyde Fe_2O_3 . Les mesures sur ces échantillons ont été réalisées par Mademoiselle Krauss, au cours de son stage de Maîtrise, effectué dans notre groupe.

A 300 K, les résistivités des échantillons impurs sont sensiblement 20 fois plus importantes, parallèlement à \vec{b} ou à \vec{c} (fig. 5.7). La température de Peierls de 283 M demeure dans la plage de température [107-109], tandis que celle de $\text{Mo}_4\text{O}_{11} : \text{Fe}$ est de 106 K. La résistivité de $\text{Mo}_4\text{O}_{11} : \text{Fe}$ parallèlement à \vec{b} décroît de façon monotone avec la température, de façon similaire à celle de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, tandis que celle de 283 M rappelle encore la variation thermique des échantillons purs. De plus, dans la direction \vec{c} , la résistivité du 283 M, si elle ne décroît pas à basse température, présente toujours un épaulement à T_c . Le cristal 283 M apparaît moins impur que le composé volontairement dopé au fer.

Dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11} : \text{Fe}$, nous estimons la concentration d'impuretés de l'ordre de 1‰. Nous constatons donc que l'amplitude et l'évolution thermique en dessous de T_p de la résistivité est très sensible à la concentration en impuretés.

1.3.4. - Comparaison des différentes études sur Mo_4O_{11}

1.3.4.1. - $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [6]

Les résultats obtenus par H. Gruber et Coll sur des échantillons frittés ne peuvent faire apparaître l'anisotropie de l'oxyde. La valeur de la résistivité moyenne est à 300 K, 100 fois plus élevée que notre valeur de ρ selon \vec{b} . Est-ce un effet de moyenne ou un effet d'impureté ? La seconde raison semble la plus plausible, car le comportement de $\rho(T)$ ressemble étroitement à celui que nous obtenons dans nos cristaux dopés.

Les résultats de Gruber complètent notre étude vers les échantillons fortement dopés (au tungstène) : avec 1 % de substitution de molybdène,

la transition de Peierls disparaît et à 1,25 %, le composé devient trois fois plus résistif et semi-conducteur.

1.3.4.2. - $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ [7 - 8]

Les mesures de résistivité réalisées par L.F. Scheemeyer et Coll et par M. Sato et Coll sont en plein accord avec les notres. Cependant, ces derniers définissent une température de Peierls bien plus faible que la notre, qui ne correspond pas au minimum de résistivité mais à une anomalie de la susceptibilité magnétique.

1.3.5 - Effets non linéaires

La plupart des mesures de résistivité ont été réalisées sous un courant de 10 mA.

En injectant le courant dans la direction cristallographique \vec{b} parallèlement à la direction de l'onde de densité de charge, nous avons étudié les caractéristiques courant-tension dans les deux composés plongés dans l'azote liquide, pour des courants variant de 0 à 1 A, correspondant à une variation de champ électrique de 0 à 0,1 V/cm. Sur cette plage, nous n'avons observé aucun écart à la linéarité imputable au dépiégeage des ondes de densité de charge et au transport par ODC. Cette absence d'effets non linéaires semble être une caractéristique commune à tous les composés inorganiques 2D à ODC puisqu'aucun effet n'a été observé dans NbSe_2 , TaSe_2 ou dans $\text{K}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Les composés 2D, à l'exception du graphite et des composés intercalaires du graphite [9], se différencient donc nettement des composés 1D à ODC dans lesquels l'existence d'un champ seuil au-delà duquel le dépiégeage de l'ODC permet l'étude de phénomènes de transport non linéaire ou de phénomènes de métastabilité.

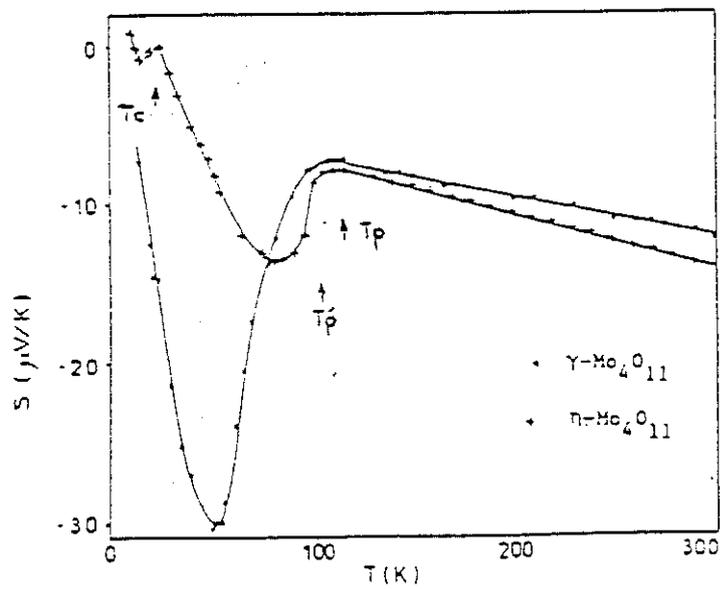


Fig. 5.8.- Variation thermique des pouvoirs thermoélectriques de γ - et $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

2. MESURES DE POUVOIR THERMOELECTRIQUE

Le pouvoir thermoélectrique a été mesuré entre 11 K et 300 K, sur des échantillons longiformes de ~ 5 mm de longueur. Le gradient thermique a été appliqué parallèlement à \vec{b} dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et parallèlement à \vec{b} et \vec{c} dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ où aucune anisotropie n'a été observée.

2.1. - RESULTATS [1 - 2 - 3 - 4]

La figure 5.8 montre les variations thermiques des pouvoirs thermoélectriques bruts des oxydes, mesurés par rapport au cuivre.

Les deux PTE sont négatifs à toute température. Les porteurs majoritaires sont donc des électrons.

La variation thermique du PTE de chaque composé est similaire, si l'on tient compte que $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est le siège de deux transitions : à haute température, le PTE varie linéairement avec la température, confirmant ainsi que l'état haute température est un état métallique normal. Les transitions de Peierls, mais aussi la seconde transition de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ provoquent une brusque augmentation de $|S|$ qui persiste quand la température diminue. Le PTE de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ présente un extremum de $-30 \mu\text{V/K}$ à $\sim 50 \text{ K}$, celui de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ un extremum de $-14 \mu\text{V/K}$ à $\sim 80 \text{ K}$. Les positions extrema varient de quelques degrés selon les échantillons. En dessous de ces températures $|S|$ décroît à nouveau.

A basse température, la tension Seebeck permettant le calcul du pouvoir thermoélectrique de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ par rapport au cuivre devient très faible. La valeur mesurée du PTE dépend alors de la bonne qualité du premier appareil d'amplification, en particulier de la constance du gain d'amplification aux faibles signaux d'entrée. Les mesures, effectuées avec un multivoltmètre Keithley 177, sont vraisemblablement peu précises en dessous de $\sim 40 \text{ K}$. Dans cette gamme de température, les résultats sont donnés à titre indicatif.

Mais le bombement du PTE observé en dessous de T_c apparaît avec tous les échantillons. On peut donc conclure que, si le PTE n'a pas exactement la variation thermique dessinée sur la figure 5.8 au voisinage de T_c , il présente néanmoins une anomalie imputable à la seconde transition.

Enfin les mesures du PTE sont réalisées à partir des variations de la tension Seebeck induites par les variations du gradient thermique une fois établi le régime stationnaire et réversible. Nous pensons de ce fait, que la variation de la conductivité thermique des échantillons avec la température n'a qu'une faible influence sur nos mesures.

2.2. - DISCUSSION

Les résultats bruts présentés confirment l'existence d'une ou de deux transitions de phase dans l'un et l'autre des composés, qui séparent un état métallique normal au-dessus de T_p (ou T'_p), un état métallique particulier à ODC en-dessous de T_p (ou T'_p) et un troisième état métallique dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en dessous de 30 K. Les différentes phases sont toutes métalliques, ou semi-métalliques, car le PTE reste faible ($< 30 \mu\text{V/K}$), et ne suit pas la loi de variation thermique d'un semi-conducteur ($S \propto T^{-1}$). L'évolution thermique du PTE doit être analysée comme une traduction de l'évolution thermique de la surface de Fermi.

Dans l'état haute température, la surface de Fermi reste inchangée et le PTE des deux oxydes suivant la loi d'évolution caractéristique des métaux normaux (chap. 2). La pente du PTE permet le calcul de l'énergie de Fermi du métal, une fois connu le paramètre thermoélectrique ξ

$$\frac{\partial S}{\partial T} = - 2,45 \cdot 10^{-2} \frac{\xi}{\epsilon_F}$$

Le calcul des pentes $\frac{\delta S}{\delta T}$ nous impose ici de tenir compte explicitement du pouvoir thermoélectrique du cuivre (fig. 2.13). Il faut noter que le phonon drag, responsable de la non linéarité du PTE du cuivre en fonction de la température, s'estompe lorsque le cuivre devient impur. Dans le cuivre de

qualité courante, comme celui que nous avons utilisé, l'écart à la linéarité provoquée par le phonon drag est très faible. Voir par exemple [10]. De plus nous n'observons pas, fig. 5.8, d'anomalies communes aux deux PTE à une température commune, dont on pourrait rendre le PTE du cuivre responsable. C'est pourquoi, nous considérons que le PTE du cuivre à soustraire aux données expérimentales brutes, suit en première approximation, la loi

$$S_{\text{Cu}} = 0,0058 T.$$

Compte tenu de cette correction et à partir du régime linéaire du PTE à haute température, nous avons calculé les valeurs des produits $\varepsilon_F \xi^{-1}$ et $g(\varepsilon_F)\xi$ dans les deux composés (Tab. 5.2). Nous avons supposé les électrons de conduction libres et utilisés la relation

$$g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon_F}$$

Mode de calcul	Variété	$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
PTE	$\varepsilon_F \xi^{-1}$ (eV)	$0,98 \pm 0,08$	$1,28 \pm 0,08$
	$g(\varepsilon_F)\xi$ (eV ⁻¹ /el)	1,47	1,92
Modèle élec.libres	ε_F (eV)	1,58	1,57
	$g(\varepsilon_F)$ (eV ⁻¹ /el)	0,949	0,955

Tableau 5.2 - Valeurs théoriques de ε_F et $g(\varepsilon_F)$ calculées dans un modèle d'électrons libres 3D à partir des concentrations électroniques du tab. 5.1 et valeurs expérimentales issues du PTE

Les valeurs de $\varepsilon_p \xi^{-1}$ sont assez lointaines des valeurs calculées dans un modèle d'électrons libres 3D, ce qui indique clairement que le paramètre thermoélectrique diffère de 1. Sa valeur ne peut être connue que par une mesure complémentaire de ε_F . Un écart de ξ par rapport à la valeur 1 peut renseigner sur la nature des diffusions qui président au pouvoir thermo-

électrique et sur la loi de variation du temps de relaxation électronique en fonction de l'énergie. Mais il peut indiquer aussi que les électrons de conduction de nos composés ne correspondent pas à des électrons libres isotropes, ce que nous savons par ailleurs : l'anisotropie des composés et de leur surface de Fermi jouent un rôle dans la nature des diffusions électroniques et donc dans la valeur de ξ . La différence entre les paramètres de chaque oxyde peut également indiquer que si les surfaces de Fermi sont globalement semblables, les processus de diffusions électroniques sont sensiblement différents d'un oxyde à l'autre, sur une partie ou sur la totalité de la surface de Fermi.

Les trois transitions de phases se manifestent de façon similaire sur le PTE : c'est pourquoi nous proposons que les trois transitions soient de même nature, des transitions d'onde de densité de charge ou de spin.

La variation thermique de S traduit la modification de la surface de Fermi en dessous de chaque transition et son évolution sous l'influence de la température. L'apparition d'un gap à la transition déforme, dans l'espace réciproque, toutes les surfaces isoénergétiques $E = Cte$ proches de ϵ_F . La conductivité formelle $\sigma(E)$

$$\sigma(E) = A \iint_{\epsilon = E} \tau \nabla_{\perp} \epsilon \, d\Sigma$$

s'en trouve modifiée, ainsi que le PTE proportionnel à $\left. \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right)_{E = \epsilon_F}$

Toute évolution du gap avec la température en dessous de chaque transition provoque une variation du PTE. Cette variation se superpose à l'évolution thermique linéaire en T caractéristique d'une surface de Fermi rigide.

Mais une ouverture continue du gap peut provoquer une variation non monotone du PTE, suivant la concavité de la surface détruite par le gap. Ainsi, l'évolution thermique de S peut s'interpréter par le scénario suivant : l'ouverture du gap fait disparaître à la surface de Fermi des états à courbure négative (des états de type trous) entraînant une diminution de S, puis,

à plus basse température, des états de courbure positive (de type électrons). Le gap peut affecter une seule nappe de la surface présentant les deux types de courbures : il n'est donc pas nécessaire de faire appel à deux nappes distinctes de porteurs de types différents - modèle à deux bandes - pour rendre compte de cette évolution. Un tel modèle a été utilisé pour NbSe_3 dont le pouvoir thermoélectrique présente également une diminution puis une augmentation lorsque la température décroît [5]. Mais dans ce composé, chaque évolution est provoquée par une transition : il est donc possible d'envisager l'ouverture successive de deux gaps sur deux nappes de la surface de Fermi de courbures différentes.

L'évolution thermique du PTE peut traduire une modification plus profonde qu'une simple diminution de la surface de Fermi. Si une instabilité d'ODC ou d'ODS ouvre un gap de Peierls à la surface de Fermi, le nesting imparfait de la surface peut provoquer l'apparition de nouvelles poches de porteurs qui contribuent aux propriétés de transport. Du fait de la géométrie de ces petites poches, le PTE de ces porteurs peut être différent de celui des porteurs de la surface de Fermi haute température. Les anomalies du PTE des oxydes Mo_4O_{11} peuvent donc également traduire l'apparition, en-dessous de chaque transition, de ces nouvelles poches dont l'existence nous est confirmée par les propriétés magnétiques et galvanomagnétiques.

Les transitions vers 100 K des deux oxydes s'accompagnent de transitions structurales. C'est pourquoi nous envisageons la possibilité que l'anomalie du PTE au niveau de ces transitions résulte non seulement d'une variation du PTE diffusif d'origine électronique, mais aussi d'une variation d'une contribution du réseau, de type phonon-drag. En effet, l'anomalie de Kohn apparaissant dans le spectre de phonons peut provoquer une modification de l'interaction des électrons avec les phonons de vecteurs proches de $2k_F$ et conséquemment d'une contribution du réseau au PTE.

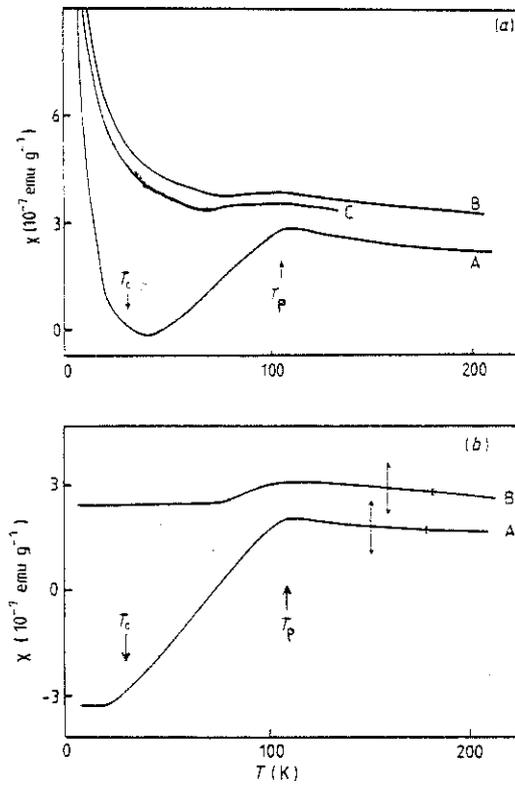


Fig. 5.9 - (a) Susceptibilités magnétiques de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en fonction de la température pour une orientation du champ magnétique parallèle à (A) \vec{a}^* , (B) \vec{b} et (C) \vec{c} .

(b) Susceptibilités identiques à (a), corrigées du paramagnétisme de Curie

Les barres d'erreurs indiquent l'indétermination et l'incertitude des mesures.

3. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE [2 - 3 - 11 - 12]

Les mesures de susceptibilités magnétiques ont été réalisées au cours de deux études : une étude de l'évolution thermique $\chi(T)$ et une étude de l'évolution en champ magnétique $M(B)$ à 4,2 K. Ces mesures ont été particulièrement délicates à réaliser sur notre magnétomètre à canne vibrante, à cause de la faiblesse de la susceptibilité des oxydes Mo_4O_{11} . Il en a résulté une indétermination expérimentale $1,4 \cdot 10^{-7}$ uem/g, sur la valeur absolue des susceptibilités mesurées ; cependant, la précision des mesures réalisées au cours d'un balayage en champ ou en température est de $1,4 \cdot 10^{-8}$ uem/g (Voir fig. 5.9). Devant cet inconvénient, des mesures de susceptibilité ont été reprises par C. Schlenker et S.S.P. Parkin à l'aide d'un SQUID* à IBM San José sur nos échantillons de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. La comparaison des résultats présentés montre que l'appareillage le plus approprié à l'étude de nos oxydes est bien le SQUID.

La faiblesse de la susceptibilité magnétique nous a obligé à sélectionner des monocristaux de masse supérieure à 15 mg et à limiter le nombre d'échantillons étudiés. Mais la forte sensibilité du système de détection nous a permis de mettre en évidence les variations relativement faibles de la susceptibilité.

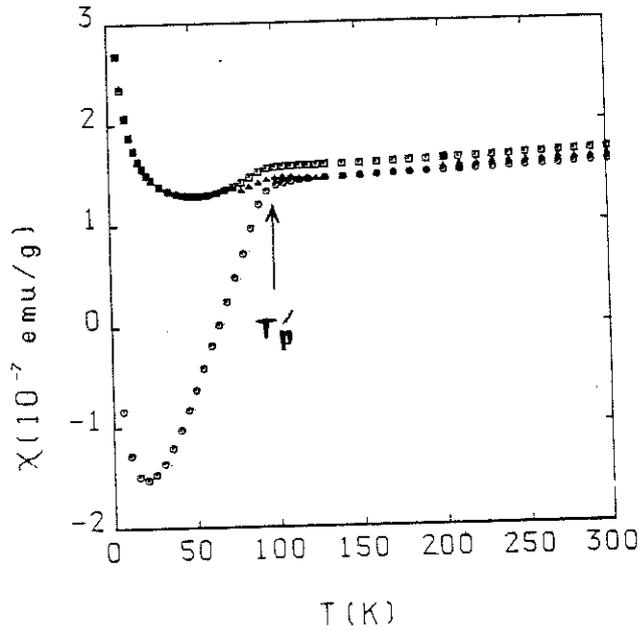
3.1. - RESULTATS

3.1.1 - Etude thermique

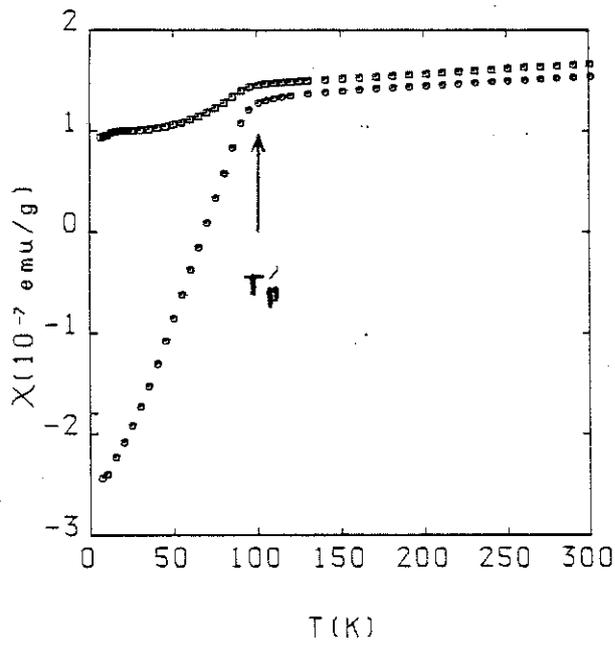
Les variations thermiques des susceptibilités magnétiques des deux oxydes mesurées entre 4,2 K et 200 K ou 300 K, dans un champ magnétique de 3T ou de 1,76 T dirigé parallèlement aux directions cristallographiques \vec{a}^* , \vec{b} et \vec{c} sont représentées figures 5.9.a et 5.10.a.

La mesure de l'anisotropie de χ a nécessité de démonter et de remonter les échantillons après les avoir tournés dans la direction appropriée. Compte tenu des indéterminations expérimentales liées à cette opération, les

*Superconducting QUantum Interference Device



(a)



(b)

Fig. 5.10. - (a) Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ pour un champ magnétique appliqué parallèlement à $\bullet \vec{a}$
 $\blacksquare \vec{b}$
 $\blacktriangle \vec{c}$

(b) Variation thermique des mêmes susceptibilités magnétiques qu'en (a), corrigées du paramagnétisme de Curie.

susceptibilités de chaque oxyde apparaissent quasi-isotropes à haute température. L'évolution thermique des susceptibilités sont similaires dans les deux composés. Au-dessus d'une certaine température qui coïncide dans chaque oxyde avec les températures de minimum de résistivité ou de l'amorce de la décroissance du PTE, la susceptibilité est positive, isotrope et croît faiblement avec la température. En dessous de cette température, la susceptibilité décroît de façon anisotrope, si bien que χ_{a^*} devient négatif tandis que χ_b et χ_c demeurent positives. Ce changement de variation thermique est la manifestation, du point de vue magnétique, de la transition de Peierls dans les oxydes Mo_4O_{11} .

A basse température, les susceptibilités augmentent, traduisant l'existence d'un paramagnétisme de Curie. Ce paramagnétisme est plus ou moins important selon les échantillons. Pour les échantillons dont nous présentons les résultats figures 5.9 et 5.10, les constantes de Curie, que nous trouvons isotropes malgré l'allure des courbes, ont pour valeur :

$$C = 7,8 \pm 0,07 \cdot 10^{-6} \text{ uem K g}^{-1} \text{ pour } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11},$$

et $C = 1,10 \pm 0,03 \cdot 10^{-6} \text{ uem K g}^{-1} \text{ pour } \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

ce qui correspond à des concentrations de centres paramagnétiques ($s = \frac{1}{2}$, $g = 2$) :

$$n = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ par site Mo dans } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

et $n = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ par site Mo dans } \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Si les centres sont caractérisés par un spin $\frac{5}{2}$ et un facteur de Landé 2 (cas du fer), leurs concentrations seraient 11,6 fois plus faibles. Les figures 5.9.b et 5.10.b représentent les susceptibilités corrigées du paramagnétisme de Curie en fonction de la température.

Nous n'avons remarqué aucune anomalie particulière de la susceptibilité de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ au voisinage de T_c . Cette absence apparente d'anomalie peut résulter du fait qu'un faible effet transitionnel peut être masqué par le paramagnétisme de Curie. Le fait que χ_{a^*} présente, fig. 5.9.b, un plateau

en dessous de T_c , résulte uniquement du traitement des résultats bruts. Le calcul de la contribution de Curie a été mené différemment dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Dans le premier composé, nous avons ajusté la meilleure fraction $\frac{C}{T}$ aux courbes numérisées de χ , ce qui explique que les courbes corrigées présentent des plateaux aux basses températures, tandis que dans le second composé, nous avons supposé que la variation quasi-linéaire provoquée par la transition se prolongeait jusqu'aux plus basses températures. Nous avons donc ajusté à χ par ordinateur, une fraction de la forme $\chi_0 + AT + \frac{C}{T}$. L'écart entre les constantes de Curie des deux composés peut résulter, en partie, de cette différence de calcul.

Si l'on compare les susceptibilités non corrigées des deux oxydes, nous constatons une grande similitude des résultats. La susceptibilité magnétique est, parmi les propriétés physiques étudiées, celle qui présente la plus grande similitude dans les deux composés.

Les résultats obtenus sur nos cristaux de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont en bon accord avec ceux obtenus par Gruber et Coll [6], par Schneemeyer et Coll [7] sur leurs cristaux frittés ou cristallins. Ils observent cependant une température de transition légèrement inférieure à la notre, correspondant aux minima de résistivité de leurs échantillons. Par contre, Sato et Coll [8] obtiennent une susceptibilité trois fois plus faible qui présente une forte décroissance en dessous de 70 K et non pas en dessous de ~ 100 K. L'anomalie de susceptibilité n'apparaît pas dans leurs cristaux à la même température que le minimum de résistivité. C'est curieusement la température de décroissance de χ , à 70 K, que Sato retient comme température de Peierls de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

3.1.2 - Etude en fonction du champ magnétique

Dans un cristal de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ présentant un très faible paramagnétisme de Curie, nous avons observé, à $\sim 4,2$ K, pour un champ magnétique appliqué parallèlement à \vec{a}^* , des oscillations du moment magnétique lorsque le

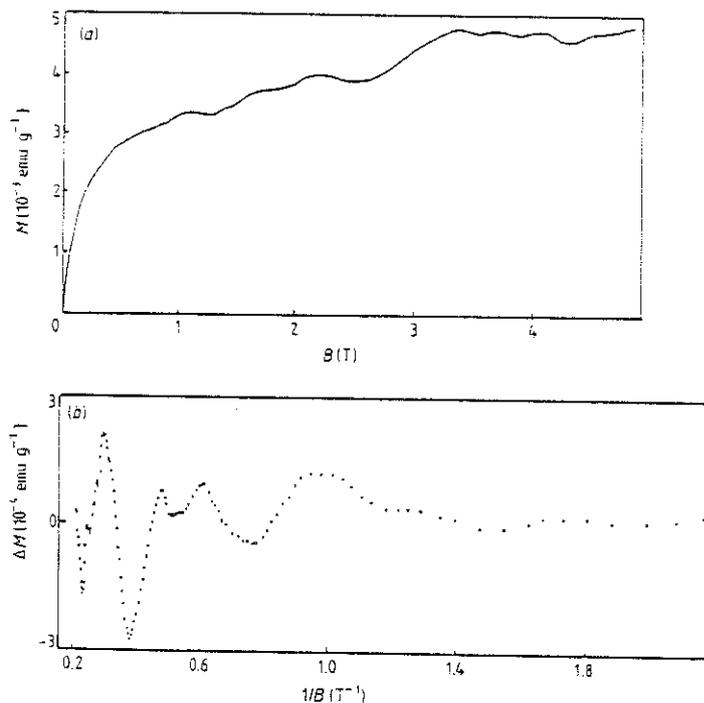


Fig. 5.11. - (a) Evolution du moment magnétique de η - Mo_4O_{11} en fonction du champ magnétique, à 4,3 K.
(b) Variation de la composante oscillante du moment magnétique (a) en fonction de l'inverse du champ.

champ augmente, fig. 5.11.a. Ces oscillations n'apparaissent que dans cette configuration et disparaissent à plus haute température. Ces oscillations sont interprétées comme des oscillations de Haas van Alphen car la contribution oscillante du moment magnétique portée en fonction de B^{-1} sur la figure 5.11.b apparaît périodique sur deux domaines de champ. Les périodes de ces oscillations sont respectivement :

$$f_1 = 17 \text{ T} \quad \text{et} \quad f_2 = 50 \text{ T}$$

Dans les autres échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ étudiées, qui présentaient toujours un paramagnétisme de Curie important, comme dans tous les échantillons de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, aucune oscillation du moment n'a été observée. Par contre, la saturation du moment au dessus de $\sim 4 \text{ T}$ se manifeste dans tous les échantillons.

La courbe d'aimantation de la figure 5.11.a peut être ajustée par une fonction, somme d'une composante oscillante, d'une composante linéaire et d'une composante avec une asymptote horizontale. La fonction de Brillouin $B_{5/2}$ ajuste avec une bonne précision cette dernière composante. Il semble donc que le paramagnétisme de Curie provienne essentiellement d'impuretés de fer, de spin 5/2.

3.2. - DISCUSSION

Formulons en premier lieu quelques rappels de la théorie du magnétisme.

3.2.1 - Rappels théoriques [13]

La susceptibilité magnétique d'un composé métallique est la somme de différentes contributions :

$$\chi = \chi_{\text{Dia}} + \chi_{\text{VV}} + (\chi_{\text{P}} + \chi_{\text{L}}) + \chi_{\text{C}}$$

où

- χ_{Dia} est le diamagnétisme des ions ou des coeurs atomiques du cristal
- χ_{VV} est le paramagnétisme de Van Vleck.

- $(\chi_P + \chi_L)$ est la contribution des électrons de conduction,

- χ_C est le paramagnétisme de Curie.

- χ_{Dia} traduit le diamagnétisme des électrons localisés sur les coeurs atomiques. D'après les valeurs tabulées des ions Mo^{4+} , Mo^{5+} et Mo^{6+} , [14], on peut estimer le diamagnétisme de coeur dans Mo_4O_{11} à

$$\chi_{Dia} \approx - 3,0 \cdot 10^{-7} \text{ uem/g}$$

En première approximation, cette contribution est indépendante de la température.

- χ_{VV} traduit le paramagnétisme orbital lié à la structure de bande du composé. Cette structure peut être établie schématiquement à partir des niveaux atomiques. χ_{VV} s'exprime en fonction des éléments de matrice des opérateurs moment orbital et moment de spin, couplant l'état fondamental aux premiers états excités :

$$\chi_{VV} = \sum_{j \neq 0} \frac{(\langle \Phi_j | \mu_B (L + 2S) | \Phi_0 \rangle)^2}{kT}$$

χ_{VV} est généralement une faible contribution ce qui justifie son traitement en perturbation du premier ordre. A basse température, lorsque kT devient plus faible que l'énergie du premier niveau excité $E_1 - E_0$, χ_{VV} tend vers la valeur de saturation

$$\chi_{VV} = \sum_j \frac{(\langle \Phi_{1j} | \mu_B (L + 2S) | \Phi_0 \rangle)^2}{E_{1j} - E_0}$$

La sommation sur j est étendue à tous les états différents correspondant au fond de la bande 1. χ_{VV} , qui traduit le magnétisme résultant des couplages interbandes, ne diverge pas à basse température. Sa variation thermique demeure douce.

- $(\chi_P + \chi_L)$ traduit le magnétisme des électrons de conduction. Il est la somme du paramagnétisme de Pauli χ_P , qui s'exprime, pour un gaz de fermions 3D, par la relation simple :

$$\chi_P = \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

et du diamagnétisme de Landau χ_L qui devient faible à haute température.

Le diamagnétisme de Landau n'existe que si la surface de Fermi possède des orbites fermées. La masse cyclotron m_c intervient explicitement dans l'expression de χ_L . A basse température, χ_L a pour expression :

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_P \frac{m^2}{m_c^2}$$

La masse m est la masse de bande des électrons de conduction, intervenant dans $g(\varepsilon_F)$. La masse cyclotron est caractéristique de l'orbite décrite perpendiculairement au champ. Le diamagnétisme de Landau est d'autant plus important que la masse cyclotron est faible, c'est-à-dire que l'orbite est petite. Pour une surface de Fermi ellipsoïdale définie par les trois masses principales m_1 m_2 m_3 , m_c s'exprime en fonction des masses principales de l'orbite elliptique décrite, $m_{1\perp}$ et $m_{2\perp}$. La susceptibilité électronique a, dans ce modèle simple, l'expression suivante :

$$(\chi_P + \chi_L) = \left(1 - \frac{1}{3} \frac{(m_1 m_2 m_3)^{2/3}}{m_{1\perp} m_{2\perp}}\right) \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$$

Dans les cas simples, l'anisotropie de la susceptibilité électronique ($\chi_P + \chi_L$) est directement liée à l'anisotropie de la surface de Fermi par l'intermédiaire du diamagnétisme de Landau. En première approximation ($\chi_P + \chi_L$) évolue avec la température comme $g(\varepsilon_F)$.

- χ_C traduit la réponse de centres paramagnétiques localisés au champ magnétique. Il s'exprime en fonction du moment cinétique J de chaque centre à l'aide de la fonction Brillouin B_J :

$$\chi_C = \sum_{\text{centres}} \frac{gJ \mu_B}{B} B_J \left(\frac{gJ \mu_B}{k_B T} \right)$$

Pour N centres identiques et en champ faible, χ_C prend l'expression :

$$\chi_C = \frac{N P^2 \mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{avec } P^2 = g^2 J(J+1)$$

g est le facteur de Landé.

χ_C est donc responsable de la divergence de la susceptibilité à basse température et de sa variation asymptotique en champ intense.

3.2.2. - Analyse de l'évolution de χ

Les oxydes Mo_4O_{11} sont des composés peu magnétiques. La faiblesse de leurs susceptibilités s'explique par une compensation des diverses contributions paramagnétiques et diamagnétiques qui ont, à l'exception de χ_C à basse température, des amplitudes du même ordre de grandeur. La susceptibilité corrigée du paramagnétisme de Curie est, vers 200 K, sensiblement égale à la moitié de $|\chi_{\text{Dia}}|$. La susceptibilité magnétique met en évidence, comme la résistivité ou le PTE, l'existence dans chaque composé, d'une transition de phase, entre deux états peu magnétiques. L'état haute température est isotrope du point de vue magnétique. Comme on peut considérer χ_{Dia} isotrope, de même que χ_C suite à nos calculs, il est plus vraisemblable de supposer $(\chi_P + \chi_L)$ et χ_{VV} isotropes, plutôt que d'envisager deux contributions anisotropes se compensant sensiblement. En général χ_P est isotrope ; χ_{VV} peut éventuellement être à l'origine de la très faible anisotropie observée sur χ à haute température. Supposer χ_L isotrope n'est pas incompatible avec l'hypothèse d'une surface de Fermi fortement anisotrope. En effet, si la surface de Fermi est constituée de différentes nappes ouvertes très allongées dans la direction \vec{a}^* , le diamagnétisme résultant est nul et la contribution des électrons de conduction isotrope. Et l'existence de très larges orbites fermées peut donner naissance à un diamagnétisme très faiblement anisotrope.

En dessous de la transition χ décroît, devenant anisotrope. Cette anisotropie ne peut être imputée à χ_C , puisque à 5 pour cent près, la constante de Curie peut être considérée isotrope. La présence de centres paramagnétiques dans Mo_4O_{11} a deux origines possibles :

- un défaut de stoechiométrie pourrait provoquer l'existence de centres Mo^{5+} localisés ($s = \frac{1}{2}$, $g = 2$). La concentration engendrant le paramagnétisme

observé correspondrait, suivant les échantillons, à 1 ou 3 centres pour 100 sites Mo. Cette valeur nous semble trop importante.

- l'introduction d'impuretés magnétiques lors de la fabrication des cristaux, telles que le fer ou le chrome. Cette origine est à peu près certaine, puisque les courbes $M(H)$ peuvent être ajustées par une courbe de Brillouin $B_{5/2}$ et que les analyses chimiques réalisées au SIMS révèlent la présence de fer et de chrome. Si le paramagnétisme de Curie est imputé uniquement au fer, comme l'autorise l'analyse des courbes d'aimantation, la concentration de fer serait alors de ~ 70 ppm dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, et

de ~ 30 ppm dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$,

valeurs en bon accord avec le taux d'impuretés présentes dans les composés de fabrication des oxydes. Ceci indique que l'agent de transport n'est pas sélectif et qu'il transporte indifféremment le molybdène et le fer. La facilité avec laquelle des oxydes Mo_4O_{11} ont été dopés avec du fer conforte cette idée.

La diminution de la susceptibilité en-dessous de la température de transition est une conséquence de la modification de la surface de Fermi due à l'ouverture du gap de Peierls. χ_C et χ_{Dia} ne sont pas affectés par la transition de Peierls. χ_{V} peut varier au passage de la transition si cette transition s'accompagne d'une déformation structurale importante entraînant une large modification de la structure des bandes. Or les analyses structurales actuelles ou les analyses des spectres infrarouges des composés Mo_4O_{11} ne nous indiquent pas d'autre déformation structurale que celle, très peu intense de la distorsion périodique du réseau associée à l'ODC. Par contre, $(\chi_P + \chi_L)$ proportionnelle à $g(\epsilon_F)$ est assurément affectée par la transition et la déformation de la surface de Fermi.

En première analyse, nous attribuons la diminution de χ dans les trois directions à la diminution de la densité d'état au niveau de Fermi,

provoquée par l'ouverture du gap de Peierls. La décroissance continue de χ pourrait indiquer que l'ouverture du gap se poursuit jusqu'aux basses températures. Le paramagnétisme de Curie qui dicte l'évolution thermique de χ à basse température ne permet pas d'en avoir la certitude.

La décroissance anisotrope de χ en dessous de la transition de phase est similaire à celle observée dans le composé $2H-TaSe_2$ en dessous de sa transition de Peierls [15]. Dans ce composé, cependant, χ est déjà anisotrope à haute température, si bien que la transition de Peierls ne se manifeste que par une modification et non une apparition de l'anisotropie.

Dans Mo_4O_{11} , l'anisotropie de χ à basse température peut avoir deux origines, qui s'excluent mutuellement : ou bien elle traduit une transition antiferromagnétique ou bien elle traduit une apparition de l'anisotropie de χ_L . Ces deux origines ne sont pas équivalentes : dans un cas, l'état à basse température, à la fois antiferromagnétique et à structure modulée - voir section 4 - permettrait d'attribuer la transition de phase à une instabilité d'onde de densité de spin ; dans l'autre cas, la transition serait une instabilité d'onde de densité de charge conduisant à un état à structure modulée, au diamagnétisme de Landau anisotrope. Nous pensons, dans l'état actuel de notre étude de Mo_4O_{11} et par confrontation avec les études réalisées sur $2H-TaSe_2$, que la transition de phase de Mo_4O_{11} voisine de 100 K est une instabilité d'ODC. Nous donnerons d'autres arguments à la section 6. Remarquons seulement que les analyses précédentes des résistivités et du PTE, qui reposent sur une déformation de la surface de Fermi à la suite d'un nesting et de l'ouverture d'un gap à la surface de Fermi, demeurent valides, que l'instabilité soit d'ODC ou d'ODS.

Dans l'hypothèse d'une instabilité d'ODC, l'apparition d'un diamagnétisme de Landau anisotrope traduit l'apparition, lors du nesting imparfait, de nouvelles petites poches de porteurs. Ces petites poches auxquelles

correspondent des orbites fermées sont alors à l'origine d'un diamagnétisme non négligeable dont l'anisotropie dépend de la forme de ces poches. Compte tenu de la forme quasi-cylindrique de la surface de Fermi haute température, ces poches ont vraisemblablement la forme de fuseaux très allongés parallèlement à \vec{a}^* .

Nos résultats expérimentaux montrent que l'anisotropie de χ dans l'état ODC est dictée par l'anisotropie de la surface de Fermi basse température et par la transformation de la nappe affectée par le nesting.

Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats théoriques obtenus par Boriack qui prévoit l'apparition d'une anisotropie de χ dans la direction de l'ODC suite à la brisure de symétrie provoquée par l'ouverture du gap de Peierls [16]. Selon cette théorie, $(\chi_P + \chi_L)$ possède un terme proportionnel à $\sin^2\theta$, θ étant l'angle entre le champ magnétique et le vecteur d'onde de l'ODC. Ce dernier étant, dans les oxydes Mo_4O_{11} , parallèle à \vec{b} , les résultats théoriques prévoient une anisotropie de χ parallèlement à \vec{b} et une isotropie dans le plan (\vec{a}, \vec{c}) , ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux. Mais cette contradiction n'est sans doute qu'apparente : en effet, Boriack analyse l'effet de nesting sur une surface de Fermi isotrope (cas du potassium) ; il n'envisage pas d'anisotropie de géométrie de la surface de Fermi, ni au-dessus, ni au-dessous de la transition. Il est donc probable que dans nos composés, l'anisotropie de géométrie masque l'anisotropie induite par la brisure de symétrie.

Par contre, nos résultats se trouvent en meilleur accord avec la variation de la susceptibilité magnétique de la modification de la surface de Fermi lors d'une transition de Peierls modélisée par Sado, Jérôme, Weger, Bechgaard et Pedersen [17].

En supposant que la diminution de χ entre $T_P^{(1)}$ et 4,2 K provient uniquement de la variation de $(\chi_P + \chi_L)$ et en supposant une anisotropie de

la surface de Fermi de 14,7 ($m_b = m_c = m_{a^*} / 14,7$), ce qui permet d'obtenir la relation simple $\chi_L + \chi_P = - \mu_B^2 g(\varepsilon_F)$, nous pouvons estimer la variation de la densité d'état au niveau de Fermi entre les températures extrêmes : nous obtenons, à partir de nos résultats, des valeurs proches de - 1 eV/molécule. Nous ne retenons que l'ordre de grandeur et non la valeur exacte car celle-ci dépend de la forme de la courbe $\chi(T)$ corrigée du paramagnétisme de Curie et sujette à critique. Sous la même réserve, l'anisotropie à 4,2 K de χ , corrigée, associée à la valeur de $g(\varepsilon_F)$ mesurée à partir de la chaleur spécifique - voir section 5 - conduit à une estimation de l'anisotropie de la surface de Fermi de ~ 90 . Cette valeur est particulièrement grande, ce qui dénote une très forte anisotropie des fuseaux. Un calcul basé sur le nombre effectif de porteurs confirme cette géométrie (chapitre 6).

3.2.3. - Analyse des oscillations de Haas-van Alphen

Les oscillations quantiques traduisent la variation sinusoïdale de $g(\varepsilon_F)$ sous l'effet d'un champ magnétique important ; la composante oscillante provient donc de la contribution orbitale des électrons de conduction au moment magnétique. La configuration $B \parallel a^*$ est la plus favorable à l'observation d'effet quantique : d'une part la variation de $\chi_L + \chi_P$ est maximale grâce au facteur géométrique, d'autre par la surface des orbites fermées dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) est faible.

Les oscillations quantiques permettent une caractérisation de la surface de Fermi dans l'état $T < T_c$. Elles mettent en évidence l'existence, dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) , de deux orbites fermées traces dans ce plan de petites poches de porteurs. Les surfaces de ces orbites

$$A_1 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$$

$$A_2 = 4,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-2}$$

sont très faibles en comparaison de la surface de la première zone de Brillouin 2D $(\vec{b}^* \times \vec{c}^*)$ qui vaut $\sim 1 \text{ \AA}^{-2}$. Le rayon de ces orbites électroniques représentent quelques pour cent de \vec{b}^* .

Ces petites poches présentes à basse température, pourraient coïncider avec les poches fermées dont on envisage l'existence pour rendre compte d'un diamagnétisme anisotrope de l'état ODC. Ces petites poches seraient alors induites par le nesting de la surface de Fermi. La figure 5.11 montre que la fréquence des oscillations dépend de l'amplitude du champ magnétique. La limite séparant les deux séries d'oscillations est $\sim 3T$. Ce résultat peut traduire un effet de rupture magnétique au travers d'un petit gap, ou d'une déformation de la surface de Fermi magnéto-induite.

3.2.4. - Conclusion

Dans nos composés quasi bidimensionnels, le diamagnétisme de Landau semble jouer un rôle prépondérant : il est à l'origine de l'anisotropie de la susceptibilité dans l'état ODC et se manifeste à basse température au travers de l'effet de Haas-van Alphen.

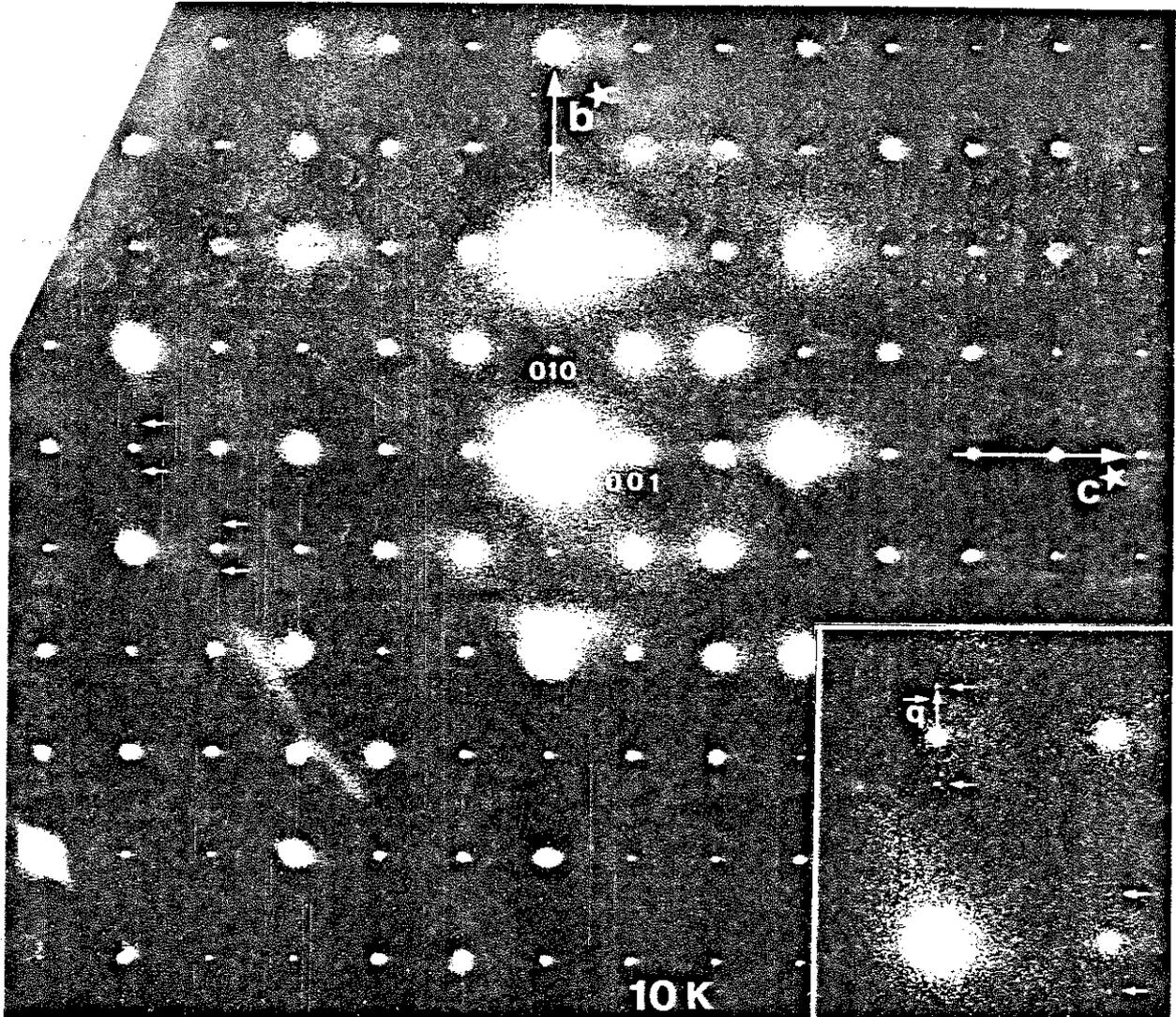


Fig. 5.12. - Cliché de diffraction d'électrons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) à 10 K environ. Les flèches soulignent les paires de taches satellites très peu intenses [11].

4. DIFFRACTION DE PARTICULES. ANALYSE STRUCTURALE DE L'ETAT BASSE TEMPERATURE [11]

L'analyse de diffraction de particules a été menée parallèlement par J.P. Pouget et par R. Ayroles et C. Roucau, avec des moyens expérimentaux différents. Tous trois ont mis en évidence que la transition de phase, des oxydes Mo_4O_{11} vers 100 K; s'accompagne de l'apparition d'une distorsion périodique du réseau et ont déterminé les composantes du vecteur d'onde de la modulation structurale. Leurs résultats nous ont été d'un grand intérêt pour la compréhension des phénomènes se déroulant à la transition et l'interprétation des propriétés de transport ou magnétiques.

4.1. - RESULTATS

4.1.1 - Diffraction d'électrons sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (R. Ayroles, C. Roucau)

L'appareillage utilisé est un microscope Philips EM 400 où l'échantillon est refroidi jusqu'à 10 K par de l'hélium. La figure 5.12 montre un diagramme de diffraction d'électrons réalisé à 10 K dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) . En addition des tâches de Bragg, on observe, en dessous de ~ 110 K, des tâches satellites de très faible intensité, associées en paire, et soulignées par des flèches sur la figure. Ces satellites se trouvent dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) et correspondent à une modulation structurale de vecteur d'onde :

$$\vec{q} \begin{bmatrix} 0 & & a^* \\ 0.23 \pm 0.005 & & b^* \\ 0 & & c^* \end{bmatrix}$$

La modulation du réseau est incommensurable. Son vecteur d'onde ne varie pas lorsque la température décroît de ~ 110 K à 10 K. Le passage à la température $T_c \# 30$ K ne s'accompagne d'aucun déplacement du satellite.

4.1.2. - Diffraction de rayons X (J.P. Pouget)

Cette étude a été réalisée sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, dans la gamme de température 300 K - 28 K. La limite inférieure de cette gamme n'a pas permis

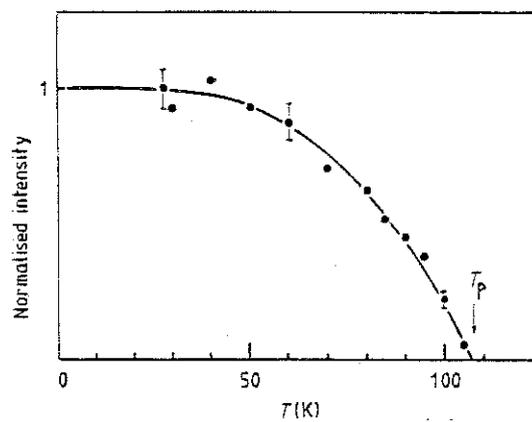


Fig. 5.13. - Variation thermique de l'intensité d'une tache satellite de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. La ligne continue montre l'ajustement des données expérimentales par une loi de type BCS [11].

d'analyser l'état basse température de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en dessous de T_c , ni de caractériser cette seconde transition.

L'analyse des clichés de rayons X ont montré la présence de satellites très faibles et étroits dans la plage de température 28 K ~ 105 K. La position des satellites est caractérisée par le vecteur $\vec{q}(0, 0,23 \pm 0,01, 0)$, position identique à celle trouvée par diffraction d'électrons. L'analyse de la position d'un satellite pendant un balayage de la température a confirmé l'invariance de \vec{q} ; la variation thermique de son intensité est représentée, figure 5.13. L'intensité suit une loi d'évolution de type BCS, loi prédite par la théorie de champ moyen des instabilités d'ODC ou, éventuellement, d'ODS. L'intensité s'annule à une température $T_p = 107 \pm 2$ K, température de transition.

Il est à noter que des diffusions diffuses ont été observées vers 300 K, comme dans les composés quasi 2D $\text{K}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ou $\text{Na}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$. Mais ces diffusions ne semblent pas être modifiées par la transition à ~ 109 K.

L'analyse de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ par diffraction de rayons X a montré que l'état basse température est caractérisé par une modulation structurale de même vecteur d'onde que celle observée dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

4.2. - DISCUSSION

$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ présentent respectivement à $T_p \approx 109$ K et $T'_p \approx 100$ K une transition de phase vers un état à structure modulée. Dans les deux composés, la modulation est caractérisée par le même vecteur d'onde incommensurable parallèle à \vec{b}^* .

$$\vec{q} = 0.23 \vec{b}^*$$

A basse température, aucune transition de lock-in n'est observée.

Les transitions de phase qui affectent les deux oxydes Mo_4O_{11} sont caractérisées par :

- l'apparition d'une modulation périodique du réseau d'intensité très faible,

et qui engendre l'apparition de taches satellites dont l'intensité suit une loi BCS.

- une augmentation de la résistivité électrique,
- une diminution de la susceptibilité magnétique,
- une augmentation brusque de la valeur absolue du PTE.

La concomitance de ces "anomalies" nous conduit à attribuer ces transitions à des instabilités d'onde de densité de charge incommensurable. L'onde de densité de charge que nous ne mettons pas directement en évidence, mais qui possède le même vecteur d'onde que la distorsion périodique du réseau est, dans chaque oxyde, unique et incommensurable. Cette caractéristique différencie ces composés quasi 2D des autres composés inorganiques quasi 2D à onde de densité de charge, qui présentent, dans des directions cristallo-graphiques équivalentes, trois ondes de densité de charge soit incommensurables - cas des dichalcogénures de métaux de transition - soit commensurables - cas du bronze violet de molybdène et de potassium.

L'égalité des vecteurs d'onde de chaque ODC indique que les surfaces de Fermi des deux composés ont, à haute température, une forme similaire, au moins au voisinage de la direction \vec{b} , puisque le nesting se produit dans la même direction. Cette similitude est à relier à la similitude des structures formées des mêmes feuilletts d'octaèdres, disposés tous dans le même sens dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et "tête bêche" dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Cependant, la présence d'une deuxième transition propre à $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, nous empêche d'envisager une similitude totale des surfaces de Fermi.

Les vecteurs d'onde des deux ODC sont parallèles à \vec{b}^* , c'est-à-dire dans le plan "2D" des composés. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse déjà formulée d'une surface de Fermi quasi cylindrique, d'axe parallèle à \vec{a}^* . La nullité de la composante selon \vec{a}^* du vecteur d'onde laisse une indétermination quant à l'ordre latéral des ondes de densité de charge, perpendiculairement aux feuilletts d'octaèdres :

Les ODC de deux feuillets voisins peuvent être en phase ou en opposition de phase. Dans les deux cas, la périodicité selon \vec{a}^* est identique. Mais une analyse des interactions entre ODC voisines [18] et une analyse des effets de nesting sur des surfaces de Fermi quasi 2D [19] laissent penser que l'ordre selon \vec{a}^* est en antiphase.

En ce qui concerne la transition basse température de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, aucune analyse structurale n'a encore permis de montrer si cette transition s'accompagne ou non d'une distorsion de réseau : aucune nouvelle tache satellite n'a été observée par diffraction d'électrons à $T < T_c$. Les mesures de diffraction de neutrons, réalisées à l'ILL et au CENG sur poudre et sur monocristal à la température de l'hélium liquide, n'ont pu fournir, à ce jour, aucune information sur l'existence d'une modulation du réseau supplémentaire. A notre décharge, il faut noter que ces expériences de diffractions sont très délicates et si l'utilisation de la diffraction d'électrons pour la mise en évidence de la modulation du réseau a été couronnée de succès dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, il n'en a pas été de même dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Devant le faible nombre d'éléments caractérisant actuellement la transition basse température, nous n'excluons pas la possibilité que celle-ci soit provoquée par une seconde instabilité d'ODC ou par une instabilité d'ODS.

5. MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE [3 - 4 - 20]

Ces résultats ont été obtenus au sein de notre équipe, au LEPES, par Madame C. Filippini, R. Buder, et K. Konaté.

5.1. - RESULTATS

Ces résultats portent sur trois échantillons de chaque variété cristalline de 10, 20 ou 60 mg, portés à une température stabilisée dans la

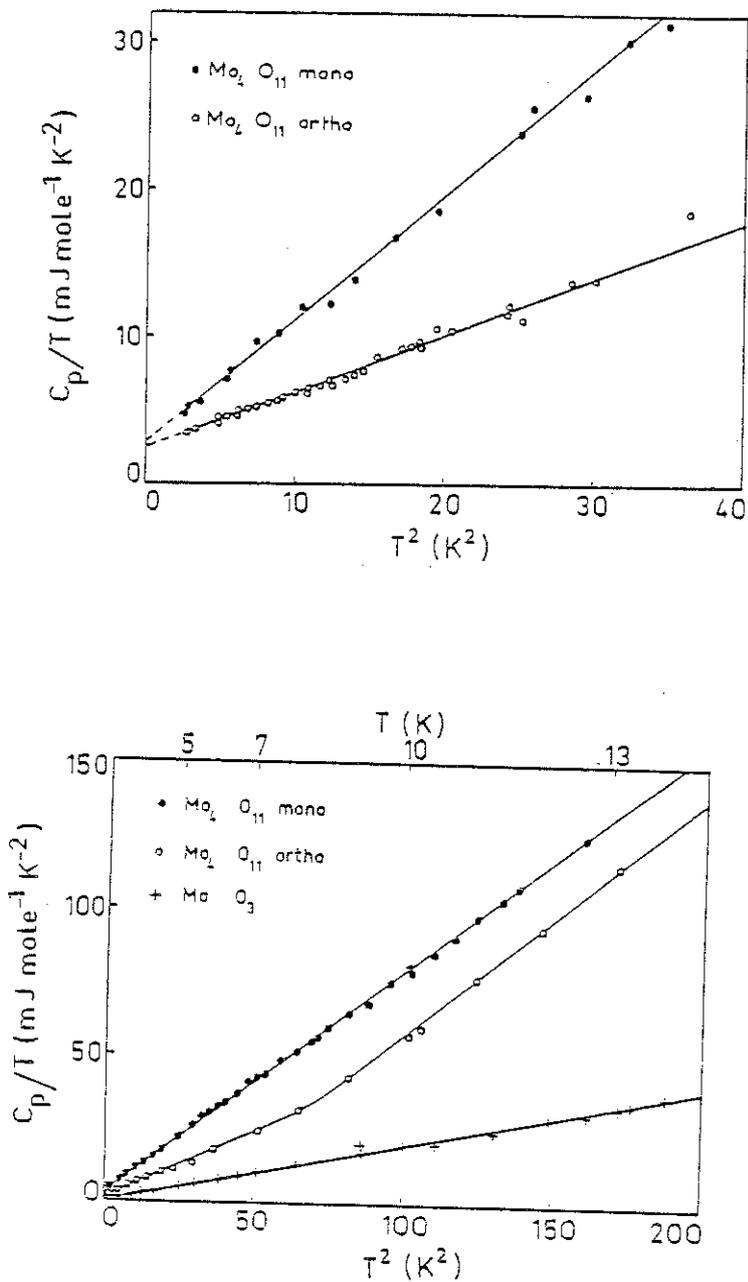


Fig. 5.14. - Variation thermique de la chaleur spécifique de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (\bullet), de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (o) et de MoO_3 (+). Les figures repré-
 C_p/T en fonction de T^2 dans la gamme 0-6 K (a) et dans
 la gamme 0-14 K (b).

gamme 1,3 K - 170 K

5.1.1.- Mesures à basse température

La figure 5.14 montre l'évolution thermique, pour $T < 15$ K, de la chaleur spécifique de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, et à titre de comparaison de MoO_3 . Ces mesures montrent que $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ demeurent métalliques jusqu'à 1,7 K, puisque la chaleur spécifique suit une loi de variation

$$C = AT + BT^3 \quad \text{avec } A \neq 0$$

Cette loi de variation est attendue lorsqu'on décrit un solide par un modèle juxtaposant une population de fermions et une population de bassons de Debye indépendantes. Dans ce modèle, la chaleur spécifique s'écrit explicitement en fonction de la densité d'état électronique au niveau de Fermi $g(\varepsilon_F)$, de θ la température de Debye et de N , le nombre de mode de phonons :

$$C_v = \frac{1}{3} \pi^2 g(\varepsilon_F) k_B^2 T + 234 N k_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

Nos courbes peuvent être ajustées par les polynômes

$$C = 3T + 0,76 T^3 \quad \text{pour } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

et $C = 2,6 T + 0,43 T^3$ pour $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

ce qui correspond à : ■ Une température de Debye :

$$\theta = 335 \pm 5 \text{ K} \quad \text{pour } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

$$\theta = 410 \pm 5 \text{ K} \quad \text{pour } \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

L'incertitude indiquée n'est pas associée à la précision de la mesure, mais à la dispersion des résultats.

■ Une densité d'état à basse température

$$g(\varepsilon_F) = 1,3 \pm 0,07 \quad \text{eV}^{-1}/\text{mole} \quad \text{dans } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

et $g(\varepsilon_F) = 1,1 \pm 0,03 \quad \text{eV}^{-1}/\text{mole}$ dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Une rupture de pente de la courbe représentant la variation de $C/T = f(T^2)$ dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ apparaît au voisinage de 8 K. La chaleur spécifique est la seule propriété étudiée de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ présentant une anomalie à cette température.

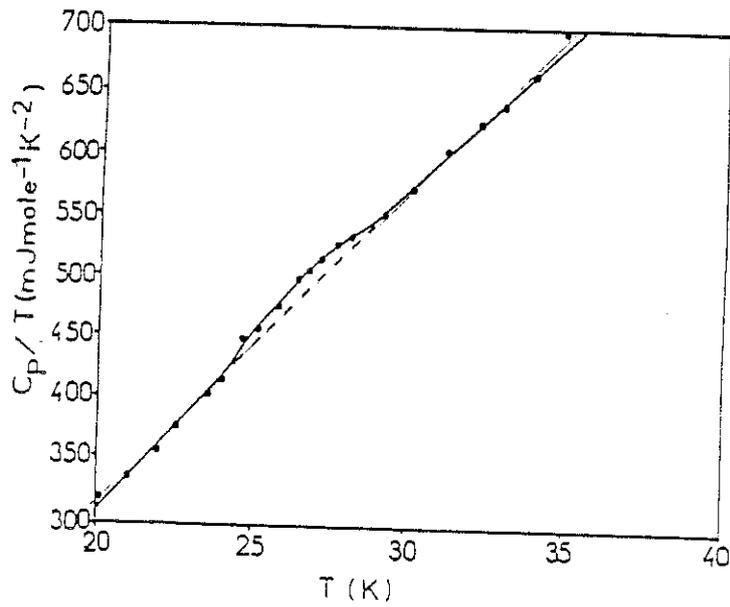
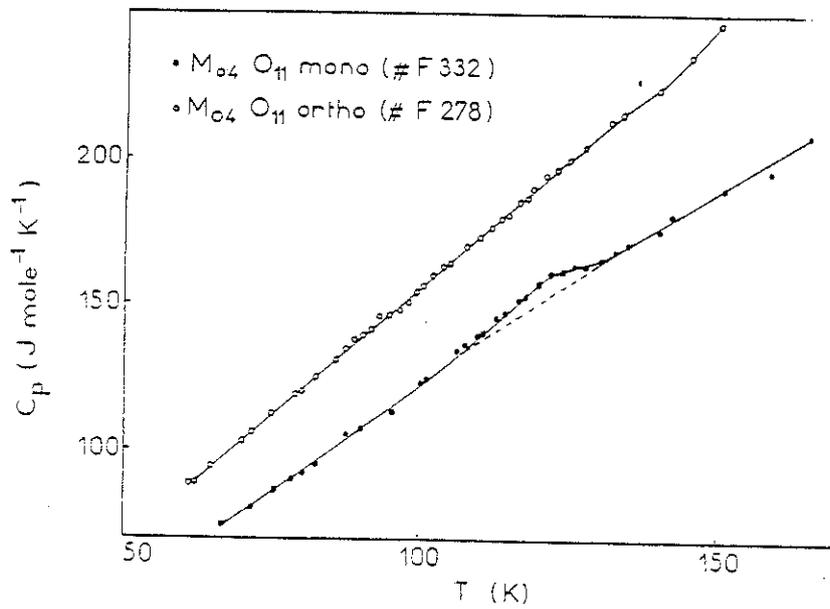


Fig. 5.15. - Variation thermique de la chaleur spécifique des composés $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (\bullet) et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (\circ) ;
(a) au voisinage des températures de Peierls
(b) au voisinage de T_c .

5.1.2. - Résultats à moyenne température : enthalpie des transitions

Dans le domaine de température 17 - 170 K, la chaleur spécifique de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, présente des anomalies qui traduisent l'existence d'enthalpie de transition aux voisinages de T_p et de T_c . Ces anomalies (fig. 5.15) sont établies sur des plages de température de ~ 5 K, autour de 27 K, et de ~ 20 K autour de 120 K.

L'anomalie basse température se développe en dessous de $T_c = 30$ K. Elle correspond à une variation d'entropie

$$\Delta S = 37 \pm 10 \text{ mJ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

L'anomalie haute température se développe quant à elle au dessous de $T_p = 109$ K.

Elle correspond à une variation d'enthalpie :

$$\Delta H = 70 \pm 20 \text{ J mole}^{-1}$$

et une variation d'entropie

$$\Delta S = 560 \pm 50 \text{ m J mole}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \left(\Delta S = \frac{\Delta H}{T_p} \right)$$

Les grandes incertitudes sur ces résultats proviennent de la difficulté d'évaluer la ligne de base "en l'absence d'anomalie".

Les mesures de chaleur spécifique effectuées sur $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ n'ont pas permis de mettre en évidence d'anomalie à la transition.

5.2. - DISCUSSION

Les mesures à basse température nous montrent que la température de Debye de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est environ 75 K plus élevée que celle de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Ceci indique que la rigidité cristalline de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est plus importante que celle de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Ce résultat est cohérent avec le fait que $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est la phase stable de l'oxyde à haute température et que sa fabrication nécessite une température de cristallogénèse plus élevée.

Les mesures présentées ici n'ont pas mis en évidence d'anomalie traduisant l'enthalpie de transition de l'instabilité d'ODC dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$; la raison en est sans doute la faiblesse de l'anomalie qui accompagne cette

transition associée à son étalement sur une large plage de température. Nous avons remarqué l'étendue sur l'échelle des températures, des anomalies de la chaleur spécifique de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, particulièrement large en comparaison du comportement des autres propriétés qui présentent des transitions bien nettes. Les plages de température où se développent les anomalies ne sont pas centrées sur les valeurs T_p et T_c définies précédemment. A la transition haute température, l'anomalie apparaît au dessus de T_p . Elle est donc un effet pré-curseur à la transition et pourrait traduire l'existence de fluctuations pré-transitionnelles. A la transition basse température, la situation est inversée, puisque l'anomalie apparaît en dessous de T_c , dans la plage où l'on observe le pic de résistivité parallèlement à \vec{b} .

Les enthalpies de transition proviennent des éventuelles variations à la transition des contributions des électrons et du réseau. La variation de la contribution électronique permet une évaluation de la variation de la densité d'états au niveau de Fermi. Plusieurs propriétés présentées dans ce chapitre et deux modèles d'électrons libres permettent l'évaluation à différentes températures de $g(\epsilon_F)$. Nous avons donc regroupé dans un tableau les différentes valeurs calculables ou mesurables de $g(\epsilon_F)$ et de ses variations (Tab. 5.3). Nous avons supposé que dans la phase haute température, chaque groupement Mo_4O_{11} fournit deux électrons à la bande de conduction et nous avons attribué aux seuls électrons de conduction les variations de susceptibilité magnétique (entre $T_p^{(1)}$ et 4,2 K) et de chaleur spécifique.

		$T < T_c$ (C)	$T = T_c$ (C)	$T = T_p^{(1)}$ (C)	$T = T_p^{(1)}$ (χ)	$T > T_p^{(1)}$ (S - 3D)	$T > T_p^{(1)}$ 3D	$T > T_p^{(1)}$ 2D	$T > T_p^{(1)}$ (S - 2D)
$g(\epsilon_F)$ eV^{-1} / molécule	$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	1,27	$\Delta g = -0,5$	$\Delta g = -2,2$	$\Delta g \# -0,9$	$g\xi = 2,9$	1,874	2,52	$g\xi = 1,93$
	$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$	1,10	--	$\Delta g = 0$	$\Delta g \# -1,1$	$g\xi = 3,8$	1,81	2,55	$g\xi = 2,53$

Tableau 5.3 - Valeurs de la densité d'état au niveau de Fermi ou de ses variations dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ mesurées lors de diverses expériences (C : Chaleur spécifique, χ : susceptibilité magnétique, S : pouvoir thermoélectrique) ou calculées par un modèle d'électrons libres (3D, 2D)

Les valeurs à haute température sont obtenues à partir de modèles d'électrons libres 3D ou 2D et des concentrations électroniques du Tableau 5.1 ou à partir des mesures de PTE et d'une interprétation par un modèle 3D ou 2D (La comparaison de ces valeurs montre que les composés sont plus anisotropes qu'un modèle 3D et plus isotropes qu'un modèle 2D). Les valeurs à basse température sont obtenues à partir des résultats de chaleur spécifique basse température. Il existe un accord assez bon entre ces valeurs extrêmes et la perte de densité d'état issue de résultats des mesures magnétiques. Par contre, les pertes cumulées de densité d'état lors des deux transitions de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ mesurées par chaleur spécifique apparaissent incompatibles avec les valeurs extrêmes. Ceci indique qu'il convient d'attribuer l'enthalpie de transition non pas à la variation de la seule chaleur spécifique électronique, mais aux variations des deux chaleurs spécifiques électronique et de réseau. Une équipartition des contributions est souvent envisagée : elle semble bien convenir à $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Il ne faut cependant pas attacher un crédit trop important à ces estimations dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. L'absence d'enthalpie de transition mesurable par nos appareillages ne signifie évidemment pas que la densité d'état au niveau de Fermi est la même à haute et à basse température. Par contre, elle peut indiquer que les effets prétransitionnels se manifestent avec une intensité plus faible et sur une plage de température plus étendue dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et traduit peut-être une homogénéité moins grande des cristaux de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, liée à leur conformation plus massive.

6. DISCUSSION GENERALE

L'existence d'une transition de phase dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à $T'_p \approx 100$ K et de deux, dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, à $T_p \approx 109$ K et $T_c \approx 30$ K, a été mis clairement en évidence par l'étude des diverses propriétés de transport, magnétique, thermique ou par l'analyse des structures par diffusion de particules.

Les transitions haute température sont des instabilités d'onde de densité de charge qui provoquent une modulation périodique de chaque réseau avec un même période incommensurable. Chaque réseau est modulé dans la direction \vec{b} , c'est-à-dire dans une des directions des couches d'octaèdres, MoO_6 au sein desquelles sont confinés les électrons de conduction. Les directions \vec{b} sont des directions équivalentes dans les deux structures : (\vec{a}, \vec{c}) est un plan de symétrie dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et un plan de glissement dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Malgré les différences des structures cristallines, nous pensons que les surfaces de Fermi sont globalement similaires : l'inclinaison de \vec{a} par rapport à la normale au plan (\vec{b}, \vec{c}) dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ peut être à l'origine d'une différence entre les surfaces de Fermi des composés ; cette différence peut être faible ou importante, suivant que les surfaces de Fermi s'étendent ou non sur les mêmes zones de Brillouin qui se correspondent dans les deux espaces réciproques. Mais, étant donné la grande anisotropie des deux cellules unité ($a^* \approx \frac{b^*}{4} \approx \frac{c^*}{4}$), la différence entre les surfaces de Fermi peut être située au voisinage de la direction \vec{a}^* et les grandes nappes de ces surfaces peuvent être sensiblement identiques au voisinage du plan (\vec{b}, \vec{c}) et de la direction de nesting. De plus, l'absence de diamagnétisme anisotrope indique que ces plages sont des nappes ouvertes ou particulièrement larges.

L'absence de direction cristallographique équivalente à la direction \vec{b} et l'incommensurabilité des ODC avec les réseaux sont deux caractéristiques favorables à un dépiégeage des ODC sous l'action d'un champ électrique parallèle à \vec{b} . Toutes les tentatives pour obtenir un tel effet ont jusqu'ici échoué ; le problème réside dans la forte conductivité des oxydes, la géométrie défavorable des cristaux naturels et leur grande fragilité. La taille d'un cristal de section particulièrement faible et l'utilisation de champ pulsé pourraient permettre de renouveler la tentative avec plus de succès.

Les variations de la résistivité, du PTE et de la susceptibilité de chaque composé à la transition haute température s'interprètent par l'ouverture d'un gap à la surface de Fermi. L'instabilité d'ODC mais aussi l'instabilité d'ODS provoquent l'ouverture d'un gap à la surface de Fermi et, éventuellement pour l'instabilité d'ODS, une modulation périodique du réseau. L'anisotropie de la susceptibilité magnétique pourrait laisser planer un doute quant à la nature des transitions haute température de Mo_4O_{11} , entre une ODC et une ODS. Si nous optons pour le premier type d'instabilité, c'est, d'une part que les instabilités d'ODS se développent généralement à plus basse température dans les composés de basse dimensionnalité et d'autre part, que les composés voisins des oxydes Mo_4O_{11} , tels que les bronzes bleus $\text{A}_{0,3}\text{MoO}_3$, mais aussi les bronzes violets $\text{A}_{0,9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, quasi 2D comme nos composés, présentent des instabilités d'ODC et non pas d'ODS et des températures de transition de 180K 120 K et de 100K proches de celles mesurées dans les oxydes. Dans les composés oxygénés du molybdène, le couplage électron phonon peut donc être suffisant pour que si un nesting de la surface de Fermi est possible, se produise une instabilité d'ODC.

L'anisotropie de la susceptibilité magnétique dans l'état modulé s'interprète par la présence de petites poches de porteurs, tandis que les autres propriétés indiquent une diminution du nombre des états disponibles au niveau de Fermi. L'ensemble de ces propriétés peuvent être analysées comme les conséquences d'une modification de la surface de Fermi, initiée par la transition et sensible à la température : ainsi disparaissent progressivement lorsque la température décroît, de grandes nappes de la surface de Fermi tandis que de petites poches en fuseau créées par le nesting imparfait, se maintiennent jusqu'aux très basses températures. La variation de la résistivité de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dans l'état ODC est compatible avec un tel scénario. Par contre, dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, la résistivité qui diminue à nouveau avec la température,

peu en dessous de T_p , demande une analyse plus fine des mécanismes modifiés par la température. Nous tenterons d'analyser l'évolution de cette résistivité à partir des études à basse température des mobilités et des coefficients de Hall que nous présentons au chapitre suivant. Mais l'existence de petites poches de porteurs dans l'état ODC est acquise, puisque nous en avons la confirmation expérimentale au travers des oscillations quantiques.

Le vecteur d'onde de l'ODC est proche de la valeur commensurable $\frac{b^*}{4}$. Nous pouvons donc considérer, dans une première approximation, que la première zone de Brillouin est réduite par $\sim 1/4$ en dessous de la transition, et devient très anisotrope dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) mais isotrope dans le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) puisque $a^* = \frac{b^*}{4}$. La complexité des premières zones de Brillouin et l'absence d'informations sur la topologie de la surface de Fermi haute température ne nous permettent pas de justifier la position du nesting. Le gap de Peierls s'ouvre dans la direction \vec{b}^* dans une bande un quart pleine.

Les deux variétés η - et γ - Mo_4O_{11} montrent de grandes similitudes. Cependant, une différence importante les distingue : la présence d'une seconde transition à basse température dans η - Mo_4O_{11} . La nature de cette transition n'a pas encore été déterminée : l'hypothèse d'une ODC et d'une ODS reste ouverte. Cependant, la présence dans le même matériau d'une ODC et d'une ODS serait tout à fait originale. Pour tenter d'apporter des éléments d'information nécessaires à la compréhension du mécanisme microscopique provoquant cette transition, nous avons étudié en détails les propriétés de transport sous champ magnétique des composé Mo_4O_{11} dans leurs états basse température, $T < T_p^{(1)}$. Les résultats de ces mesures font l'objet du chapitre VI.

REFERENCES

- [1] H. Guyot, C. Schlenker, G. Fourcaudot, et K. Konaté
Solid State Commun. 54 (1985) 909-12
- [2] C. Schlenker, J. Dumas, C. Escribe - Filippini, H. Guyot, J. Marcus
and G. Fourcaudot.
Phil. Mag.- 52 (1985) 643-67
- [3] H. Guyot, G. Fourcaudot, C. Schlenker.
Lect. Notes Phys. 217 (1985) 133-6 Ed. J. Solyom et G. Hutiray
(Springer).
- [4] H. Guyot, C. Escribe-Filippini, G. Fourcaudot, K. Konaté et
C. Schlenker
J. Phys.C: Solid State Phys. 16 (1983) L 1127-32.
- [5] P. Monceau,
Electronic properties of Inorganic Quasi One Dimensional Materials
P. Monceau Ed. Reidel (1985) II 139-268 et références incluses
- [6] H. Gruber, E. Krantz, H.P. Fritzer, K. Gatterer and A. Popitsch
Phys. Stat. Sol. 86 (1984) 749-57
- [7] L.F. Schneemeyer, S.E. Spengler, F.J. Si Salvo, J.V. Waszczak
and C.E. Rice
J. Sol. State Chem. 55 (1984) 158-164
- [8] M. Sato, K. Nakao and S. Hoshino
J. Phys. C : Solid State Phys. 17 (1984) L 817-21.
- [9] Y. Iye and G. Dresselhaus
Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 1182-4
- [10] A.V. Gold, D.K.C. Mac Donald, W.B. Pearson and I.M. Templeton
Phil. Mag. 5 (1960) 765.
- [11] H. Guyot, C. Schlenker, J.P. Pouget, R. Ayroles et C. Roucau
J. Phys.C : Sol. State Phys. 18 (1985) 4427-34
- [12] C. Schlenker, S.S.P. Parkin et H. Guyot
J.M.M.M. 54-57 (1986) 1313-4
- [13] S.V. Vonsovskii,
Magnetism - John Wiley (1974)
- [14] P.W. Selwood
Magnetochemistry - Interscience (1964),78.

- [15] J.L. Benchimol, F.T. Hedgcock and F.J. Di Salvo
Solid State Commun. 25 (1978) 677-8.
- [16] M.L. Boriak
Phys. Rev. Lett. 44 (1980) 208.
- [17] G. Soda, D. Jérôme, M. Weger, K. Bechgaard and E. Pedersen
Solid State Commun. 20 (1976) 107-13
- [18] K. Saub, S. Barisic and J. Friedel
Phys. Lett. 56A (1976) 302-4
- [19] B. Horowitz, M. Gutfreund and M. Weger
Phys. Rev. B 12 (1975) 3174-85
- [20] K. Konaté
Thèse 3ème cycle (juillet 84) U.S.M.G.

CHAPITRE VI

LES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES COMPOSES η - ET- γ Mo₄O₁₁ :
RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

LES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES COMPOSES η -ET γ - Mo_4O_{11}

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de mesures de magnétorésistance transverse ou longitudinale ainsi que de mesures d'effet Hall, réalisées sur des monocristaux de η - et γ - Mo_4O_{11} à "champ faible" ($B \leq 6.5$ T). Dans η - Mo_4O_{11} , l'étude des effets galvanomagnétiques a été complétée par des mesures à très basse température ($T \geq 70$ mK) et des mesures en champ intense ($B \leq 20$ T).

La résistivité de Hall a été mesurée dans une seule configuration ($I \parallel \vec{b}$ ou $\vec{b} + \vec{c}$ - $B \parallel \vec{a}^*$) ; par contre, les magnétorésistances ont été mesurées dans de nombreuses configurations afin de recueillir différentes informations sur la surface de Fermi et de mieux appréhender l'anisotropie des oxydes Mo_4O_{11} .

1. ETUDES EN "CHAMP FAIBLE"

Ces études, réalisées au LEPES, couvrent la gamme de température 4.2 K - 300 K et la gamme de champ magnétique 0 - 6.2 T. Les différentes résistivités ont été mesurées au pont basse impédance à détection synchrone et à haute résolution ; les mesures ont été généralement enregistrées pendant un balayage continu en champ magnétique, à vitesse constante.

Notre terminologie "en champ faible" utilisée dans le titre du paragraphe se rapporte uniquement aux possibilités de l'appareillage.

Dans la gamme 0 - 6.2 T, nous avons, en fait, pu observer les différents régimes classiques (en champ faible, en champ fort) ; au-delà,

dans la gamme des champs intenses, sont apparus les régimes quantique et ultraquantique. Nous les analyserons dans la section 2.

1.1. - RESULTATS

1.1.1. - Anisotropie de la magnétorésistance à 4.2 K

Les Figures 6-1a et 6-1b montrent, à 4.2 K, l'évolution en fonction du champ magnétique des magnétorésistances (MR) des deux oxydes η - et γ - Mo_4O_{11} , pour les configurations ($I \parallel \vec{b}$ - $\vec{B} \parallel \vec{a}^*$, $\parallel \vec{b}$ ou $\parallel \vec{c}$). L'alignement du champ magnétique par rapport aux axes cristallographiques est meilleur que $\pm 3^\circ$; cette valeur est une estimation car le dispositif expérimental ne permet pas une vérification du positionnement de l'échantillon in situ, ni, a fortiori, un ajustement de sa position.

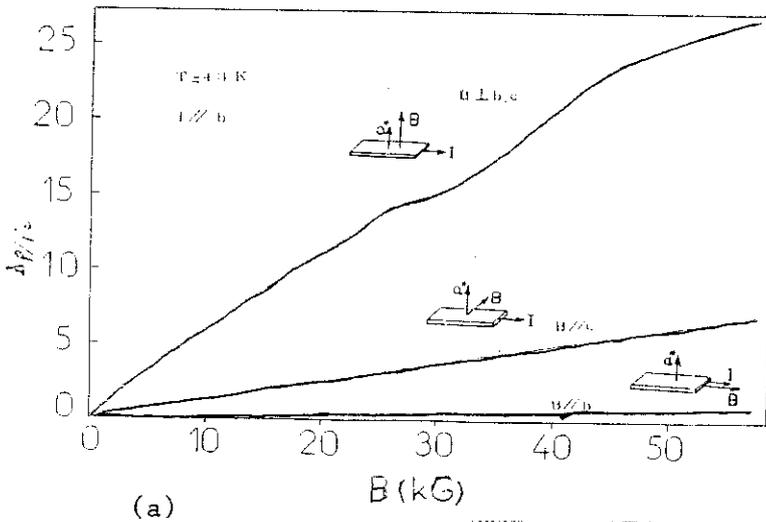
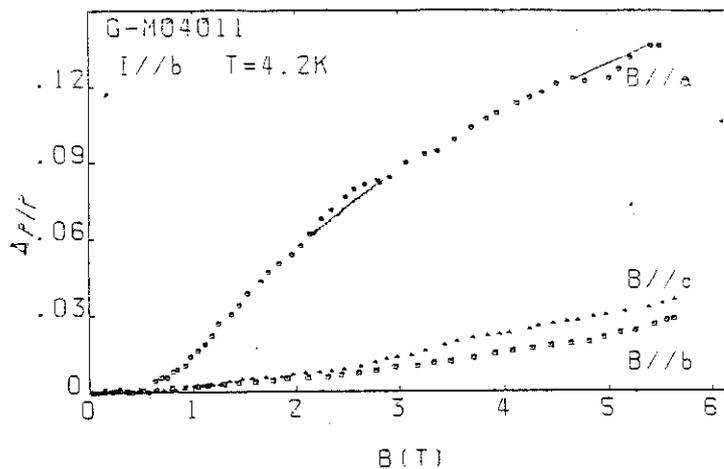


Fig. 6-1 : Variation à 4.2 K de la magnétorésistance en fonction du champ magnétique dans diverses configurations du champ et pour un courant $I \parallel \vec{b}$
 (a) dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
 (b) dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.



Les variations de $\rho(B)$ dépendent des configurations dans lesquelles ont été faites les mesures ; dans la gamme 0-6 T, nous obtenons :

- dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

. une variation quasi linéaire pour $I \parallel \vec{c} - B \parallel \vec{a}$ ($B > 1$ T)

. une variation quadratique pour

$$I \parallel \vec{c} - B \parallel \vec{c} \text{ et } I \parallel \vec{a} - B \perp \vec{a}$$

. une variation vers une saturation pour

$$I \parallel \vec{a} - B \parallel \vec{a} \text{ et } I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}$$

- dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

. une variation quasi linéaire pour $I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$ ou $\perp \vec{a}^*$

. une variation quadratique pour $I \parallel \vec{b} + \vec{c} - B \parallel \vec{a}^*$ (Fig. 6-4).

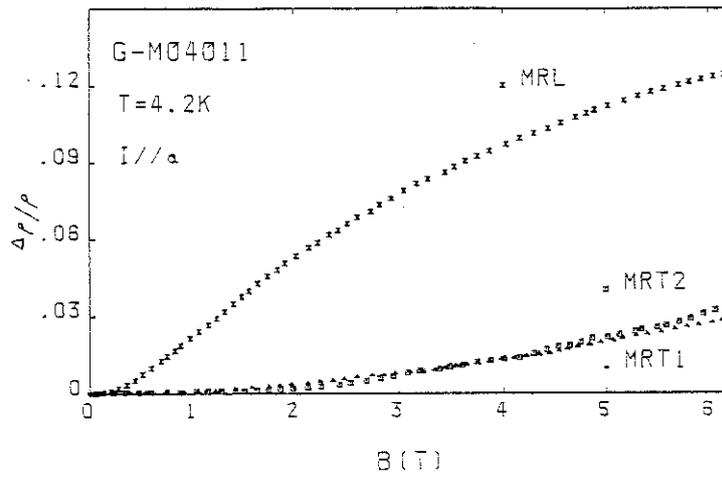
Il n'est donc pas possible de calculer systématiquement une mobilité de porteur dans toutes les configurations étudiées et d'obtenir de façon quantitative l'anisotropie des masses effectives et de là, l'anisotropie des surfaces de Fermi.

Si les magnétorésistances ont une anisotropie similaire dans les deux composés, ce qui confirme l'existence d'une similitude globale des deux surfaces de Fermi, les amplitudes des magnétorésistances relatives sont très différentes. Dans la configuration $I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$, à $B = 5$ T, celle de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est ~ 200 fois plus importante que celle de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ puisque, à cette valeur :

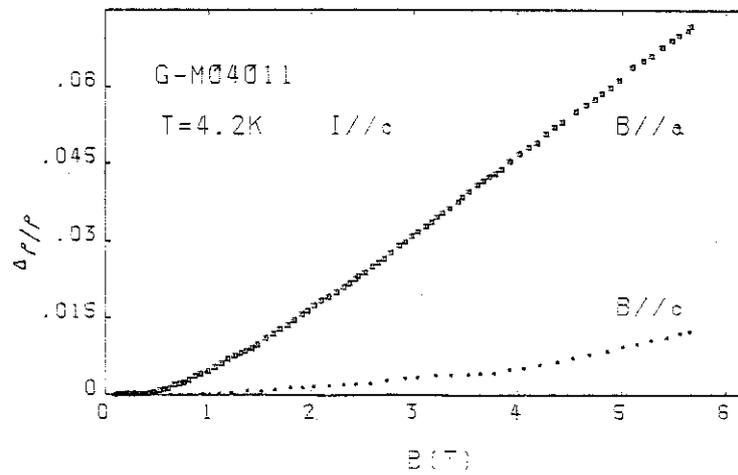
$$(\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}) 25.(5) = \frac{\Delta\rho}{\rho} = 0.12(6) (\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11})$$

La magnétorésistance de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est grande tandis que celle de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est gigantesque, en comparaison de celles des bons métaux. Elles s'apparentent aux MR rencontrées dans les semi-métaux tels que le bismuth [1].

Une forte anisotropie de la magnéto-résistance (MR) apparaît clairement sur les figures 6-1 : la MR longitudinale est la plus faible, mais il existe une forte variation de la MR transverse suivant l'orientation du champ magnétique B. La magnéto-résistance est maximale lorsque B est parallèle à \vec{a}^* , c'est-à-dire perpendiculaire au plan (\vec{b}, \vec{c}) de forte conductivité. L'amplitude de la magnéto-résistance est moins liée à la position relative de B et de I (MR longitudinale ou transverse) qu'à la position de B par rapport aux axes cristallographiques. En effet, comme le montrent les figures 6-2a et 6-2b, la magnéto-résistance est toujours maximale lorsque B est parallèle à \vec{a}^* , que l'on mesure une magnéto-résistance transverse (Figs. 6-1 et 6-2b) ou longitudinale (Fig. 6-2a). L'anisotropie des amplitudes des magnéto-résistances apparaît donc liée directement à la topologie de la surface de Fermi, dont elle traduit l'anisotropie. Cependant, contrairement au diamagnétisme de Landau, l'amplitude de la magnéto-résistance n'est pas inversement proportionnelle à la masse cyclotron. Dans certains cas, la magnéto-résistance relative est inversement proportionnelle au carré de la masse cyclotron ; dans d'autres, il n'existe pas de relation simple entre ces deux grandeurs. Ceci résulte du fait que la magnéto-résistance s'exprime de façon différente suivant la nature du régime galvanomagnétique et la nature des orbites électroniques. Il n'en demeure pas moins que l'anisotropie de l'amplitude de la magnéto-résistance est cohérente avec une surface de Fermi quasi-cylindrique, d'axe parallèle à \vec{a}^* , c'est-à-dire possédant une forte masse effective m_{a^*} .



(a)



(b)

Fig. 6-2 : Magnétorésistances transverses et longitudinales de $\gamma-Mo_4O_{11}$

à 4.2 K en fonction du champ magnétique

(a) dans la configuration $I // \vec{a}$

(b) dans la configuration $I // \vec{c}$.

Le rapport important entre les deux valeurs des magnétorésistances s'explique par le fait qu'à 4.2 K, les deux oxydes ne sont pas dans le même état métallique : si $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ demeure dans l'état ODC, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ a subi la seconde transition et se trouve dans l'état basse température ($T < T_c$). Pour comparer valablement les propriétés galvanomagnétiques des deux oxydes, il est préférable de les placer dans la même phase - l'état ODC -. Il faut donc effectuer la comparaison à une température supérieure à T_c .

1.1.2. - Variation thermique des magnétorésistances

Lorsque la température augmente, la magnétorésistance de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ décroît rapidement comme le montrent les Figures 6-3. A T_c , dans la configuration ($I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$), la magnétorésistance relative, sous un champ de 5 T, a diminué de plus d'un ordre de grandeur.

Par contre, dans la configuration ($I \parallel \vec{b} + \vec{c} - B \parallel \vec{a}^*$), la magnétorésistance relative, dans un champ de 5 T, varie de ~ 28 à 4.2 K à ~ 5 à 33 K. Au-dessus de T_c , la décroissance de la magnétorésistance relative évolue plus faiblement lorsque la température augmente (Fig. 6-4).

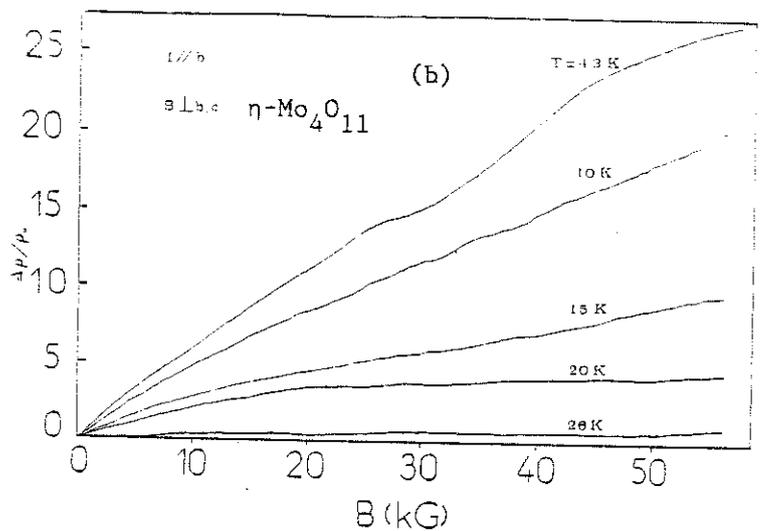
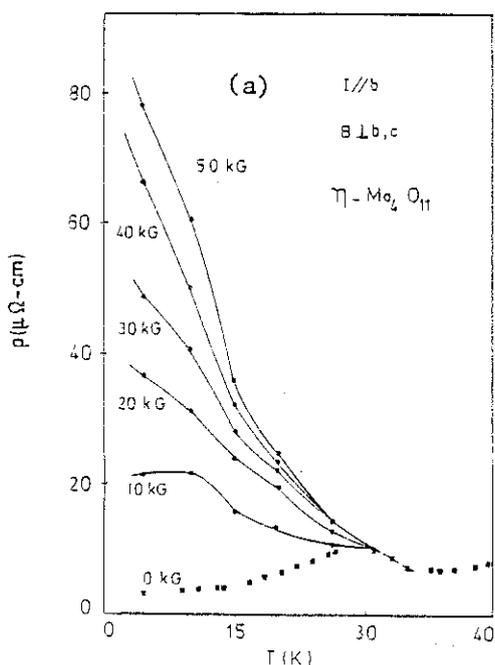


Fig. 6-3 : Variations de la magnétorésistance transverse en fonction du champ magnétique et de la température. (a) $\rho_B(T)$ (b) $\Delta\rho_T(B)/\rho_T(0)$

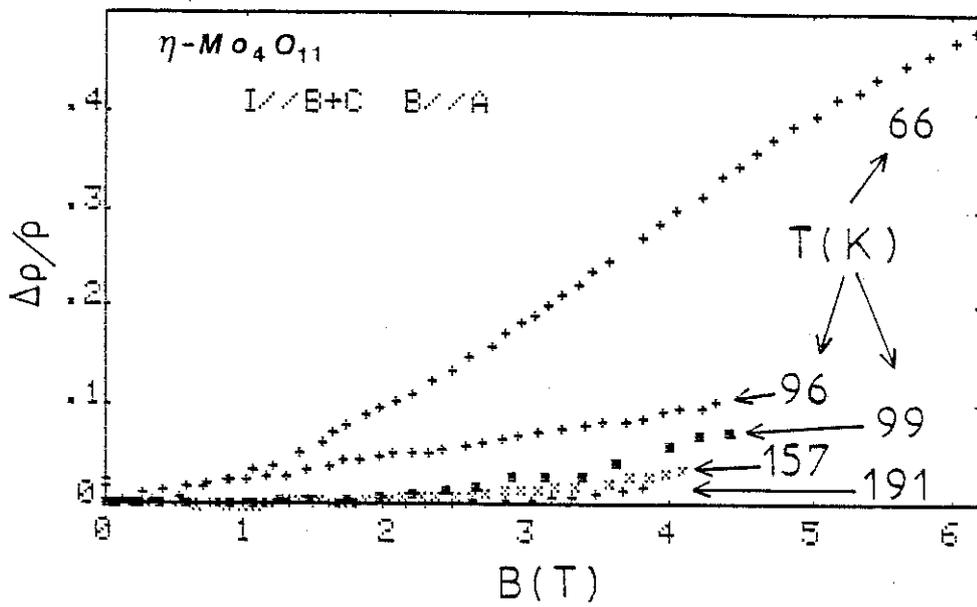
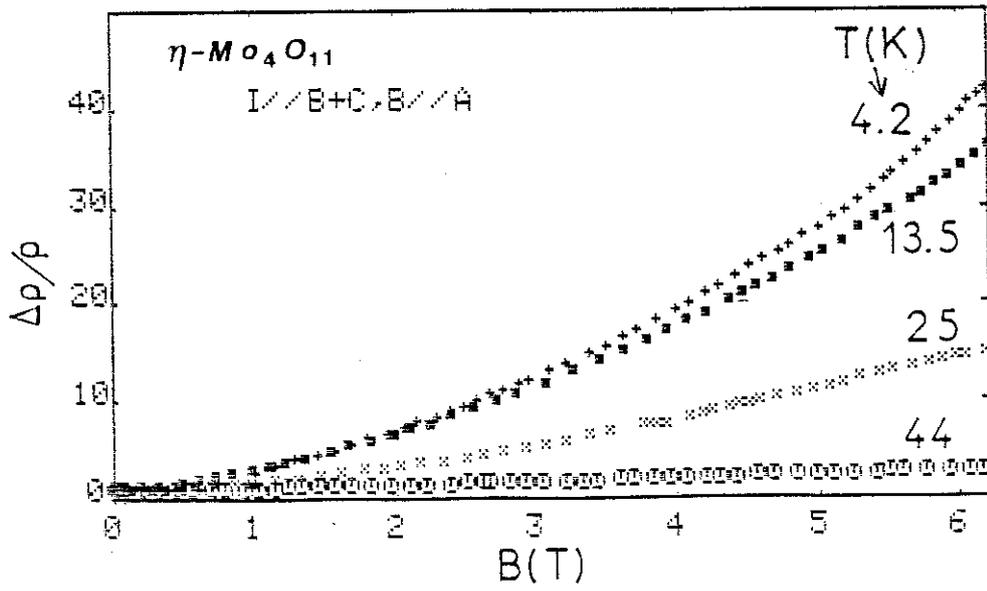


Fig. 6-4 : Evolution thermique de la magnétorésistance transverse $\rho(B)$ de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

De façon similaire, la magnétorésistance relative de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ décroît lorsque la température augmente (Fig. 6-5). Vers 32 K, le rapport des amplitudes des magnétorésistances des deux variétés cristallines est encore important (~ 50) ; il continue de décroître lorsque la température augmente. Mais à chaque température, la magnétorésistance relative de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ reste supérieure à celle de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, ce qui indique que, dans la configuration étudiée, les porteurs électriques sont plus mobiles dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ que dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Au voisinage et au-dessous de la température de Peierls, les magnétorésistances des deux composés atteignent des valeurs très faibles. Elles semblent diminuer encore très faiblement quand la température augmente, mais la petitesse des valeurs et la difficulté expérimentale de réguler la température au-dessus de 120 K, nous ont contraint de stopper cette étude thermique vers 200 K. Pour ces mêmes raisons, l'étude de l'anisotropie dans l'état métallique haute température n'a pas été entreprise. Les quelques mesures effectuées au-dessus de $T_p^{(1)}$ qui montrent une magnétorésistance très faible confirment seulement que l'état haute température est un état métallique normal.

1.1.3. - Mesures d'effet Hall

L'effet Hall a été mesuré dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) pour un champ magnétique parallèle à \vec{a}^* : cette configuration nous a été imposée par la forme des échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, plaquettes parallèles au plan (\vec{b}, \vec{c}) à la surface desquelles il était possible de déposer le nombre de contacts électriques nécessaires. De plus, la faible épais-

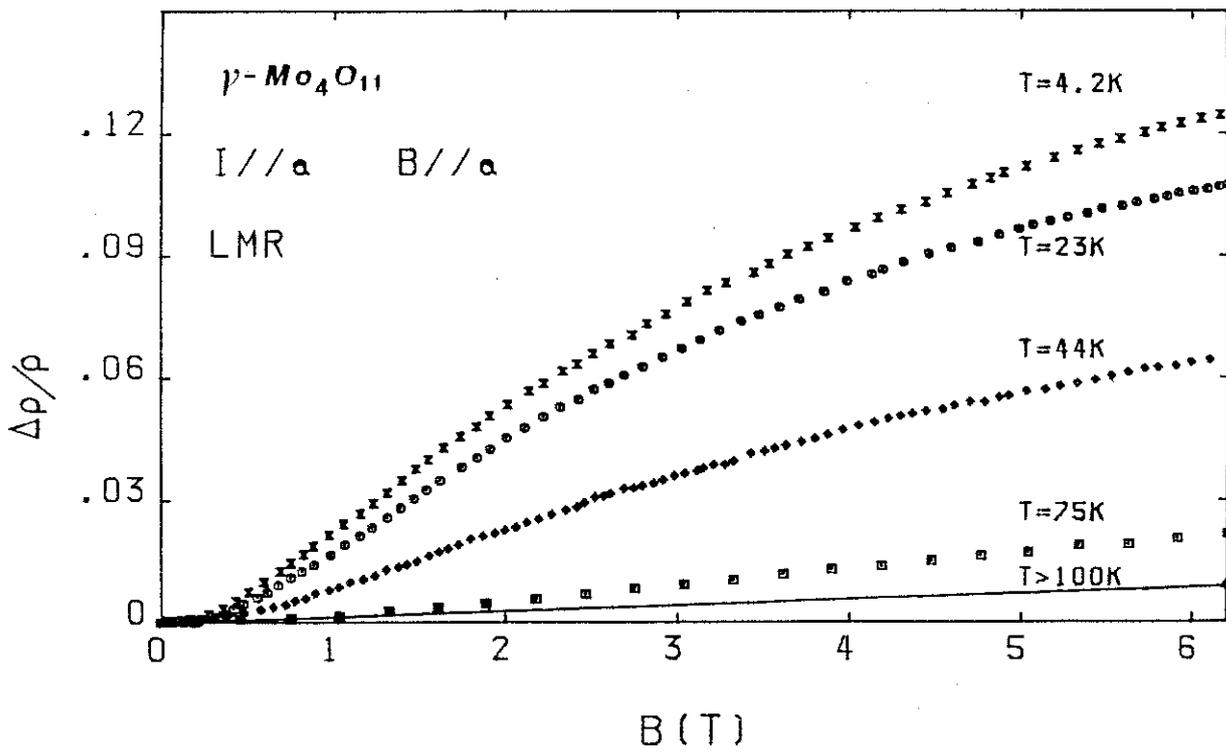


Fig. 6-5 : Variation thermique des magnétorésistances transverses

$\rho(B)$ de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

$I \parallel \vec{a} - B \parallel \vec{a}$.

seur naturelle (d) des échantillons de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ était favorable à l'obtention d'une tension de Hall importante ($V_H = R_H I B d^{-1}$).

Cette tension a été calculée par différence des tensions recueillies entre les deux contacts de Hall -géométrie classique- en inversant le sens du champ magnétique. La tension de Hall ne représente généralement que le quart de la tension totale détectée lors d'une mesure, que le courant soit injecté parallèlement à \vec{b} ou à $\vec{b}+\vec{c}$: une tension de magnétorésistance ou magnétoinduite se superpose à la tension de Hall.

Deux raisons peuvent en être la cause :

- le désalignement des contacts de tension par rapport à la perpendiculaire à la droite reliant les contacts de courant et supposée matérialiser les lignes de courant.

La configuration retenue apparaît alors défavorable, puisque c'est dans cette configuration que la magnétorésistance est maximale. L'alignement a été effectué avec soin et nous pensons que plutôt qu'un effet de géométrie des contacts la magnétorésistance parasite provient d'un défaut d'homogénéité des lignes de courant.

- la direction du champ électrique n'est pas une direction propre du tenseur de résistivité : c'est sans doute le cas dans la configuration $I \parallel \vec{b}+\vec{c}$. S'il en est ainsi le courant n'est pas parallèle au champ électrique imposé et les contacts de Hall ne se trouvent pas sur une équipotentielle en champ nul. L'anisotropie de la magnétorésistance engendre, lorsqu'un champ magnétique est appliqué, une rotation des lignes de courant, ce qui induit une tension parasite entre les contacts de tension. Cette tension n'est pas à proprement parler une magnétorésistance, mais résulte d'un effet d'anisotropie.

Dans toute la gamme de température étudiée (4.2 K - 200 K), la tension de Hall est négative dans chacun des composés, ce qui traduit une présence majoritaire d'électrons. Ce résultat est un plein accord avec celui fourni par les mesures de pouvoir thermoélectrique.

Dans les deux composés, la résistivité de Hall varie linéairement avec le champ magnétique jusqu'à ~ 5.5 T (Fig. 6-6). Dans cette gamme de champ magnétique, le coefficient de Hall $R_H = \rho_H/B$ peut être considéré comme constant, compte tenu de la précision des mesures. Il est également indépendant de la température dans l'état métallique haute température. Par contre, au-dessous d'une température de transition qui coïncide avec la température de Peierls de chaque composé, le coefficient de Hall croît rapidement quand la température décroît.

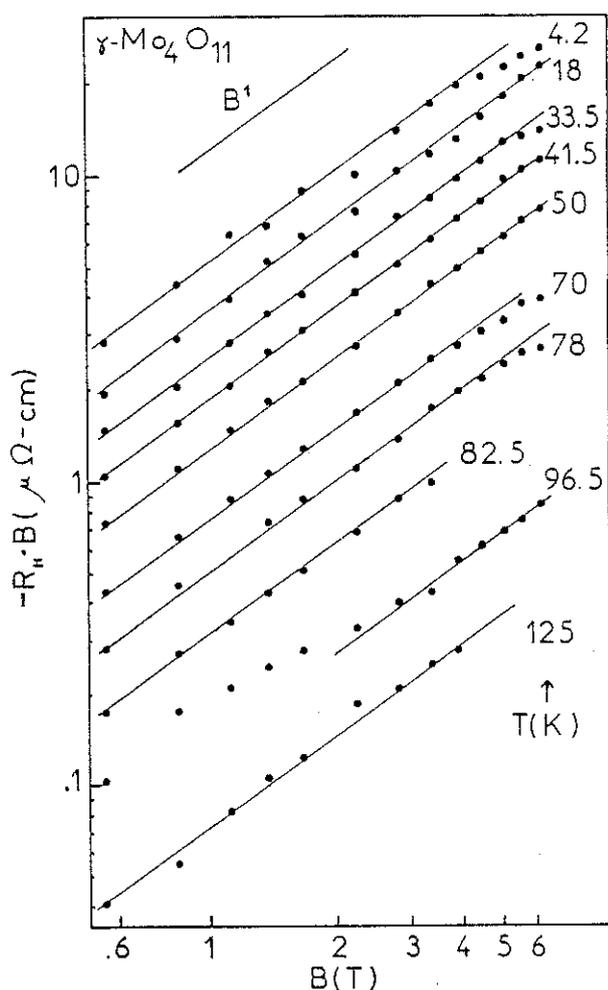


Fig. 6-6 : Variation de la résistivité de Hall $\rho_H = |R_H|B$ en fonction du champ magnétique, à différentes températures, dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ $|R_H|$ croît d'un facteur multiplicatif ~ 75 entre T'_p et 4.2 K, tandis que dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ $|R_H|$ croît d'un facteur $\sim 10^3$ entre T_p et 4.2 K. Les variations thermiques de $|R_H|$ dans l'un et l'autre des composés ainsi que celles des concentrations effectives de porteurs déduits par la relation $n_{\text{eff}} = 1/R_H e$ sont portées Fig. 6-7. Le changement des variations thermiques de R_H de part et d'autre de la transition de Peierls met clairement en évidence cette transition.

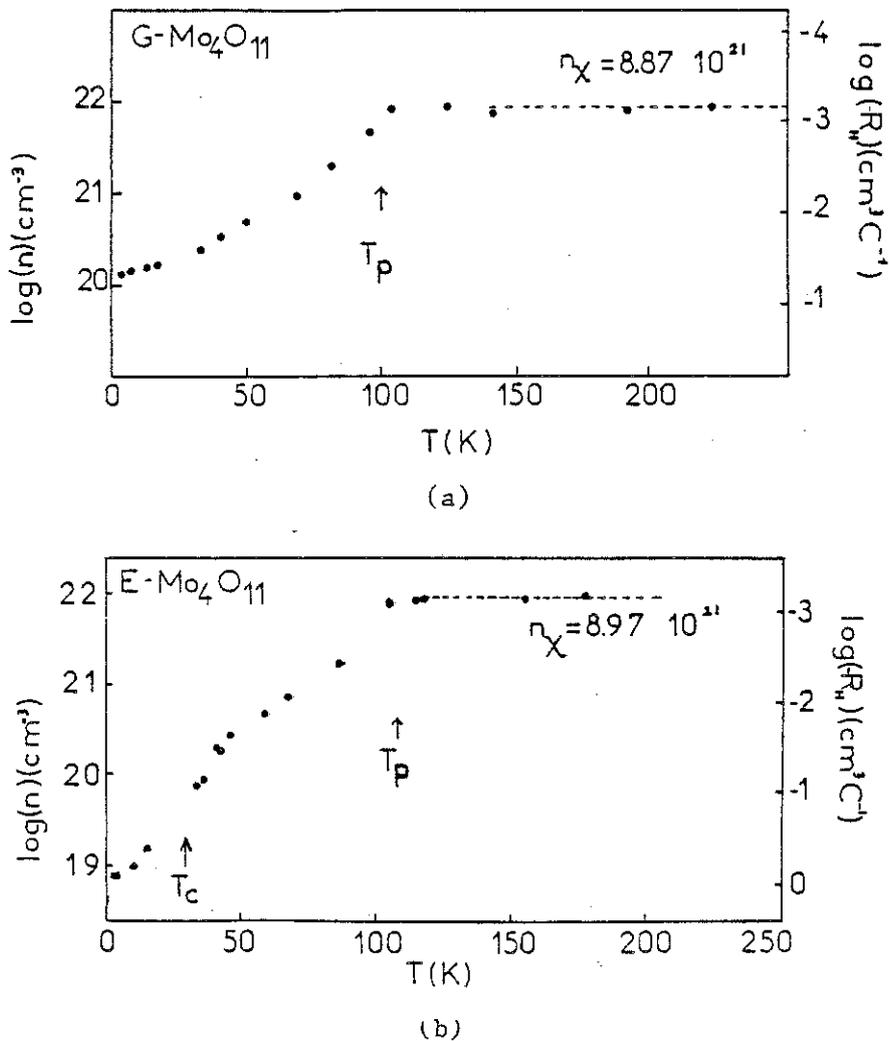


Fig. 6-7 : Variation thermique de la constante de Hall (a) dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
(b) dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

1.2. - DISCUSSION

1.2.1. - L'état haute température ($T > T_p$)

Dans cet état, les deux oxydes Mo_4O_{11} sont caractérisés par une très faible magnétorésistance et par une constante de Hall indépendante de la température dans les limites de la précision expérimentale.

La constante de Hall correspond à une concentration effective de porteurs

$$n = 8.8 \pm 0.25 \cdot 10^{21} \text{ él-cm}^{-3} \text{ pour } \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

et

$$n = 9.0 \pm 0.25 \cdot 10^{21} \text{ él-cm}^{-3} \text{ pour } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

qui coïncident avec les concentrations n_χ de porteurs calculées en supposant une contribution moyenne de 1 électron pour deux atomes de molybdène (Tab. 5-1).

$$n_\chi = 8.87 \cdot 10^{21} \text{ él-cm}^{-3} \text{ pour } \gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

$$n_\chi = 8.97 \cdot 10^{21} \text{ él-cm}^{-3} \text{ pour } \eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$$

Ces mesures apportent donc une confirmation de l'hypothèse sur la contribution électronique moyenne des atomes métalliques à la conduction.

A partir des mesures de magnétorésistance représentées Figs. 6-4 et 6-5, qui admettent une loi d'évolution quadratique en B

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \mu_{\text{eff}}^2 B^2$$

nous avons calculé la valeur du coefficient μ_{eff} , mobilité effective du système de porteurs caractéristique de chaque oxyde. μ_{eff} est un coefficient homogène à une mobilité. Cependant, il ne correspond

pas nécessairement à la mobilité des porteurs majoritaires définie, pour une direction du champ électrique donnée par la relation $\vec{V} = \mu \vec{E}$. μ_{eff} et μ peuvent être proportionnels. Dans μ_{eff} intervient certainement la masse cyclotron perpendiculaire au champ ; il est donc étroitement lié à l'anisotropie de la surface de Fermi, mais intègre toute anisotropie dans le plan perpendiculaire au champ magnétique. De plus, μ_{eff} et μ ne se confondent que dans de rares cas particuliers : rappelons, par exemple, qu'un gaz d'électrons libres, de mobilité $\mu = e\tau m^{-1}$, ne présente pas de magnétorésistance transverse $\mu_{\text{eff}} = 0$. Il n'est donc pas étonnant de trouver un facteur multiplicatif ~ 20 entre $n\mu_{\text{eff}}$ et la conductivité électrique σ_b dans l'un ou l'autre oxyde, à une température légèrement supérieure à $T_p^{(1)}$.

1.2.2. - Détermination du régime galvanomagnétique

L'analyse simultanée de l'évolution en champ fort du coefficient de Hall et de la magnétorésistance permet, en principe, la détermination de la nature des orbites décrites sous champ. Nous n'observons pas de variation du coefficient de Hall sous l'effet du champ magnétique. Il est donc difficile d'apprécier à partir de cette propriété la nature du régime. Par contre la magnétorésistance de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, dans la configuration ($I \parallel \vec{a}$ ou $\parallel \vec{b}$ - $B \parallel \vec{a}$) tend vers une saturation, ce qui indique qu'à 5 T, le régime en champ fort est atteint. Le champ magnétique délimitant ce régime ($\omega_c \tau = \mu^* B > 1$) dépend de l'orientation du champ par rapport aux axes cristallographiques, car la mobilité μ^* fait intervenir la masse cyclotron de l'orbite décrite, paramètre anisotrope pour une surface de Fermi anisotrope. (Dans le cas d'un système à un seul type de porteurs, μ^* s'identifie à μ_{eff}).

Compte tenu de l'anisotropie des surfaces de Fermi des oxydes, c'est lorsque B est parallèle à \vec{a}^* que le régime en champ fort est le plus rapidement atteint. Dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, nous estimons ce régime atteint vers 1 T à 4.2 K, puisque, comme nous le verrons par la suite, au-delà de cette valeur le régime quantique apparaît. Dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, ce régime se développe au-delà de quelques Tesla, puisque la concavité de la magnétorésistance devient négative pour un champ supérieur à 3 T. L'effet Hall est donc mesuré en régime intermédiaire et en régime en champ fort. Comme, dans le domaine de température présenté ici ($T > 4$ K), R_H est indépendant de B, nous utiliserons sur toute la gamme du champ magnétique l'expression :

$$R_H = - \frac{1}{e} \frac{1}{n_{\text{eff}}} = \frac{1}{e} \frac{1}{n_h - n_e}$$

1.2.3. - Le coefficient de Hall dans l'état ODC

L'interprétation de l'ensemble des propriétés de transport repose sur la nature du modèle le plus apte à décrire les propriétés mesurées. On a généralement recours à un modèle à deux bandes pour décrire un système où le coefficient de Hall évolue avec l'amplitude du champ magnétique : un tel modèle a été utilisé pour décrire dans l'état ODC le bronze de Mo $\text{K}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, et les sélénures de métaux de transition 2H-TaSe_2 et NbSe_3 [2-3-4-5]. Dans les oxydes Mo_4O_{11} , un tel modèle ne s'impose pas, puisque ρ_H est linéaire avec B. C'est pourquoi, en l'absence de mesures du coefficient de Hall plus précises qui viendraient infirmer cette loi linéaire, nous pensons qu'un modèle à un type de porteurs suffit à décrire nos composés et que la variation thermique du coefficient de Hall traduit directement la variation de la concentration électronique.

Nous en concluons que, sous l'effet de la température, la concentration électronique évolue de $8.8 \cdot 10^{21} \text{ él-cm}^{-3}$ à $1.3 \cdot 10^{20} \text{ él-cm}^{-3}$ dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ entre T'_p et 4.2 K, tandis qu'elle diminue de $9.0 \cdot 10^{21} \text{ él-cm}^{-3}$ à $8.8 \cdot 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$ dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ entre T_p et 4.2 K.

Nous avons envisagé que la transition de Peierls était accompagnée d'un nesting éventuellement imparfait donnant naissance à de petites poches fermées. Le coefficient de Hall ne permet pas de confirmer la nature de cette modification de la surface de Fermi, car il mesure une valeur intégrée sur l'ensemble de la surface : il indique uniquement que la concentration effective des porteurs de type électron décroît dans l'état ODC, que cette décroissance résulte simplement d'une perte de porteurs de type électrons provoquée par l'ouverture d'un gap, qu'elle provienne d'une perte de porteurs compensée partiellement par l'apparition de nouvelles poches d'électrons où qu'elle traduise l'apparition de porteurs de type trou. La variation du coefficient de Hall indique en fait qu'à la transition de Peierls, se produit une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi, qui traduit, dans la terminologie propre à la description de la structure de bandes, "l'ouverture du gap de Peierls".

L'augmentation progressive du coefficient de Hall montre alors que "le gap de Peierls s'ouvre continuellement" quand la température décroît jusqu'à 4.2 K. A plus basse température, le coefficient de Hall n'évolue plus que très faiblement, et on peut considérer que la concentration de porteurs comme l'amplitude du gap sont stabilisées.

Nous attribuons la variation plus importante de la concentration de porteurs observée dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à l'influence de la seconde

transition qui provoque, à basse température, une diminution supplémentaire de la concentration de porteurs par l'ouverture d'un second gap.

La variation thermique continue du coefficient de Hall qui indique une ouverture progressive du gap de Peierls ne permet cependant pas de dire si cette ouverture se fait au profit, dans une terminologie de structure de bandes, de l'amplitude* du gap 2Δ ou au profit de la profondeur* du gap $\Delta g(\epsilon_F)$ (voir schéma ci-dessous). Dans une description dans l'espace réciproque à partir de la surface de Fermi, l'ouverture du gap de Peierls peut se faire au profit de l'amplitude* du gap 2Δ - la zone interdite affecte des équiénégétiques situées de plus en plus loin de la surface de Fermi - ou au profit de l'extension* de la zone interdite sur la surface de Fermi (l'extension de cette zone interdite est en relation directe avec la valeur $\Delta g(\epsilon_F)$).

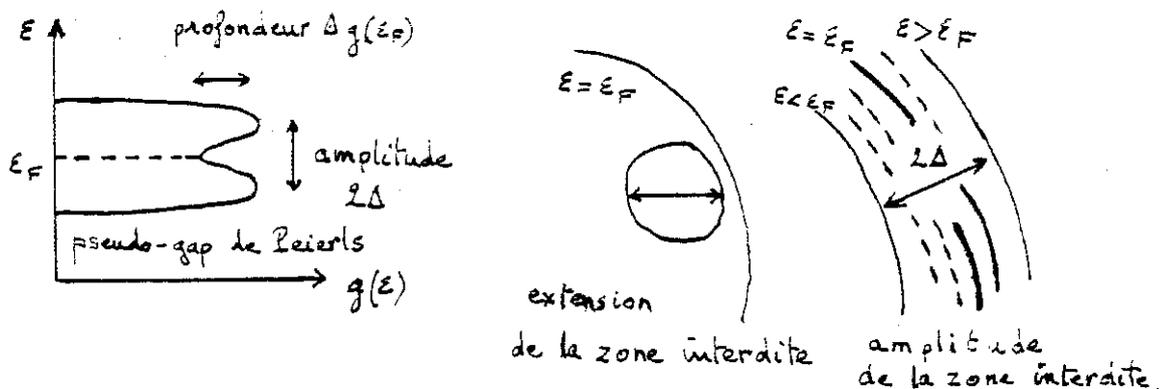


Schéma de bande

Surface de Fermi

Seule une mesure directe de l'amplitude du gap en fonction de la température permettrait de préciser l'évolution effective du gap.

*La terminologie "largeur du gap" a été volontairement évitée car elle prête à confusion. Elle correspond, dans un schéma de bande, à l'amplitude du gap et dans une description tridimensionnelle de la surface de Fermi à l'extension du gap.

Afin de répondre à cette interrogation, J.P. Sorbier et A. Fournel ont réalisé récemment des mesures de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi dans le composé $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Ces mesures ont mis en évidence une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi au passage des deux transitions, à T_p et à T_c . Ces mesures nécessitent la mise en oeuvre d'une technique de fabrication de jonctions tunnel dont l'une des électrodes est le cristal métallique lui-même, et l'autre une couche mince de plomb, isolée du cristal par une couche d'oxyde [6]. La densité d'état au niveau de Fermi est obtenue directement à partir de la caractéristique $I(V)$ de la jonction. Elle est proportionnelle à la résistance différentielle dV/dI et la courbe $dV/dI = f(V)$ autour de $V = 0$ représente le profil de $g(\epsilon)$ autour de ϵ_F . Les mesures réalisées sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ font apparaître un gap partiel de 120 meV à $T \lesssim 100$ K et un second de 40 meV à $T \ll 40$ K [7].

A partir de ces résultats, il est possible de calculer le rapport $2\Delta/k_B T$ de l'amplitude du gap à la température de transition. Nous trouvons pour les deux transitions de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, les valeurs 15.5 à T_c et 12.9 à T_p . La théorie en champ moyen de la transition de Peierls prévoit la valeur 3.5. Mais toutes les valeurs expérimentales mesurées dans des composés inorganiques à ODC tels que NbSe_3 , TaS_3 , $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ se situent dans la plage 8-13. $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ne déroge pas à cette règle empirique.

A partir des valeurs mesurées du coefficient de Hall, nous avons calculé la mobilité de Hall définie par la relation $\mu_H = \sigma R_H$. Malheureusement, nous n'avons pas pu disposer des mesures de résistivité des échantillons sur lesquels nous avons effectué les mesures d'effet

Hall. Nous avons donc utilisé une "conductivité type" pour chaque oxyde et les variations thermiques de μ_H sont présentées Fig. 6-8 à titre indicatif.

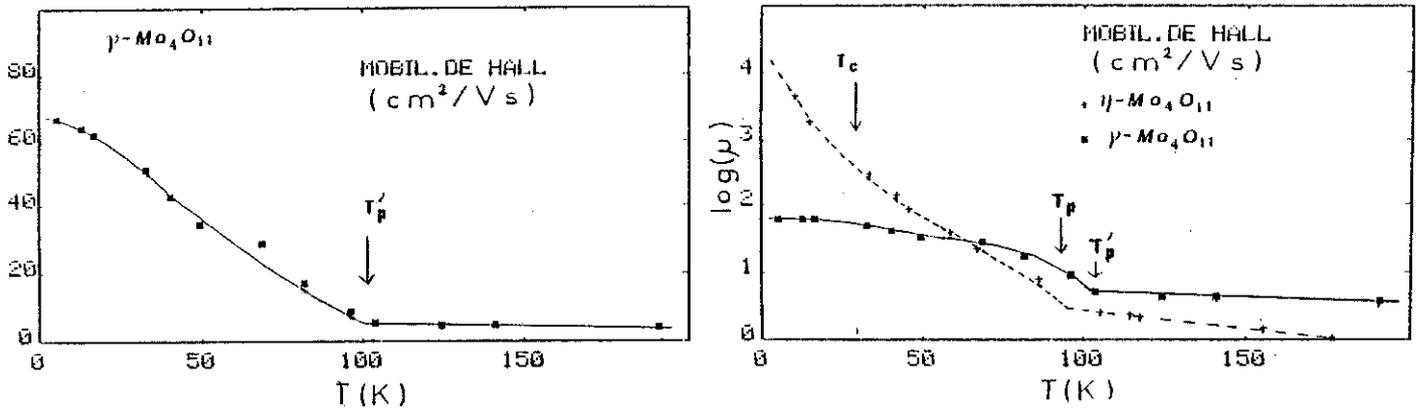


Fig. 6-8 : Variation thermique des mobilités de Hall de η - et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ calculées à partir des coefficients de Hall des Figs. 6-7.

1.2.4. - Les magnétorésistances

1.2.4.1. - Analyse de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Dans ce composé, nous connaissons la magnétorésistance dans différentes configurations. Mais dans la plupart d'entre elles, la magnétorésistance est une fonction linéaire de B : cette loi de variation ne correspond pas à un mécanisme de diffusion classique qui conduit à la classification tabulée chapitre 2 (Tab. 2-2). A partir des analyses des comportements galvanomagnétiques réalisées par E. Fawcett, nous pouvons néanmoins conclure que dans ces configurations, l'orbite décrite par les électrons n'est pas fermée [8]. Cette magnétorésistance liné-

aire est observée en régime intermédiaire et en régime en champ fort. En champ intense, nous observons, dans la seule configuration étudiée dans ces conditions ($I \parallel b - B \parallel a^*$) une tendance à la saturation. Cette tendance à la saturation peut conduire à des conclusions diverses :

- orbites toutes fermées cas n° 1 du tableau 2-2
- orbites fermées en nombre négligeable cas n° 3
- orbites ouvertes dans plus d'une direction cas n° 5.

Le cas n° 4 pourrait éventuellement convenir si la direction d'ouverture unique était la direction \vec{b} . La coïncidence de la direction d'ouverture et de la direction de nesting donne à cette conclusion un intérêt particulier. Mais si le nesting conduit à l'apparition de fuseaux, comme nous l'avons envisagé, il n'est pas certain que la transition de Peierls induise un gap précisément dans cette direction. Les résultats sur $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en champ fort permettront de compléter la description de la surface. A ce stade de la discussion, nous pouvons affirmer qu'il est certain que toutes les orbites du plan (\vec{b}^* , \vec{c}^*) ne sont pas fermées et que l'anisotropie de la surface de Fermi influence directement l'amplitude de la magnétorésistance.

Analysons maintenant les MR dans les configurations où le champ est parallèle à \vec{a}^* . De la variation quadratique de $\Delta\rho/\rho$ en fonction de B observée dans la configuration ($I \parallel \vec{b} + \vec{c} - B \parallel \vec{a}^*$), il est possible de calculer une mobilité effective μ_{eff} à partir du coefficient polynomial du deuxième degré $\Delta\rho/\rho = \mu_{\text{eff}}^2 B^2$.

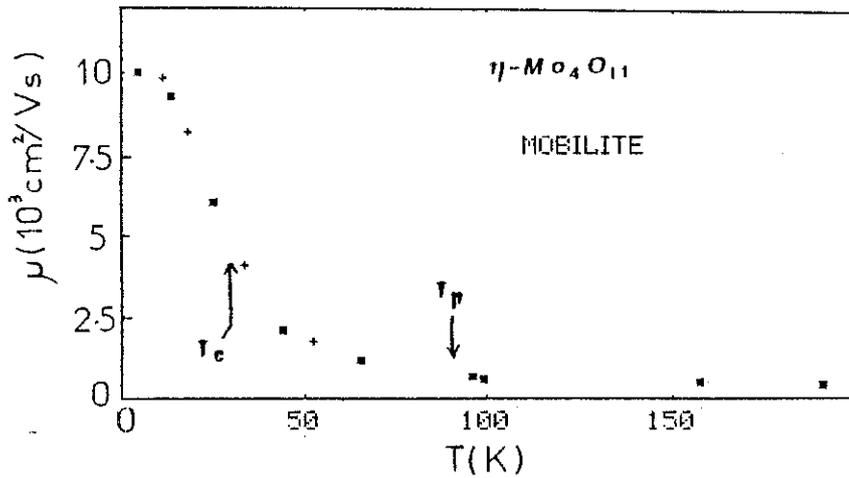


Fig. 6-9 : Variation thermique de la mobilité relative $\mu_{\text{eff}} = (\Delta\rho/\rho B^2)^{1/2}$ obtenue dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, dans la configuration $I \parallel \vec{b} + \vec{c} - B \parallel \vec{a}^*$.

La Figure 6-9 représente l'évolution thermique de la mobilité effective entre 4.2 K et ~ 200 K. Elle traduit quantitativement la décroissance de la magnétorésistance relative observée entre 4.2 K et T_p .

Au-dessus de T_p , la mobilité effective ($\mu_{\text{eff}} \approx 500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à 157 K) décroît faiblement lorsque la température croît. Cette faible variation est imputable à la variation avec la température du temps de vie électronique. Au-dessous de T_p , la croissance de μ_{eff} est forte. Sa variation est maximale vers T_c et μ_{eff} tend vers une valeur limite à 4.2 K, située suivant les échantillons, entre 8 et $10 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La forte valeur de ce maximum qui traduit le "gigantisme" de la magnétorésistance à 4.2 K, montre qu'à cette température, le régime en champ fort est obtenu dès que le champ magnétique est supérieur à 1 T, ce qui est favorable à la manifestation d'effets quantiques à basse température.

La forte variation de μ_{eff} d'un facteur multiplicatif ~ 200 entre T_p et 4.2 K ne peut résulter de la variation normale

du temps de vie électronique ; elle découle vraisemblablement d'une modification des processus de diffusion des électrons à la surface de Fermi suite à l'ouverture des deux gaps associés aux transitions. La disparition de la nappe de nesting et l'apparition de petites poches sont des déformations suffisantes pour expliquer cette modification.

La mobilité effective de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, lorsqu'elle peut être calculée, est anisotrope. Son anisotropie provient évidemment de l'anisotropie de la surface de Fermi, par l'intermédiaire de la masse cyclotron. Mais le temps de relaxation, s'il est anisotrope à la surface de Fermi, est aussi source d'anisotropie. Il est possible de calculer un temps de relaxation effectif $\tau_{\text{eff}} = m_c \mu_{\text{eff}}^{-1}$ correspondant à une configuration de mesure. τ_{eff} est, comme m_c , caractéristique d'une orbite électronique : de même que m_c peut différer de la masse de bande, valeur moyenne de la masse effective sur la totalité de la surface de Fermi, de même τ_{eff} peut différer du temps de relaxation moyen τ , intégré sur toute la surface de Fermi. Et, de même que m_c peut différer de la masse effective caractéristique d'une direction du plan de l'orbite, de même τ_{eff} peut différer du temps de relaxation caractéristique des diffusions affectant les électrons ayant un vecteur d'onde initial dans une direction donnée du plan orbital. Dans ces conditions, il n'est pas étonnant de ne pas trouver une adéquation parfaite entre la variation thermique du produit $n \mu_{\text{eff}}$ et de la conductivité σ_{b+c} . Le produit $n \mu_{\text{eff}}$ décroît entre T_p et 4.2 K de façon monotone : entre T_p , T_c et 4.2 K, il varie dans les proportions $1 : 6 \cdot 10^{-2} : 1.8 \cdot 10^{-2}$. La variation thermique de σ_{b+c} n'est pas connue ; mais, à partir de la variation thermique de ρ_{b+c} , ρ_b et ρ_c , nous pouvons assurer que cette variation n'est pas monotone. σ_{b+c} ne peut

pas, en toute rigueur, se calculer à partir de ρ_{b+c} qui présente un maximum vers ~ 50 K (Fig. 5-3). En effet [011] n'est sans doute pas une direction propre du tenseur de résistivité, car \vec{b} , pour des raisons de symétrie, et \vec{a}^* , sont vraisemblablement les directions propres de $\bar{\sigma}$, cette dernière direction apparaissant comme direction singulière de $\rho(B)$ (section 2) et de la réflectivité optique (chap. 7).

La variation thermique de σ_{b+c} et éventuellement celle de ρ_{b+c} traduisent en fait, avec une grande sensibilité la compétition que se livrent les variations thermiques opposées de la mobilité μ_{eff} et de la concentration de porteurs n . L'opposition des variations thermiques de σ_{b+c} (ou plutôt ρ_{b+c}) et de $n\mu_{eff}$ disparaît lorsque l'on compare les évolutions thermiques de μ_{eff} et de $\mu_H = \frac{\sigma}{n}$ (Figs. 6-8 et 6-9). La forte variation de n gomme les évolutions de la variation thermique de σ_{b+c} (ou de ρ_{b+c}) si bien que les deux mobilités évoluent de façon similaire avec la température.

La magnétorésistance mesurée dans la configuration ($I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$) est quasi linéaire. Les écarts à la linéarité, observés vers 2.5 T et vers 5 T, sont la manifestation d'effets quantiques, comme nous le verrons dans la section 2. Négligeons dans un premier temps ces effets. La variation linéaire, observée également dans les configurations ($I \parallel \vec{b} - B \perp \vec{a}^*$) est une loi qui traduit d'autres effets galvanomagnétiques que les effets de géométrie des orbites.

E. Fawcett envisage plusieurs causes d'origine classique pouvant conduire à une magnétorésistance linéaire [8]. S. Tanaka et M. Naito complètent cette liste en lui adjoignant d'autres causes quantiques étudiées par L.M. Falicov et coll. [4-9]. L'origine de la magnétorésistance peut être classée en deux catégories :

- elle peut être extrinsèque, liée à la géométrie des échantillons (effet de taille), à leur homogénéité (effet de fluctuation locale de la concentration de porteurs) et à leur monocristallinité

- elle peut être intrinsèque, liée à des effets quantiques tels que le régime ultraquantique (voir tableau 2-2) et la rupture magnétique, ou à des effets classiques tels que l'effet de "peau statique" ou les diffusions de phonons à petits angles.

En accord avec S. Tanaka et M. Naito, qui ont analysé ces possibilités pour rendre compte de magnéto-résistances linéaires observées dans des échantillons monocristallins des composés 2D, $2H-NbSe_2$ et $2H-TaSe_2$, également sièges d'instabilités d'ODC, l'effet de rupture magnétique nous apparaît le plus probable pour engendrer une magnéto-résistance linéaire dans nos composés. Les causes extrinsèques ne peuvent valablement être retenues et les conditions du régime ultra quantique ne sont pas remplies. Par contre, l'ouverture de gaps à la surface de Fermi sous l'effet des transitions peut provoquer des phénomènes de rupture magnétique.

Analysons rapidement l'influence de cet effet : le temps de relaxation électronique τ est défini par deux temps, τ_0 le temps de relaxation intrinsèque et τ_m le temps d'interaction caractéristique de la rupture magnétique : $\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + \tau_m^{-1}$.

Comme $1/\tau_m = \omega_c f(P)$ où P est la probabilité de rupture et f une fonction monotone, et compte tenu de l'expression de la magnéto-conductivité

$$\sigma(B) = \frac{ne^2}{m} \tau \frac{1}{1 + (\omega_c \tau)^2}$$

la magnéto-résistance relative

$$\frac{\sigma(0)}{\sigma(B)} = \frac{\tau_0}{\tau} + \frac{\tau}{\tau_0} (\omega_c \tau_0)^2$$

admet une limite en champ faible

$$\frac{\sigma(0)}{\sigma(B)} \rightarrow \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \frac{e B}{m} \tau_0 f(P)$$

et en champ fort

$$\frac{\sigma(0)}{\sigma(B)} \rightarrow \frac{e B}{f(P)}$$

Ainsi, les magnétorésistances associées aux orbites proches du gap de rupture sont-elles linéaires en champ magnétique tant que la probabilité P évolue peu. Le gap au travers duquel se produit la rupture magnétique peut être un gap ouvert par la transition de Peierls. Mais ce peut être n'importe quel autre gap de faible amplitude. En effet, la magnétorésistance linéaire n'est pas une caractéristique exclusive d'un état à onde de densité de charge : les composés quasi-bidimensionnels C_8K et C_6Li , qui ne présentent pas d'instabilité d'ODC, possèdent également une grande magnétorésistance transverse linéaire en B [10]. (L'auteur ne se prononce pas explicitement sur le mécanisme responsable de cet effet).

1.2.4.2. Analyse de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

Sur ce composé, nous possédons des mesures de magnétorésistances dans des configurations plus nombreuses. Contrairement à celle de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, la magnétorésistance de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ se sature, en champs moyens, dans la configuration ($B \parallel \vec{a} - I \parallel \vec{b}$). Dans la configuration ($B \parallel \vec{a} - I \parallel \vec{c}$), par contre, elle est linéaire : il y aurait donc dans cette direction possibilité de rupture magnétique. En l'absence de mesure sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ dans une configuration identique, nous ne pouvons conclure si ce comportement traduit un manque de similitude des surfaces de Fermi des deux variétés cristallines : le fait qu'elle présentent toutes deux une forte anisotropie qui est à l'origine de l'anisotropie des magnétorésistances plaide pour une similitude globale, de même que l'effet de rupture magnétique qui pourrait exister dans la direction \vec{c} dans les deux composés. Par contre, la

différence de comportements des magnétorésistances dans les deux composés dans la configuration ($I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$), pourrait indiquer une différence importante entre les deux surfaces de Fermi qui pourrait être à l'origine de la seconde transition à basse température de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Remarquons également que la possibilité de rupture dans la direction \vec{c} peut être une conséquence de la transition de Peierls, même si cette direction ne coïncide pas avec la direction de l'ODC.

Les divers comportements de la magnétorésistance dans diverses configurations au sein des deux oxydes montre, d'une façon globale, que la surface de Fermi est complexe, avec l'existence possible de gaps dans plusieurs directions. Pour cette raison, nous pensons que les orbites parallèles au plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) sont ouvertes dans plusieurs directions.

L'évolution thermique de la magnétorésistance a été analysée à partir des enregistrements des magnétorésistances longitudinales ($I \parallel B \parallel \vec{a}$) dans le domaine des champs faibles $B \lesssim 1$ T. La mobilité effective μ_{eff} de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ($\Delta\rho/\rho = \mu_{\text{eff}}^2 B^2$), plus faible que celle de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, a une variation thermique similaire à celle-ci : au-dessus de T'_p , elle croît faiblement lorsque la température décroît, tandis qu'au-dessous de T'_p la croissance est importante (Fig. 6-10). μ_{eff} augmente d'un facteur multiplicatif ~ 8.2 entre T'_p et 4.2 K. Ici encore, cette augmentation ne peut s'interpréter que par une modification des processus de diffusion, due aux modifications de la surface de Fermi induites par la transition de Peierls. La variation de la mobilité effective entre la température de Peierls et 4.2 K est plus faible dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ que dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, à l'image de la variation de la concentration de porteurs :

l'existence de la seconde transition de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, dont l'influence s'ajoute à celle de la transition de Peierls, en est la cause.

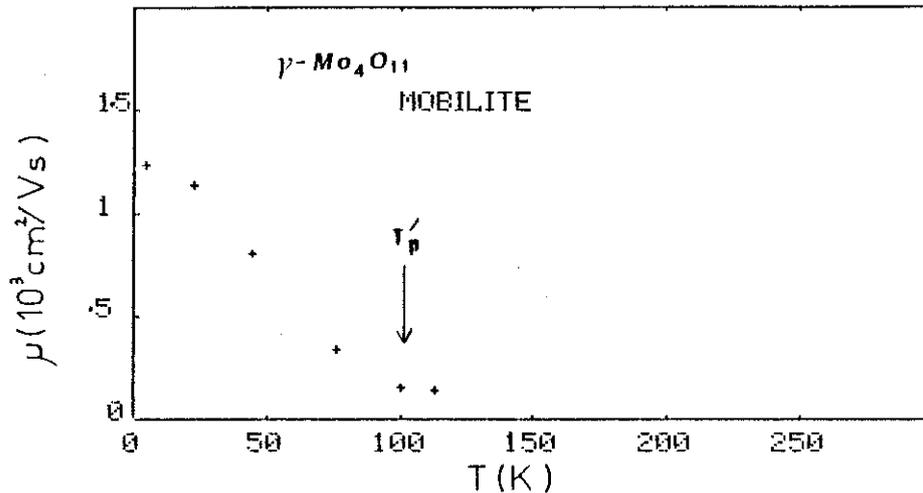


Fig. 6-10 : Variation thermique de la mobilité effective de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ issue de la magnéto-résistance longitudinale $B \parallel I \parallel \vec{a}$.

Comme $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est le siège d'une seule transition, ses propriétés de transport sont moins complexes à analyser. Les différentes résistivités, suivant les trois axes principaux, ont une variation thermique similaire : dans l'état basse température, elles sont toutes trois des fonctions monotones décroissantes de la température. Comme la mobilité effective et la densité de porteurs évoluent également de façon monotone avec la température, nous obtenons une meilleure adéquation entre les variations de $\sigma = 1/\rho$ et de $n \mu_{\text{eff}}$. σ décroît d'un facteur ~ 4.7 entre T'_p et 4.2 K. Comme nous l'avions suggéré, cette décroissance est provoquée, comme dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, par une diminution du nombre de porteurs. Mais cette diminution est tempérée par une augmentation

de la mobilité : tandis que n diminue en T_p et 4.2 K d'un facteur ~ 7.0 , le produit $n \mu_{\text{eff}}$ diminue d'un facteur ~ 8.6 . Ce facteur est sensiblement 1.8 plus grand que celui mesurant l'évolution de la résistivité. Cet écart provient vraisemblablement, comme dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, d'une différence entre le temps de relaxation moyen intervenant dans σ et le temps de relaxation moyen mesuré sur une orbite du plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) . Ces deux temps ont sans doute une évolution thermique différente, en particulier si la surface de Fermi se modifie avec la température, des nappes ouvertes disparaissant au profit de fuseaux fermés.

Le bon accord entre les évolutions thermiques de σ_b et de $n \mu_{\text{eff}}$ peut être apprécié en comparant sur les figures 6-8 et 6-10 les mobilités μ_H et μ_{eff} . Dans ce composé, les deux mobilités ont la même loi d'évolution thermique et apparaissent sensiblement proportionnelles. Le facteur de proportionnalité traduit l'anisotropie du système : il s'identifie au rapport $\tau_{\text{eff}} m_b^* / \tau m_c$.

1.2.5. - Synthèse

Les propriétés galvanomagnétiques en champs faible ou moyen mettent à nouveau en évidence l'anisotropie des composés Mo_4O_{11} . L'évolution thermique du coefficient de Hall ou de la mobilité effective, paramètres qui permettent une analyse quantitative de ces propriétés montrent très nettement l'existence des trois transitions de phase dans les deux composés. La transition à T_c ne se manifeste pas, comme les transitions de Peierls par un changement de variation thermique de R_H ou de μ_{eff} . Elle se traduit par une accentuation de l'évolution induite par la transition de Peierls à T_p .

Au-dessous de la transition de Peierls, et plus particulièrement dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, la température modifie profondément les ca-

ractéristiques des porteurs : diminution de leur concentration, augmentation de leur mobilité. Ces deux variations sont tout à fait favorables à l'obtention à basse température, d'effets quantiques. Des oscillations de Haas van Alphen avaient déjà été mises en évidence dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Nous avons donc recherché dans ce même composé des oscillations Shubnikov-de Haas. La pureté de certains cristaux a rendu possible cette observation que nous analysons dans cette section n° 2.

2. ETUDES EN CHAMP INTENSE [11]

Ces études, réalisées sur $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ uniquement sont le fruit d'une collaboration entre Th. Englert, J.K. Maan et J. Briggs du laboratoire MPI-SNCI et nous-mêmes. Elles ont été motivées, à l'origine, par l'importance de la magnétorésistance observée dans la configuration ($I \parallel \vec{b} - \vec{B} \parallel \vec{a}$), traduisant une très grande mobilité. Nous avons réalisé une étude angulaire de la magnétorésistance transverse en champ fort ($I \parallel \vec{b}$), ainsi que l'étude de l'effet Hall dans la configuration ($I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$). L'effet Hall a également été mesuré à très basse température.

2.1. - RESULTATS

2.1. - Magnétorésistance transverse de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$

(configuration $I \parallel \vec{b}$, $B \parallel \vec{a}$)

La Fig. 6-11 montre la variation de la magnétorésistance induite par un champ variant jusqu'à 19 T. La variation linéaire de $\Delta\rho/\rho$ en fonction de B déjà observée à bas champ, se prolonge jusqu'à ~ 7 T. Mais se superposent à cette variation linéaire des oscillations qui se dévelop-

pent à partir de 2 T et dont l'amplitude va croissant avec le champ. Au-delà de ~ 12 T, la magnétorésistance croît rapidement, de façon monotone, si bien qu'à 19 T l'amplitude de la magnétorésistance atteint la valeur 400.

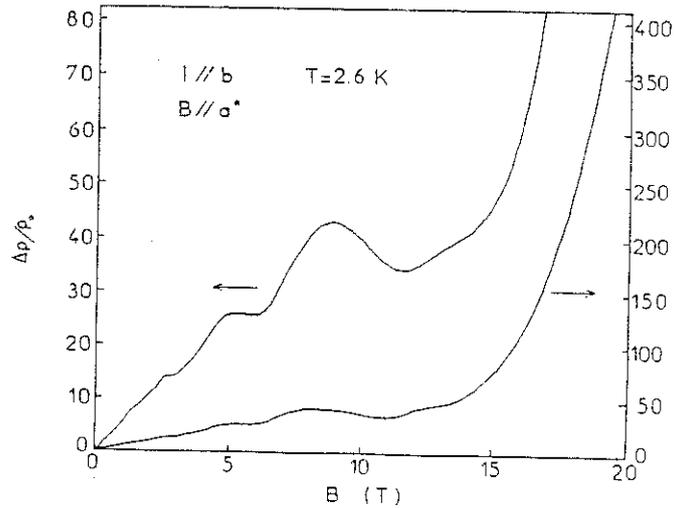


Fig. 6-11 : Variation en fonction du champ magnétique de la magnétorésistance transverse de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Les deux courbes représentent la même variable, portées sur des échelles d'ordonnées différentes. La courbe supérieure est associée à l'échelle de gauche.

La magnétorésistance a été mesurée à 4.2 K et à 2.6 K limite inférieure de la gamme de température disponible : nous avons observé que l'abaissement de la température provoque une augmentation de l'amplitude des oscillations ce qui nous a conduits à attribuer ces oscillations à l'effet Shubnikov-de Haas.

Aux champs supérieurs à 12 T, la magnétorésistance diverge, ce qui peut être interprété comme la manifestation soit d'une transition

magnéto-induite de type métal-semiconducteur, soit du régime ultra-quantique. Cette divergence de la magnétorésistance est observée dans tous les échantillons étudiés, au-dessus de la même valeur critique du champ $B_c \approx 12$ T, tandis que les oscillations n'apparaissent pas dans tous les échantillons. Dans certains échantillons, l'oscillation la plus développée, vers ~ 9 T, est à peine perceptible. Cet affaiblissement des oscillations est attribué aux effets des impuretés.

2.1.2. - Mesure de l'anisotropie de la magnétorésistance

Sur des échantillons qui sont apparus "impurs", nous avons étudié l'évolution de la magnétorésistance transverse pour un courant parallèle à \vec{b} , et une orientation du champ variable dans le plan (\vec{a}^*, \vec{c}) , repérée par l'angle θ par rapport à \vec{a}^* . Comme les amplitudes des oscillations étaient particulièrement faibles, nous n'avons pas pu apprécier leur variation induite par la rotation du champ magnétique. C'est pourquoi nous avons tracé, sur les Figs. 6-12 a et b l'évolution de la magnétorésistance pour deux valeurs arbitraires du champ magnétique, choisies de part et d'autre du champ critique B_c .

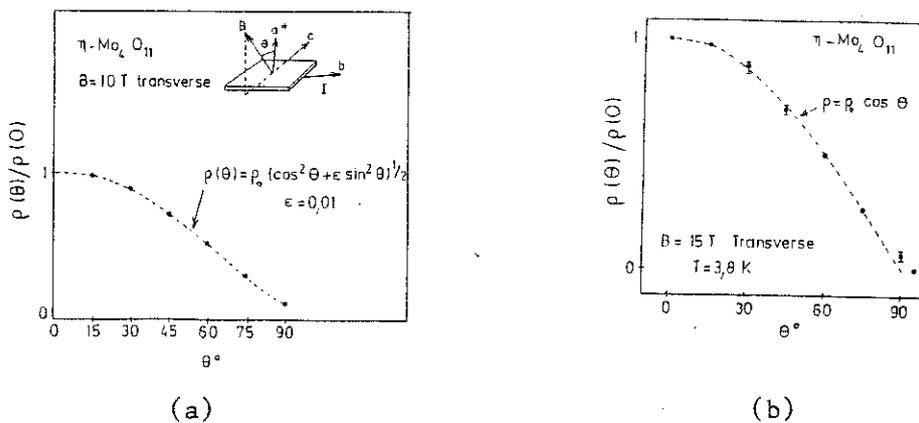


Fig. 6-12 : Variation angulaire de la magnétorésistance transverse de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à 3.8 K. θ repère la direction de B par rapport à \vec{a}^* . (a) pour un champ de 10 T ; (b) pour un champ de 15 T.

Dans les deux cas, la magnétorésistance $\rho_B(\theta)$ décroît de façon monotone lorsque θ croît de 0 à $\frac{\pi}{2}$. Cette variation est cohérente avec l'anisotropie discrète mesurée à faible champ (Fig. 6-1). En champ intense, la magnétorésistance transverse suit une loi d'évolution ellipsoïdale

$$\rho = \rho_0 (\cos^2 \theta + \epsilon \sin^2 \theta)^{1/2}$$

avec une faible excentricité : ϵ est de l'ordre de 10^{-2} . Il en résulte, avec une bonne approximation, une loi de variation simple

$$\rho_B(\theta) \approx \rho_B(0) \cos \theta$$

qui, associée avec la variation quasi-linéaire de la résistivité en fonction du champ magnétique

$$\rho_B = \rho_0 (1 + aB)$$

nous conduit à penser que la magnétorésistance est déterminée uniquement par la composante du champ magnétique suivant \vec{a}^* ; dans ce cas en effet

$$\rho(B, \theta) = \rho_0 (1 + aB_{a^*}) = \rho_0 (1 + a B \cos \theta)$$

la magnétorésistivité satisfait les deux lois expérimentales.

2.1.3. - Mesures d'effet Hall à très basse température

L'étude de l'effet Hall à faible champ et sur le domaine de température 4.2 K - 200 K a été prolongée par une étude en champ fort (0 - 12 T) dans la gamme de température (4.2 K - 70 mK). Comme dans le cas de la magnétorésistance transverse, des oscillations apparaissent pour un champ supérieur à ~ 2.5 T (Fig. 6-14). Les amplitudes de ces oscillations augmentent lorsque la température décroît, pour atteindre une valeur limite au-dessous de 900 mK. La composante oscillante suit

la même variation avec le champ magnétique que celle de la magnétorésistance : il s'agit donc des mêmes oscillations Shubnikov-de Haas.

La composante non oscillante de la résistivité de Hall varie linéairement avec le champ magnétique à faible champ. Au-dessus de ~ 3 T, cette composante s'incurve largement et croît plus rapidement : le coefficient de Hall semble donc évoluer avec le champ à très basse température. Sur l'étendue du domaine où se développent les oscillations quantiques, cette composante "classique" peut néanmoins être considérée en première approximation, comme linéaire en champ. La pente de cette partie linéaire est plus forte que la pente en champ faible. Les amplitudes des oscillations ont été calculées en soustrayant aux données expérimentales la composante classique rectiligne en champ fort.

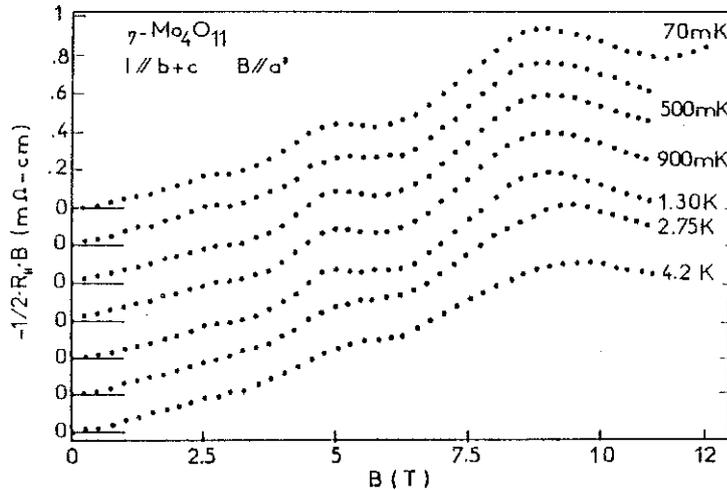


Fig. 6-13 : Variation de la résistivité de Hall de $\eta-Mo_4O_{11}$ en fonction du champ magnétique à différentes températures.

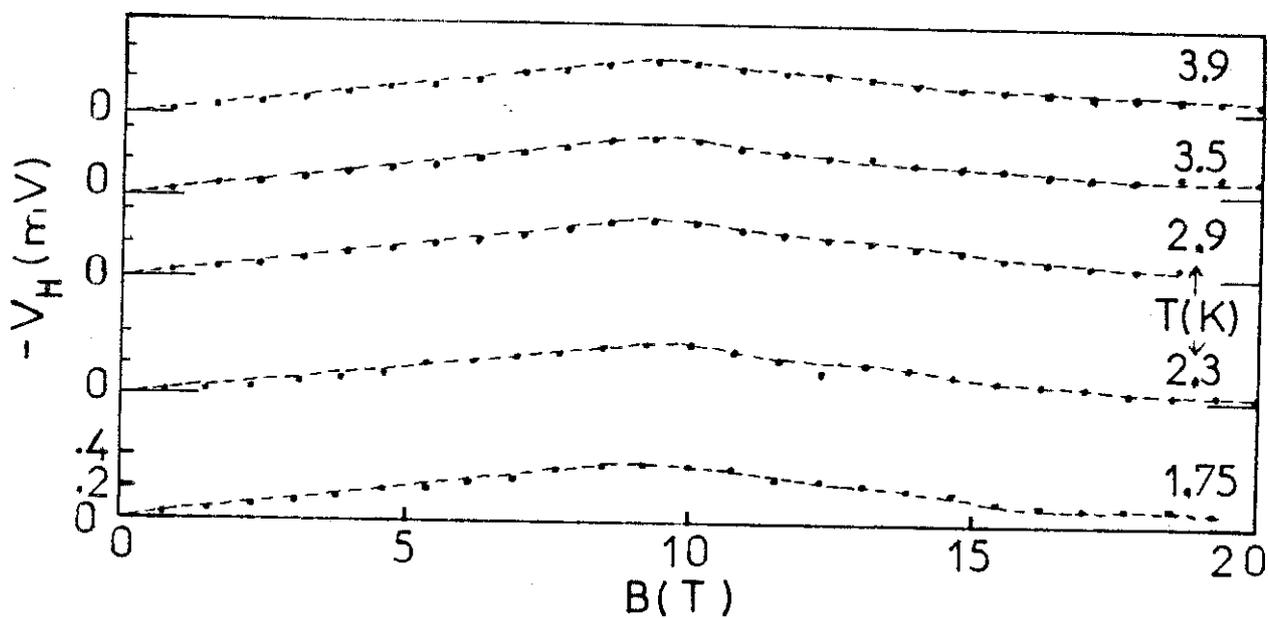


Fig. 6-14 : Evolution de la tension de Hall de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ($I \parallel \vec{b}$, $B \parallel \vec{a}^*$) en fonction du champ magnétique (0 - 21 T) à différentes températures.

2.1.4. - Mesures d'effet Hall en champ intense

Quelques mesures de l'effet Hall, dont les résultats sont portés sur la Fig. 6-13, ont été réalisées peu au-dessous de 4.2 K, sur une gamme de champ de 0 à 19 T, dans des échantillons ne présentant pas d'oscillations quantiques. Sur le domaine 0 - \sim 12 T, la tension de Hall évolue linéairement avec le champ magnétique, sans qu'aucune rupture de pente ne puisse être observée. L'absence de rupture peut avoir deux causes :

- une cause instrumentale : la précision de la mesure est plus faible d'un facteur 3 dans cette expérience que dans la précédente, si bien qu'on peut ajuster l'ensemble des points de mesure par une seule droite ;

- une cause intrinsèque : la rupture apparaît liée, à suffisamment basse température, à l'apparition des oscillations. La température relativement haute ($T > 1.7$ K) mais aussi la présence d'impuretés que traduit l'absence d'oscillations s'opposent à l'apparition de la rupture.

Cette seconde cause nous paraît prédominante.

Au-dessus du même champ critique ($B_c \sim 12$ T), la tension de Hall devient une fonction décroissante du champ. Ainsi le changement de régime ou la transition magnéto-induite provoque-t-ils simultanément une forte augmentation de la résistivité et une diminution du coefficient de Hall, qui demeure négatif.

2.2. - DISCUSSION

2.2.1. - Magnétorésistance transverse (composante classique)

L'évolution de la magnétorésistance en champ intense dans la configuration ($I \parallel \vec{b} - B \parallel \vec{a}^*$) provient d'une contribution classique monotone et d'une contribution oscillante d'origine quantique. A champ

fort, la composante classique semble pouvoir être décomposée en une composante qui se sature et une composante qui, apparaissant au-dessus de 12 T, croît indéfiniment et participe à la divergence de $\rho(B)$.

Un tel comportement de la composante classique peut traduire les effets galvanomagnétiques d'une surface de Fermi complexe, mais aussi ceux d'une surface de Fermi simple soumis à plusieurs régimes galvanomagnétiques.

Faisons abstraction dans un premier temps des oscillations de la magnétorésistance et de sa divergence en champ intense ($B > 12$ T) que nous analyserons au paragraphe 2.2.4. La composante monotone à évolution "douce" semble tendre vers une saturation : cette évolution est difficile à apprécier à cause de la divergence en champ intense. Mais si l'on trace l'enveloppe des extréma de la courbe de la Fig. 6-10, on constate que les maxima sont sensiblement alignés tandis que les minima sont sur une courbe de concavité négative.

La composante classique de la magnétorésistance évolue donc continuellement d'un régime linéaire vers un régime de saturation. Et cette saturation, même si elle n'apparaît qu'en champ intense, rétablit une similitude dans les effets galvanomagnétiques de η - et de γ - Mo_4O_{11} qui n'apparaissaient pas en champ faible ou moyen (la magnétorésistance de γ - Mo_4O_{11} se saturait déjà vers 6 T).

La plage où la composante classique évolue linéairement avec le champ magnétique peut provenir d'un effet de rupture magnétique. Mais comme il est difficile d'envisager la présence de très faibles gaps dans toutes les directions où la magnétorésistance est observée linéaire, nous pensons que cet effet résulte de la géométrie de la surface de Fermi et de sa modification éventuelle sous l'effet du champ.

L'anisotropie globale de la surface de Fermi peut être précisée par l'analyse de la variation de la magnétorésistance en fonction de l'orientation de B par rapport à \vec{a}^* . Cette variation traduit une forme quasi-cylindrique de la surface de Fermi, d'excentricité inférieure à 10^{-2} , dont l'hypothèse avait déjà été retenue par les études du chapitre 5. Nous avons choisi de présenter la variation angulaire de $\rho(B)$ pour $B = 10$ T et $B = 15$ T afin d'obtenir une très bonne précision. Pour ces deux valeurs, le système se trouve dans des régimes galvanomagnétiques différents mais dans lesquels la surface de Fermi est principalement déterminée par les cylindres de Landau liés aux effets quantiques (Fig. 6-15). Bien que l'application d'un champ intense ait pour effet de rendre la surface de Fermi plus anisotrope, la magnétorésistance d'un système isotrope en champ nul ne présente pas d'anisotropie. L'anisotropie de $\rho(B)$ traduit donc bien une anisotropie de la surface de Fermi en champ nul.

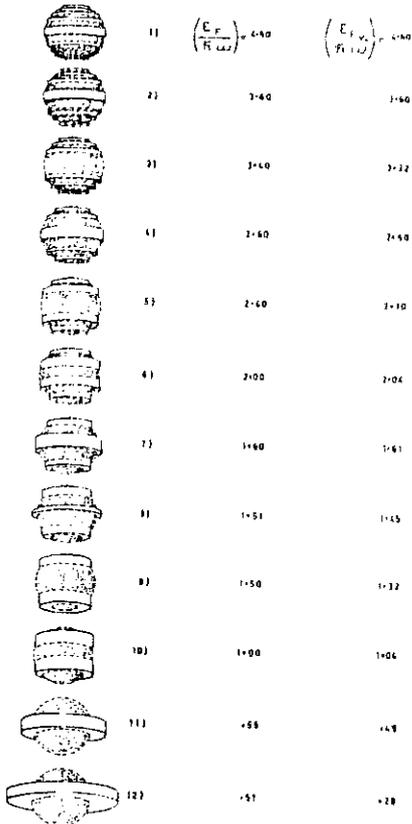


Fig. 6-15 :

Evolution de la surface de Fermi d'un composé isotrope sous l'effet d'un champ magnétique intense. Les zones claires sont occupées par les électrons. Les cylindres représentent les cylindres de Landau [12].

Les différentes propriétés (résistivité, susceptibilité magnétique) et les effets galvanomagnétiques nous indiquent que la surface de Fermi se décompose en plusieurs nappes fortement anisotropes. C'est pourquoi nous proposons la schématisation de la surface de Fermi et de son évolution sous l'effet de la température suivante.

2.2.2. - Modélisation de la surface de Fermi

Cette modélisation est assez schématique pour s'appliquer indifféremment à l'une et l'autre des surfaces de Fermi des oxydes. A haute température, la surface de Fermi, dans le schéma de zone réduite, est formée de nappes quasi-cylindriques ondulées et ouvertes. Une nappe, dont la projection dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) est de faible courbure, est située au voisinage du plan $k \approx \frac{b^*}{4}$ (Fig. 6-16).

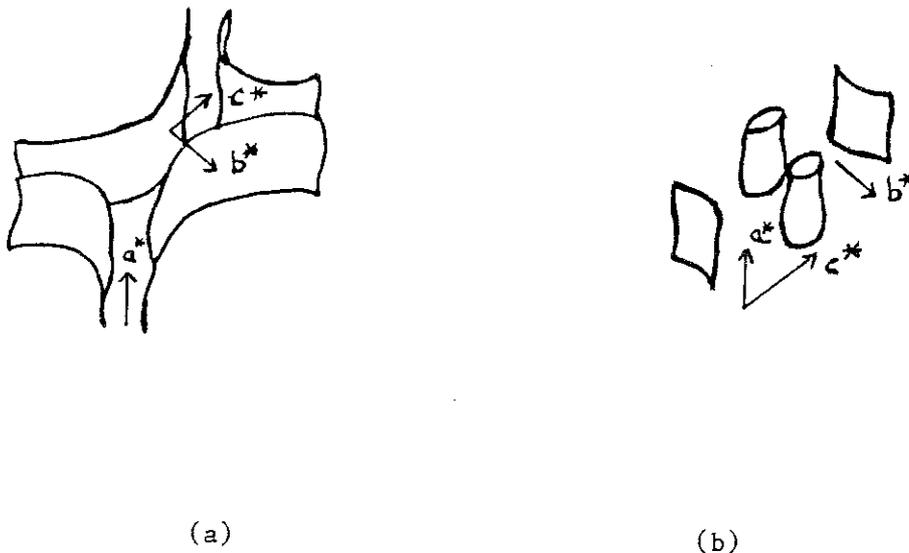


Fig. 6-16 : Modélisation de la surface de Fermi de Mo_4O_{11} (a) à haute température (b) au-dessous de la température de Peierls.

A la transition, le nesting se produit sur cette nappe et donne naissance à un ou plusieurs fuseaux d'axes parallèles à \vec{a}^* et de faible section droite.

Ces fuseaux sont à l'origine du diamagnétisme et des oscillations quantiques. Au-dessous de la transition de Peierls, les différentes nappes ouvertes disparaissent progressivement : les fuseaux demeurent et vraisemblablement certaines plages ouvertes. A basse température, la surface de Fermi est donc constituée de nappes ouvertes et de nappes fermées : les orbitales électroniques sont donc fermées ou ouvertes, produisant plusieurs types de magnétorésistances.

Dans notre modélisation, la masse effective parallèle à \vec{a}^* est quasi infinie : \vec{a}^* , \vec{b} et \vec{c} sont les directions propres du tenseur de masse. De plus, cette masse infinie rend compte de la loi empirique selon laquelle l'amplitude de la magnétorésistance est déterminée par la seule composante B_{a^*} , pour les configurations ($I \parallel \vec{b} - B \perp \vec{b}$).

La présence de nappes de porteurs de types différents ne se manifeste pas clairement au travers de nos résultats de magnétorésistance. Analysons maintenant les résultats d'effet Hall.

2.2.3. - Effet Hall (composante classique)

Au-dessous de 4.2 K, la tension de Hall en champ faible n'évolue plus, dans la limite de la précision expérimentale. Ce résultat, déjà annoncé précédemment, est en bon accord avec la tendance à la saturation visible à partir de ~ 20 K. Le coefficient de Hall à $T < 4.2$ K

$$R_H = 7.1 \pm 0.4 \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$$

correspond à une concentration effective de porteurs de

$$n = (8.8 \pm 0.5) \times 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$$

En champ moyen, dans le domaine où se développent les oscillations quantiques, le coefficient de Hall moyen atteint la valeur de

$$R_H = 10.5 \pm 0.5 \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$$

ce qui correspond à une concentration de porteurs

$$n \approx 6.0 \times 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$$

Cette perte de porteurs peut être apparente, liée à la présence de deux types de porteurs de mobilités différentes et de concentrations indépendantes du champ. Mais elle peut être réelle, liée à une modification de la surface de Fermi -ou, ce qui est équivalent, des gaps de Peierls- induite par le champ magnétique. Cette hypothèse, négligée jusqu'ici, doit être envisagée : en effet les gaps ouverts par les transitions, qui évoluent avec la température, peuvent être sensibles au champ magnétique. L'évolution sous champ magnétique des pseudogaps mesurés dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ serait instructive pour confirmer cette hypothèse. Une déformation de la surface de Fermi dont l'intensité dépendrait de l'orientation du champ magnétique pourrait également être à l'origine de la magnétorésistance linéaire observée dans certaines configurations. L'hypothèse d'une déformation possible de la surface de Fermi par le champ magnétique conduit à envisager la transition en champ fort comme une transition métal-semiconducteur magnéto-induite. Pour étayer cette hypothèse ou l'infirmier, nous avons analysé en détail les oscillations S.d.H. pour savoir si les renseignements topologiques qu'on en retire nécessitent ou non une déformation progressive de la surface de Fermi et si la transition vers $B \sim 12 \text{ T}$ coïncide ou non avec l'apparition éventuelle d'un régime ultra-quantique.

2.2.4. - Les oscillations quantiques

Si les amplitudes des oscillations S.d.H. de la magnéto-résistance et de la résistivité de Hall varient de façon importante suivant les échantillons étudiés, sans doute en fonction de leur pureté, en revanche la composante oscillante présente toujours des extréma, à une température donnée, aux mêmes valeurs du champ magnétique.

Un ensemble de données caractérisent ces oscillations :

- a) l'amplitude des oscillations augmente avec le champ, elle diminue avec la température et devient indépendante de T à très basse température ;
- b) ces oscillations ne sont pas strictement périodiques en $1/B$;
- c) une diminution de la température déplace vers les bas champs les positions des extréma. Cet écart se stabilise à basse température ; il est d'autant plus important que le champ est important.

Ces caractéristiques rappellent les propriétés des oscillations quantiques associées aux premiers niveaux de Landau : en effet

- a) l'amplitude des oscillations S.d.H. évolue, au-dessus de la température de Dingle T_D comme

$$A \propto \frac{B^{-1/2}}{m^{1/2}} T \exp \left(- \frac{2\pi^2 k_B (T + T_D)}{\hbar \omega_c} \right)$$

mais se stabilise au-dessous de T_D .

Cette expression est valable pour les grands nombres quantiques.

- b) les oscillations sont périodiques en $1/B$ sauf pour les petits nombres quantiques pour lesquels le niveau de Fermi est modifié par une dégénérescence incomplète de la population de porteurs. Les termes correctifs entre les positions des maxima effectifs et la position des maxima calculés à partir de la périodicité en $1/B$ est : 1.15 pour $n = 1$, 1.06 pour $n = 2$, 1.04 pour $n = 3 \dots$

c) la position des maxima sont déplacés vers les champs faibles à cause de la température et de la largeur des niveaux. Pour le premier niveau, les corrections sont respectivement

$$\left[1 + 0.53 \left(\frac{kT}{\hbar\omega_c} \right)^{1/2} \right]^{-2/3} \quad \text{pour } T > T_D$$

et

$$\left[1 + \left(\frac{k T_D}{\hbar\omega_c} \right)^{1/2} \right]^{-2/3}$$

Ces coefficients valent respectivement 0.90 et 0.78 pour un champ de 9 T et une température de 2.6 K. La correction apportée n'est pas négligeable ; elle augmente à "haute" température.

La théorie prévoit donc les différents effets observés à l'exception de l'effet thermique qui évolue en sens inverse. Encore faut-il justifier l'à-propos de cette théorie en vérifiant que le système se trouve dans les premiers niveaux quantiques.

C'est pourquoi en corrigeant les valeurs expérimentales par les coefficients calculés par la théorie, nous avons porté le numéro des oscillations en fonction de l'inverse du champ corrigé (Fig. 6-17). On observe alors une évolution linéaire, correspondant à une fréquence d'oscillations en $1/B$ de $f = 9.3 \pm 0.4$ T.

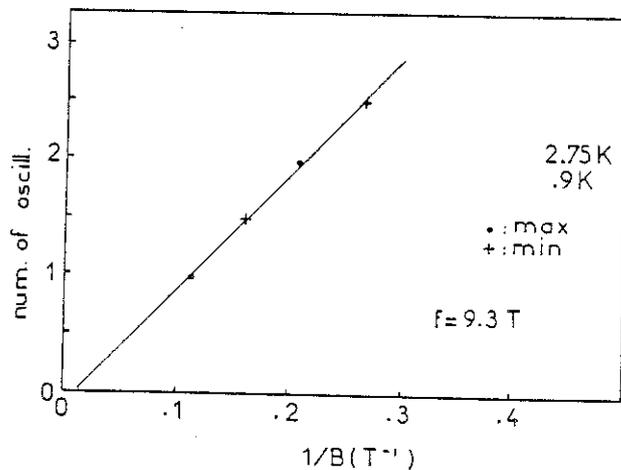


Fig. 6-17 :

Variation du numéro des oscillations en fonction de l'inverse du champ corrigé, issue des enregistrements à 2.75 K et à 0.9 K.

La comparaison de cette valeur avec celles des champs correspondant aux maxima nous a permis de numéroter les oscillations à l'aide du nombre quantique. Ainsi le maximum à ~ 9 T correspond à $n = 1$. Au-delà de cette valeur, seul le niveau de Landau $n = 0$ est peuplé : c'est le régime ultra-quantique.

A partir de la loi de variation de la Fig. 6-15, nous avons calculé la valeur du champ magnétique correspondant au premier minimum $n = \frac{1}{2}$, en tenant compte du facteur $(\frac{3}{2})^{-1/3}$ qui traduit la dégénérescence partielle du niveau de Landau $n = 1$: nous obtenons, par ce calcul

$$B_{1/2, 0}^c = 12.4 \pm 0.3 \text{ T}$$

La Fig. 6-18 montre la variation, en fonction de T/B , des amplitudes des oscillations de la résistivité de Hall correspondant aux deux premières oscillations $n = 1$ et $n = 2$. Les valeurs des champs utilisés sont les valeurs expérimentales corrigées.

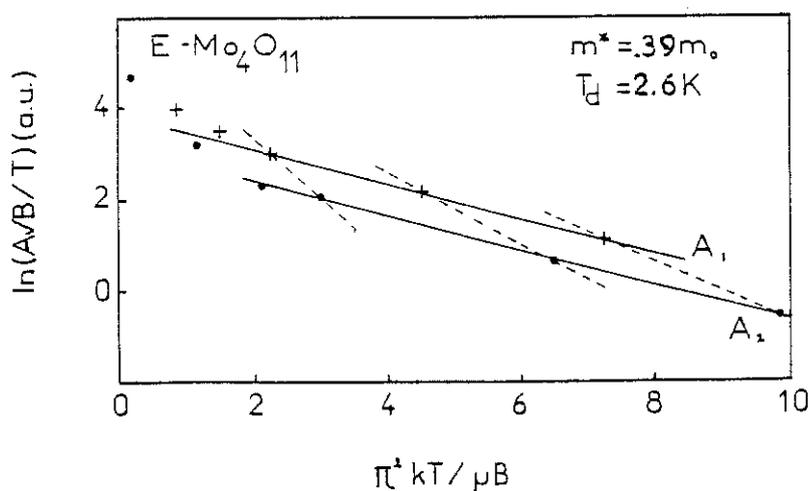


Fig. 6-18 : Evaluation de la masse effective et de la température de Dingle d'après la loi de variation des amplitudes des oscillations

$$A \propto B^{-1/2} T \exp \left(- \frac{\pi^2 k_B (T + T_D)}{\mu_B B} \frac{m_c}{m_0} \right)$$

La variation linéaire en coordonnées semi-logarithmiques nous a permis de déterminer la valeur de la masse cyclotron $m_c = 0.39 \pm 0.05 m_0$ caractéristique de l'orbite fermée et la température de Dingle $T_D \approx 2.6$ K. m_c est déterminée à partir des pentes des droites A_1 et A_2 et T_D à partir des pentes des droites en pointillés qui représentent, à chaque température, la valeur du coefficient $m_c/m_0 (1 + T_D/T)$.

Le déplacement non négligeable de la position du maximum $n = 1$ sous l'effet de la température ne peut être attribué à l'influence des collisions à la surface de Fermi, puisque cet effet provoque un déplacement vers les champs forts lorsque la température décroît. Les déplacements vers les champs faibles des maxima $n = 1$ et $n = 2$ pourraient indiquer une variation de la largeur des niveaux de Landau sous l'effet de la température. La stabilisation de ces déplacements au-dessous de ~ 2.5 K coïncide avec l'apparition de l'incurvation de la composante non oscillante de l'effet Hall. Ces deux effets pourraient résulter de l'influence du champ magnétique sur le système (et donc sur sa surface de Fermi et ses niveaux quantiques), cette influence étant plus importante à basse température. C'est pourquoi nous pensons que si le champ magnétique intense est à l'origine d'effets quantiques semblables à ceux rencontrés dans des systèmes à surface de Fermi rigide, il peut également modifier la surface de Fermi de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et engendrer de ce fait des effets spécifiques.

2.2.5 - Régime ultra-quantique ($B > 9$ T)

La tension de Hall est une fonction du champ magnétique oscillante et croissante jusqu'à la valeur $B_c \approx 12$ T. Au-delà, la tension de Hall décroît, traduisant une forte diminution du coefficient de Hall.

Parallèlement, la magnétorésistance transverse ($I \parallel \vec{b}$, $B \parallel \vec{a}$) décroît jusqu'au voisinage de B_c et diverge au-delà.

Le minimum de la magnétorésistance qui correspond au nombre quantique $n = \frac{1}{2}$ est dédoublé. Les deux minima, à 11.6 T et à 14.1 T, traduisent le dédoublement dû au spin (spin plitting). L'abscisse du minimum en spin nul peut être calculée en moyennant algébriquement les inverses des abscisses des minima observés ; l'erreur introduite par ce mode de calcul est inférieure à l'incertitude expérimentale de mesure : nous obtenons,

$$B_{1/2,0}^{\text{ex}} = 12.7 \pm 0.4 \text{ T}$$

qui coïncide avec la valeur $B_{1/2,0}^{\text{C}}$ calculée précédemment par extrapolation sur la courbe de la Fig. 6-17. Le bon accord entre ces deux valeurs confirme la validité de l'analyse de ces oscillations comme des oscillations S.d.H.

L'écart entre les deux minima permet de calculer le paramètre $\nu = g m_c / g_o m_o$ à partir de la relation

$$\frac{\Delta(1/B) \text{ spin}}{1/B_{1/2,0}} = 2/3 \nu$$

valable pour ν faible, et d'obtenir la valeur du facteur de Landé g caractéristique de la configuration ($I \parallel \vec{b}$, $B \parallel \vec{a}^*$).

Nous obtenons

$$\nu = 0.30$$

et compte tenu de la valeur de la masse $m = 0.39 m_o$

$$g = 1.52 \pm 0.06$$

Un contrôle de la valeur de ν peut être fait en remarquant que le maximum correspondant à B_{0+} n'est pas observé expérimentalement dans un champ inférieur à 20 T.

Comme

$$B_{10}/B_{0+} = v^{1/3} 2^{-2/3}$$

et puisque $B_{0+} > 20$ T, nous obtenons la majoration $v < 0.36$.

Les évolutions possibles de l'amplitude de la magnétorésistance avec le champ magnétique et avec la température en régime ultra-quantique ont été rappelées tableau 2-2 chapitre II. Pour une statistique dégénérée, la théorie prévoit une variation

$$\rho \propto B^3 T^0$$

Or nous obtenons expérimentalement pour la courbe de la Fig. 6-10 un ajustement par la loi en puissance

$$\rho \sim B^{6.8}$$

tandis que à 19 T, ρ évolue avec la température suivant la loi empirique (Fig. 6-19)

$$\rho = \rho_0 \exp(-7.7 \times 10^{-2} T)$$

En seconde analyse, nous avons remarqué que la courbe de la Fig. 6-10 peut être ajustée pour les grandes valeurs de B par la loi :

$$\rho = \rho'_0 \exp\left(-\frac{118}{B}\right)$$

comme le montre la Fig. 6-20.

Il en résulte une loi de variation

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-1.46 \left(\frac{T+78}{B}\right)\right)$$

du même type que celle de l'amplitude des oscillations quantiques.

$$a \propto \exp - \frac{\pi^2 k_B (T+T_D)}{\mu_B B} \frac{m_c}{m_0} = \exp - 5.73 \left(\frac{T+2.6}{B}\right)$$

La différence des paramètres intervenant dans ces deux expressions peut résulter du fait que 19 T n'est pas la position d'un maximum. Mais plus vraisemblablement, elle indique que la variation $\rho(B,T)$ se décompose en une composante oscillante qui suit une loi exponentielle

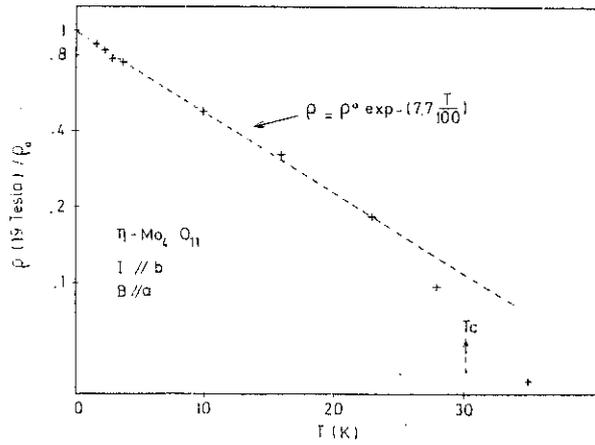


Fig. 6-19 : Variation thermique de la magnétorésistance transverse sous un champ de 19 T.

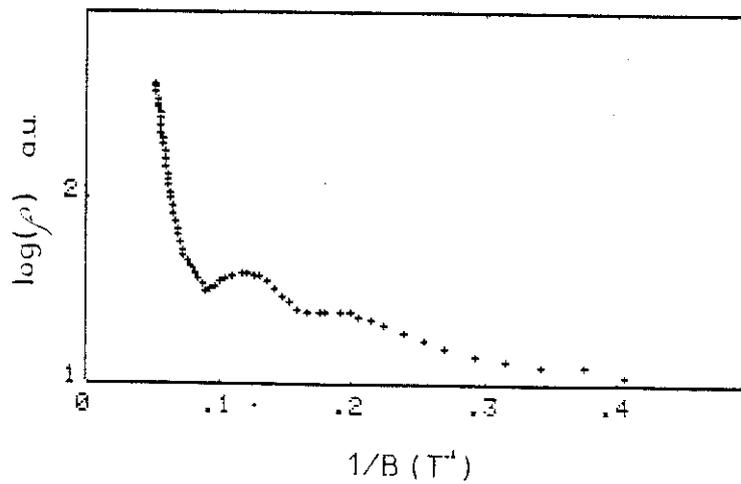


Fig. 6-20 : Variation de la magnétorésistance transverse (Fig. 6-10) en fonction de l'inverse du champ magnétique.

dont les paramètres sont fixés par m_c et par T_D , et une composante monotone qui suit une loi de puissance. Faute d'avoir atteint le champ magnétique B_{0+} , nous n'avons pas recherché un ajustement de la courbe expérimentale par la fonction somme de ces deux composantes. Nous ne pouvons donc affirmer que la divergence en champ intense est bien décrite par les effets galvanomagnétiques classiques et quantiques des surfaces de Fermi rigides. Une déformation magnéto-induite de la surface de Fermi ne peut être exclue.

2.2.6 - Topologie de la surface de Fermi et caractéristiques de porteurs à basse température

Les oscillations de fréquence 9.3 T sont associées à des petites poches de porteurs, dont la section droite dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) a pour aire

$$A_3 = 8.9 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$$

et correspond à un rayon $r_3 = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, soit environ 1.5 % \vec{b}^* .

Les oscillations S.d.H. n'ont pas la même fréquence que les oscillations d.H.v.A. Ces dernières mettent en évidence des poches de sections plus grandes ($A_1 = 16.3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$, $A_2 = 47.8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$). Mais toutes ces oscillations sont d'amplitudes maximales lorsque B est parallèle à \vec{a}^* . Nous n'avons pas pu réaliser d'analyse quantitative de la variation de la fréquence des oscillations en fonction de l'inclinaison de B par rapport à \vec{a}^* , qui nous aurait permis une détermination de l'anisotropie des poches. L'absence d'oscillations quantiques dans les configurations ($I \parallel \vec{b} - B \perp \vec{a}^*$), qui indique que les masses cyclotrons sont très importantes et éventuellement que les fréquences des oscillations comme les aires balayées sont très grandes, constitue néanmoins une

confirmation de l'existence, au-dessous de 4.2 K, de petites poches en forme de fuseaux.

A partir des résultats des propriétés galvanomagnétiques, il est possible de calculer la concentration de porteurs au-dessous de 4.2 K, en champ faible, en champ fort et en régime ultra-quantique de trois manières différentes :

- à partir du coefficient de Hall

. $n_H = 8.8 \cdot 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$ en champ faible

. $n'_H = 6.0 \cdot 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$ en champ fort (régime quantique)

- à partir de la fréquence des oscillations quantiques Shubnikov-de Haas

. dans un modèle 3D d'excentricité égale à 10^{-2}

$$n_{3D} = 8.1 \cdot 10^{16} \times 100 = 8.1 \cdot 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$$

. dans un modèle 2D

$$n_{2D} = 5.8 \cdot 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$$

- à partir des valeurs du champ magnétique correspondant aux extrêma

$n = 1$ et $n = 1/2$, dans un modèle 3D

. à partir de $B_{1,0}$

$$n_Q = 2.4 \cdot 10^{17} \text{ él-cm}^{-3}$$

. à partir de $B_{1/2,0}$

$$n'_Q = 2.6 \cdot 10^{17} \text{ él-cm}^{-3}$$

A l'exception de n_Q et n'_Q , qui apparaissent plus faibles -ce qui est compréhensible puisqu'elles sont calculées dans un modèle 3D isotrope-, les autres valeurs diffèrent peu entre elles. L'ajustement de l'excentricité du modèle 3D à la valeur 1/73 permet d'obtenir trois fois la valeur $n \approx 5.9 \cdot 10^{18} \text{ él-cm}^{-3}$ correspondant au coefficient de Hall en champ fort. L'excentricité de la surface de Fermi 3D ellipsoïdale, qui correspond au rapport des mesures effectives, est sensi-

blement la même que celle calculée à partir de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique à 4.2 K, imputée au diamagnétisme de Landau (Chap. 5 § 3.2.). Une valeur aussi élevée autorise l'assimilation des fuseaux à des cylindres parallèles à \vec{a}^* . Elle se traduit par une anisotropie des masses effectives de ~ 8 , ce qui explique que les oscillations quantiques n'apparaissent pas pour un champ perpendiculaire à \vec{a}^* .

Les deux valeurs n_H et n'_H peuvent traduire une modification magnéto-induite de la surface de Fermi. Mais une autre interprétation est possible. La concentration électronique effective doit être calculée à partir de la valeur du coefficient de Hall dans le régime en champ fort. Au-dessus de ~ 2.5 K, le coefficient de Hall est indépendant de l'amplitude du champ. Par contre, au-dessous de ~ 2.5 K, le régime en champ fort ne s'établit-il pas au-delà de 2 T ? Si tel est le cas, c'est la concentration n'_H et non n_H qui indique la concentration effective de porteurs : il s'ensuit que la concentration effective continue de décroître avec la température atteignant sa valeur limite au-dessous de ~ 2 K, température où se stabilisent les déplacements des maxima de la tension de Hall. La rupture de pente observée sur $\rho_H(B)$ est donc, suivant l'interprétation retenue, un effet du champ magnétique ou un effet de la température. La discussion d'une modification magnéto-induite de la surface de Fermi sera développée § 2.2.7.

A ce stade de l'analyse, il apparaît que la diminution du nombre de porteurs traduit la disparition progressive des grandes nappes de la surface de Fermi et qu'à basse température, les porteurs se retrouvent presque en totalité dans les fuseaux de très faible section droite. Si l'on suppose qu'à 4.2 K la mobilité effective, à l'origine de la

magnétorésistance, provient uniquement de ces fuseaux, on peut estimer le temps de relaxation des porteurs contenus dans ces poches à :
 $\tau \approx 2$ ps. De même, à partir de l'aire A_3 , nous pouvons estimer la vitesse de Fermi des électrons dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) à $v_F \approx 5 \times 10^4$ ms⁻¹. Le libre parcours moyen est alors de $\lambda \approx 10^3$ Å.

Ces valeurs traduisent la bonne qualité de nos échantillons. La présence d'impuretés perturbe moins les propriétés de transport à basse température que les propriétés magnétiques. Le libre parcours moyen est du même ordre de grandeur que celui du cuivre de RRR ≈ 40 à 4.2 K. Ceci est imputable non pas aux impuretés en quantité très faible comme l'ont montré les analyses chimiques, mais à la faible valeur de la vitesse de Fermi, 20 fois plus faible dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ que dans le cuivre.

2.2.7. - Effets quantiques et états ODC ou ODS

Du fait qu'ils correspondent à de petits nombres quantiques, les effets quantiques observés dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont assez complexes à analyser. La complexité provient en partie de la modification de la surface de Fermi par le champ magnétique lorsque seuls les niveaux quantiques $n = 1$ ou $n = 0$ sont peuplés. Toute surface de Fermi devient de plus en plus cylindrique lorsque B augmente. Dans la limite ultra-quantique, elle devient un disque dont le rayon augmente et l'épaisseur décroît (Fig. 6.15). Dans ces conditions, il est délicat de savoir si le champ magnétique modifie la surface de Fermi d'une autre manière que celle prévue par la théorie quantique "traditionnelle".

Nous pensons particulièrement aux modifications magnéto-induites de la surface de Fermi qui ont été proposées ces dernières années pour rendre compte d'un effet Hall quantique anormal observé

et analysé dans le composé unidimensionnel $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Ce sel de Bechgaard est le siège d'une instabilité d'ODS et d'une transition supraconductrice (à pression ambiante). A très basse température, des effets de type Shubnikov-de Haas non périodiques en B^{-1} ont été observés [13]. Mais ce qui fait l'intérêt de ce composé est la mise en évidence, par le groupe d'expérimentateurs d'Orsay, d'un effet Hall quantique présentant des plateaux [14-15]. Ces plateaux, semblables à ceux de la tension de Hall des couches d'inversion des semi-conducteurs (voir chap. 2), traduisent une variation linéaire du nombre de porteurs sous l'effet du champ magnétique. Mais ils peuvent être indistinctement positifs ou négatifs et la succession de ces plateaux est la manifestation d'une cascade de transitions de phases magnéto-induites.

Faisant suite aux travaux des soviétiques qui ont interprété la transition métal-semiconducteur de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, première transition magnéto-induite comme une transition de phase entre un état "SDW" et un état "FISDW" [16], le groupe de théoriciens d'Orsay (Héritier, Montambaux, Lederer), a proposé un modèle permettant d'expliquer la succession des plateaux de Hall positifs ou négatifs [17]. Chaque passage d'un plateau au suivant, constitue une transition. Ce modèle repose sur une déformation de la surface de Fermi ; cette déformation modifie le nombre de porteurs. Pour un champ magnétique donné, la surface de Fermi coïncide avec la surface équi-énergétique correspondant au niveau de Landau le plus proche du niveau de Fermi en champ nul. Une variation du champ magnétique déplace le niveau de Landau et déforme la surface de Fermi avec l'équi-énergétique de Landau. Cette déformation se produit de façon continue entre deux configurations extrêmes

atteintes à des champs correspondant aux extrémités des plateaux. A ces champs, la surface de Fermi se détache de l'équi-énergétique de Landau et se moule à la suivante, produisant un saut de la tension de Hall d'un plateau au suivant. Lors du balayage d'un plateau, la surface de Fermi "gonfle", induisant une augmentation du nombre de porteurs proportionnel au champ magnétique et conséquemment, l'invariance de la tension de Hall.

La déformabilité exceptionnelle de la surface de Fermi à basse température résulte du fait que la surface de Fermi provient d'un nesting imparfait et que le vecteur de nesting et la plage de nesting évoluent sous l'action du champ magnétique. Lorsqu'un palier de Hall est parcouru, le vecteur de nesting change continuellement d'orientation de façon à minimiser en permanence l'énergie libre, et bascule rapidement à la fin d'un palier. Chaque état ODS est donc continuellement déformé par le champ. La modification du vecteur de nesting ne met en jeu qu'une énergie relativement faible, car le réseau cristallin n'est couplé que faiblement aux électrons et n'accompagne pas la déformation de la modulation de la densité de spin. Le basculement rapide du vecteur de nesting provoque une transition de phase.

Ce modèle qui explique la cascade de transitions de phases induites sous champ, observée au travers des propriétés de transport, mais aussi au travers des propriétés calorimétriques (chaleur spécifique) [18] de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ repose sur la déformation magnéto-induite de la surface de Fermi. Ce mécanisme a été également invoqué pour rendre compte d'effets expérimentaux observés dans le composé inorganique unidimensionnel à onde de densité de charge NbSe_3 . Une première

analyse de la topologie de la surface de Fermi a été réalisée par le groupe de Grenoble en 1977-1978 à partir des effets galvanomagnétiques et des effets quantiques associés [19]. Dans ce composé, les oscillations étudiées correspondent à des niveaux quantiques de nombre supérieur à 2 si bien que la modification de la surface de Fermi résultant de l'approche du régime ultra-quantique n'est pas envisagée. Cependant, des études récentes (1985) de magnéto-transport en champ intense ($B < 22.7$ T) ont montré des effets galvanomagnétiques anormaux : certains sont liés à l'amplitude du courant électrique et sont associés au transport par onde de densité de charge et attribués à une modification de la structure en domaines, c'est-à-dire au déplacement des solitons [20-21]. D'autres, tels que la diminution de l'amplitude des oscillations Shubnikov-de Haas ou la disparition de dédoublement de spin traduisent une modification de la surface de Fermi [20-22]. Cette modification se produit sous l'action du champ magnétique et d'un courant électrique important ; mais elle demeure lorsque le courant est annulé. Elle serait associée à un transfert d'électrons de conduction au profit de l'onde de densité de charge.

Les différents effets observés dans les composés unidimensionnels $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et NbSe_3 et interprétés comme conséquence d'une déformation de la surface de Fermi n'ont pas été mis en évidence dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Par contre, d'autres effets particuliers, tels que le déplacement, sous l'effet de la température, des maxima des oscillations S.d.H. correspondant aux premiers nombres quantiques, la variation du coefficient de Hall sous l'effet du champ à très basse température, mais aussi à 4.2 K l'existence de magnéto-résistance linéaire sur un grand domaine de champ magnétique, pourraient indiquer une déformation de la surface de Fermi sous l'effet du champ magnétique.

2.2.8. Conclusion

L'influence de la température sur la concentration de porteurs et sur leur mobilité permet d'obtenir à basse température, dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, des conditions favorables à l'observation d'oscillations quantiques correspondant aux premiers niveaux quantiques et du régime ultra-quantique. L'absence d'oscillations quantiques dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ résulte, sans doute, d'une trop faible mobilité des porteurs, environ 10 fois plus faible dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ que dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. De plus, si l'on suppose comme dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ que la quasi-totalité des porteurs se retrouvent à 4.2 K dans des fuseaux de faible section droite, la concentration de porteurs dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ étant plus importante, la fréquence des oscillations serait plus grande. Il en résulterait une difficulté accrue pour observer ces oscillations.

Les effets quantiques observés dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont similaires à ceux observés dans les semiconducteurs très dopés et si l'on envisage uniquement la concentration de porteurs, $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ réalise de façon continue la jonction entre les concentrations $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ caractéristiques des métaux et les concentrations $10^{18}\text{-}10^{19} \text{ cm}^{-3}$ caractéristiques des semiconducteurs très dopés (GaSb : n ($2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) ; Ge : p ($1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) [23-24]) ; le paramètre permettant d'ajuster la concentration est la température.

Le caractère quasi-bidimensionnel de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ n'apparaît pas au niveau des propriétés galvanomagnétiques quantiques : nous n'observons pas de paliers sur les courbes de résistivités de Hall, effet caractéristique de l'effet Hall quantique dans les couches d'inversion. Deux causes peuvent expliquer ce résultat :

- la présence d'impuretés qui limite la valeur $\omega_c \tau$, nous avons vu (chap. 2) que dans une situation défavorable, les effets quantiques bidimensionnels apparaissent similaires à ceux tridimensionnels
- le confinement des électrons dans les couches d'octaèdres n'est pas suffisamment important pour que l'espace des électrons soit véritablement bidimensionnel. Nous pensons que cette seconde cause est prédominante.

Cependant, comme $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est un composé anisotrope et qu'il est le siège à basse température, d'une onde de densité de charge, nous ne pouvons exclure que des effets quantiques identiques à ceux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ puissent être observés. Les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons analysé l'effet Hall n'étaient pas les plus favorables, puisque le courant n'était appliqué ni dans la direction de plus faible résistivité ($\parallel \vec{b}$) ni dans la direction de nesting ($\parallel \vec{b}$). Il existe cependant une différence importante entre l'effet Hall quantique dans les couches d'inversion et l'effet Hall quantique dans les systèmes à onde de densité de spin (ou de charge) : la variation de la concentration électronique est rendue possible, dans le premier cas, grâce aux états localisés aux bords des niveaux de Landau et, dans le second cas, grâce au réservoir que constitue l'onde de densité de spin ou de charge.

REFERENCES

- [1] K. Hiruma, G. Kido and N. Miura, J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 3278-84.
- [2] E. Bervas, Thèse de Docteur-Ingénieur, U.S.M.G. (1984).
- [3] J.A. Wilson, Phys. Rev. B15 (1977) 5748.
- [4] M. Naito and S. Tanaka, Solid State Sciences 24 (1981) 320-3, Ed. S. Chikazumi and N. Miura, Springer Verlag and J. Phys. Soc. Japan 51 (1982) 228-36.
- [5] N.P. Ong, Phys. Rev. B18 (1978) 5272-9.
- [6] A. Fournel, C. More, G. Roger, J.P. Sorbier and C. Blanc, J. de Physique 44 (1983) C3/879-84.
- [7] J.P. Sorbier, A. Fournel, Communication privée.
- [8] E. Fawcett, Adv. Phys. 13 (1964) 139-92.
- [9] L.M. Falicov and P.R. Sievert, Phys. Rev. 138 (1965) A88-98.
- [10] S. Tanuma, Lecture Notes Phys. 177 (1983) 177, Springer Verlag.
- [11] C. Schlenker, J. Dumas, C. Escribe-Filippini, H. Guyot, J. Marcus and G. Fourcaudot, Phil. Mag. B52 (1985) 643-67.
- [12] S. Askenazy, New Dev. in S.C., Ed. P.R. Wallace, Noordhoff Int. Pub. Leiden (1975).
- [13] K. Kajimura, H. Tokumoto, M. Tokumoto, K. Murata, T. Ukachi, H. Anzai, T. Ishiguro and G. Saito, J. de Physique 44 (1983) C3/1059-62.
- [14] M. Ribault, D. Jérôme, J. Tuchendler, G. Weyl and K. Bechgaard, J. de Physique Lett. 44 (1983) L953-61.
- [15] M. Ribault, J. Cooper, D. Jérôme, D. Mailly, A. Moradpour and K. Bechgaard, J. de Physique Lett. 45 (1985). L935-41.
- [16] L.P. Gor'kov and A.G. Lebed', J. de Physique Lett. 45 (1984) L433.
- [17] M. Héritier, G. Montambaux et P. Lederer, J. de Physique Lett. 45 (1984) L943 et 46 (1985) L831.
- [18] F. Pesty, P. Garoche and K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2495-8.
- [19] P. Monceau, Solid State Comm. 24 (1977) 331-4.
- [20] M.P. Everson, G. Eiserman, A. Johnson and R.V. Coleman, Phys. Rev. B32 (1985) 541-4.
- [21] P. Monceau, J. Richard and O. Laborde, Int. Conf. on Synthetic Metals-86, à paraître dans Synth. Metals
- [22] R.V. Coleman, G. Eiserman, M.P. Everson, A. Johnson and L.M. Falicov, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 863-6.
- [23] D.V. Mashovets, R.V. Parfenev et V.S. Vershina, Sov. Phys. Sol. Stat. 10 (1969) 2700.
- [24] W. Bernard, H. Roth et W.D. Staub, Phys. Rev. A135 (1964) 1386.

CHAPITRE VII

REFLECTIVITE OPTIQUE EN LUMIERE INFRAROUGE

REFLECTIVITE OPTIQUE EN LUMIERE INFRAROUGE

1. - INTRODUCTION.

La signature infrarouge d'un composé constitue à la fois une caractérisation spécifique de ce composé et un moyen d'analyse des modifications internes occasionnées par des transitions structurales. La spectrométrie infrarouge est souvent pratiquée sur des composés gazeux, en solution, ou noyés dans des matrices inertes ; elle fournit des spectres caractéristiques des excitations vibrationnelles des molécules ou des ions. L'analyse des composés semi-conducteurs ou isolants à l'état solide apporte des informations sur les énergies des phonons optiques à $q = 0$; il existe en fait, pour un même composé, une correspondance directe entre le spectre des énergies des phonons optiques de l'état cristallin et le spectre des excitations moléculaires ou ioniques, les deux étant directement reliés aux vibrations des liaisons interatomiques. Cette correspondance nous servira à l'analyse des résultats.

La spectrométrie infrarouge utilisée sur des composés monocristallins est une technique puissante d'analyse de l'anisotropie des composés ; nous l'avons donc appliquée à nos monocristaux à caractère quasi-bidimensionnel. L'analyse infrarouge est aussi un moyen d'étude des transitions d'ondes de densités de charge, si elle permet de mettre en évidence l'augmentation du nombre des phonons optiques induite par les transitions. Cette augmentation provient de trois phénomènes distincts :

- le changement de la première zone de Brillouin qui provoque le repliement des courbes de dispersion, ramenant au centre de zone, des phonons de vecteur d'onde $q \neq 0$;

- une modification éventuelle de la structure, telle que des pivotelements de groupements ou d'amas ;

- les excitations de l'onde de densité de charge, correspondant aux phasons ou aux amplitudons.

Les deux premiers phénomènes peuvent provoquer des modifications des spectres dans la gamme de fréquences correspondant aux excitations vibrationnelles, qui, dans le cas des liaisons molybdène-oxygène, se situent en infrarouge moyen 200-1200 cm^{-1} . Le dernier phénomène correspond à des énergies plus faibles, dans l'infrarouge lointain 5-100 cm^{-1} .

L'analyse en lumière infrarouge ne permet pas l'étude complète des excitations de basse énergie. Elle est généralement complétée par une analyse par spectrométrie Raman. C'est par ces deux techniques que Travaglini, Wachter et Mörke ont mis en évidence les modes amplitudons et phasons de l'onde de densité de charge dans $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [1-2], qui se manifestent dans l'état semiconducteur, par des modifications des spectres IR et Raman à $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ (8 meV) et $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ (40 meV) respectivement*. De même, des structures nouvelles apparaissent, en dessous de la température de Peierls dans les spectres infrarouge des quasi-unidimensionnels TTF-TCNQ (à $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ [3]), NbSe_3 (vers 190 cm^{-1} [4]) et dans le quasi-bidimensionnel 1T-TaS₂ (entre 50 et 100 cm^{-1} et vers 121 cm^{-1} [5]). Ces structures sont caractéristiques de l'état modulé par l'onde de densité de charge.

2. - RAPPELS THEORIQUES.

La réflectivité d'un milieu soumis à l'éclairement d'une onde électromagnétique de pulsation ω est reliée à la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ par la relation :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1} \right|^2$$

La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est dans un milieu anisotrope un tenseur d'ordre deux, diagonalisable sur les directions propres du cristal. Elle est la somme de susceptibilités de nature électronique, ionique, ou de plasma, etc...

*D'autres auteurs observent dans $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ un phason à 3 cm^{-1} [16].

qui sont les différentes fonctions de réponse au rayonnement électromagnétique des constituants du cristal : électrons de bandes pleines (états localisés ; excitation inter-bandes), ions ou noyaux habillés, électrons de conduction (états délocalisés - excitation du gaz électronique), etc... :

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \chi_{\text{elec.}} + \chi_{\text{ion.}} + \chi_{\text{plasma}} + \dots$$

Dans les métaux, χ_{plasma} joue un rôle prépondérant :

$$\chi_{\text{plasma}} = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)}$$

où $\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m^*} \right)^{1/2}$ est la fréquence de plasma, n , e , m^* , respectivement la densité, la charge et la masse des porteurs électriques mis en mouvement par l'onde, et γ_p un coefficient d'amortissement.

Pour des fréquences inférieures à ω_p située généralement, pour les métaux, dans le visible ou l'ultra-violet, χ est inférieure à 1 et l'onde est réfléchie par le métal. L'onde est amortie dans le solide sur la distance $\delta = \left(\frac{\gamma_p c^2}{\omega \omega_p} \right)^{1/2}$, l'épaisseur de peau ; le métal est transparent aux seules ondes de fréquences supérieures à ω_p .

En l'absence d'électrons de conduction, les excitations relaxationnelles basse fréquence et les excitations vibrationnelles d'un solide peuvent être mises en évidence grâce aux interactions résonantes des ondes électromagnétiques de la gamme de l'infrarouge. Les phénomènes vibrationnels se découplent en modes longitudinaux (LO) associés aux zéros de la fonction diélectrique ($\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_{\text{ion.}}$) et en modes transverses (TO) associés aux pôles de cette fonction.

La fonction de réponse d'un oscillateur amorti au voisinage de sa pulsation de résonance ω_0 a l'expression bien connue :

$$\chi(\omega) = \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad \text{où } \gamma \text{ est le coefficient d'amortissement.}$$

Il est possible, comme l'a montré Kurosawa [6], d'associer à un semi-conducteur assimilé à un ensemble d'oscillateurs, une fonction diélectrique de la forme factorisée :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \prod_j \chi_j$$

plutôt qu'une forme additive qui correspondrait à la sommation de toutes les contributions de chaque oscillateur. Cette forme factorisée, dérivée de la forme additive, se prête mieux à un traitement mathématique par ordinateur. ϵ_{∞} est la valeur de la fonction diélectrique à haute fréquence.

Dans cette formulation, les forces d'oscillateurs qui traduisent l'intensité de la résonance des différents modes prennent les expressions :

$$\text{. pour un mode } j \text{ TO : } f_j = \epsilon_{\infty} \frac{\omega_{j \text{ LO}} - \omega_{j \text{ TO}}}{\omega_{j \text{ TO}}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\omega_{k \text{ LO}}^2 - \omega_{j \text{ TO}}^2}{\omega_{k \text{ TO}}^2 - \omega_{j \text{ TO}}^2}$$

$$\text{. pour un mode } j \text{ LO : } f_j = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} \frac{\omega_{j \text{ TO}}^2 - \omega_{j \text{ LO}}^2}{\omega_{j \text{ LO}}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\omega_{k \text{ TO}}^2 - \omega_{j \text{ LO}}^2}{\omega_{k \text{ LO}}^2 - \omega_{j \text{ LO}}^2}$$

valeurs des dérivées premières par rapport à ω^2 de $\epsilon(\omega)$ calculées aux zéros et aux pôles de ϵ pour des amortissements nuls.

Ces expressions montrent que l'écart entre les modes longitudinal et transverse d'un oscillateur j est directement relié à ses forces d'oscillateur. Cet écart est responsable de la largeur de la structure résonante observée sur les spectres.

L'exploitation des spectres de réflectivité a été effectuée en collaboration avec S. Jandl et son équipe ; elle n'est pas basée sur le processus d'inversion de Kramers-Kronig, mais sur l'ajustement des quatre paramètres caractéristiques de chaque oscillateur, de manière à faire coïncider au mieux la valeur théorique de $R(\omega)$ calculée à partir de $\epsilon(\omega)$ avec le spectre expérimental.

3. - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La plupart des mesures de réflectivité infrarouge en lumière polarisée obtenues sur Mo_4O_{11} ont été effectuées par E. Al Khoury et J. Marcus. Notre intervention s'est limitée à des mesures préliminaires pour étudier la faisabilité de la mesure, à la préparation de certains échantillons, à l'exploitation informatique des spectres enregistrés - programmation, visualisation, dessin - et à la discussion des résultats qui ont été présentés à Zagreb [7] en 1985.

3.1. - NATURE DES MESURES ET PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Les résultats sont l'aboutissement de deux études : une étude angulaire à 300 K et une étude en température dans un état de polarisation donné. Les échantillons analysés sont des lames épaisses (0,5 à 2 mm) découpées dans des monocristaux. La face utilisée est une face naturelle du cristal, à l'exception de la face (001) des cristaux de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. Les cristaux présentent en effet une surface d'un poli optique suffisant pour des mesures en infrarouge.

A cause de la morphologie des cristaux de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (fines plaquettes parallèles à (100)), la face (001) de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ n'a pu être obtenue que par empilement de multiples monocristaux orientés et collés les uns sur les autres. Cette face a été abrasée et polie à l'aide d'une poudre diamantée de 2 microns d'épaisseur de grains. Les autres faces analysées ont été la face (011) de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et les faces (100) des deux composés.

Avant chaque expérience, les cristaux sont nettoyés dans l'acétone.

3.2. - ETUDE ANGULAIRE.

Pour analyser l'anisotropie des composés déjà observée au travers des propriétés de transport, nous avons fait varier la polarisation P de la lumière par rapport aux axes cristallins.

Dans les deux composés η -et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, le spectre de réflectivité infrarouge, pour une polarisation parallèle à l'axe \vec{b} , est trouvé entre 4000

et 300 cm^{-1} identique à celui d'un bon métal - aluminium ou cuivre - en film mince, correspondant à une réflectivité $R \simeq 100\%$. Cette direction nous a servi de référence et de calibration : les résultats expérimentaux sont donnés en valeur relative par rapport à la réflectivité obtenue dans cette direction.

La rotation de la polarisation dans le plan (100) des deux composés montre que la réflectivité reste de type métallique dans toutes les directions de ce plan et sur l'ensemble de la gamme de fréquences $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Le coefficient de réflectivité varie avec l'orientation de \vec{P} comme le montre la figure 7.1. Dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, il est minimum pour une polarisation parallèle à [001].

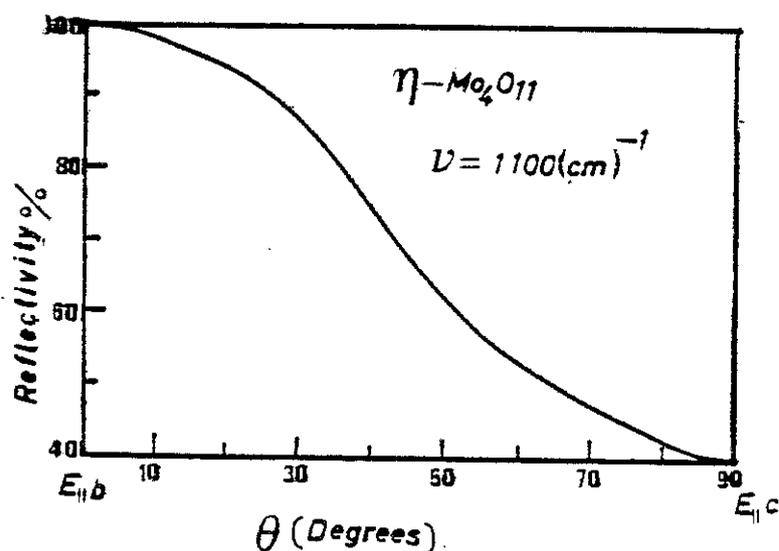


Figure 7.1

Variation de la réflectivité relative $R(\theta)/R(0)$ de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à $\nu = 1100\text{ cm}^{-1}$ en fonction de l'orientation de la polarisation dans le plan (100).

Les résultats de l'étude angulaire dans un plan perpendiculaire aux feuillets cristallins - (001) pour $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et (011) pour $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ - sont représentés fig. 7.2. θ repère la direction de la polarisation avec la direction métallique du plan, à savoir, respectivement [010] et $[01\bar{1}]$. Lorsque θ augmente, la réflectivité moyenne diminue et un ensemble de structures semblables à celles

d'un isolant et caractéristiques des matériaux apparaît ; ces structures n'ont été observées que dans la gamme $1100-300 \text{ cm}^{-1}$. Elles sont maximales pour une polarisation \vec{P} parallèle à \vec{a}^* .

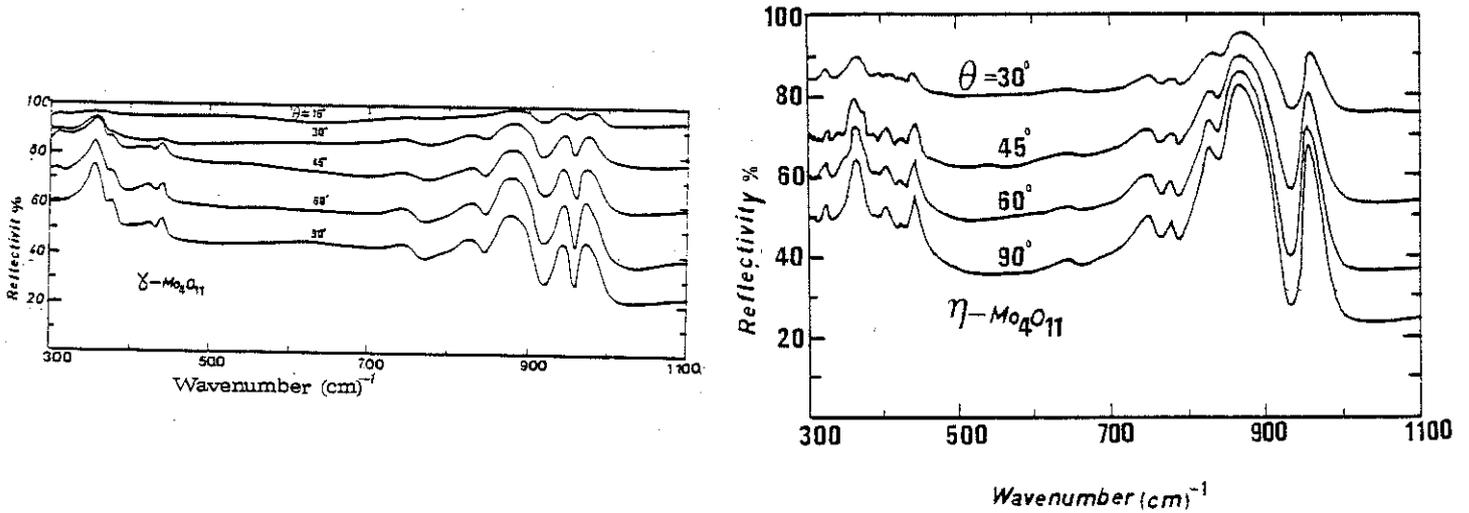


Figure 7.2

Spectres de réflectivité relative ($R(\theta)/R(0)$) de η -et γ - Mo_4O_{11} obtenus pour diverses orientations (θ) de la polarisation \vec{P} . \vec{P} décrit le plan (001) de η - Mo_4O_{11} et le plan (011) de γ - Mo_4O_{11} , à partir de la direction métallique du plan (\vec{b} ou $\vec{b}-\vec{c}$) correspondant à $\theta=0$.

3.3. - ETUDE THERMIQUE.

La figure 7.3 montre l'évolution des spectres, pour $\vec{P} // \vec{a}^*$, lorsque l'échantillon est refroidi. Outre une diminution de la réflectivité, on observe de légères modifications des structures qu'on pourrait mesurer après un paramétrage précis des spectres.

3.4. - REFLECTIVITE OPTIQUE DANS LE DOMAINE VISIBLE.

Dans le domaine visible, nous avons observé que les réflectivités optiques des faces (100) et (011) de η -et γ - Mo_4O_{11} sont anisotropes.

La face (100) apparaît violette par réflexion en lumière naturelle; En lumière polarisée, la couleur de cette face varie continuellement du bleu au

rouge, selon que la polarisation tourne de $[001]$ à $[010]$. Ceci indique que, dans le rouge comme dans l'infrarouge, la réflectivité optique est plus importante selon $[010]$.

La face (011) de $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ est dorée en lumière naturelle. Lorsque la polarisation de la lumière incidente varie de $[100]$ à $[01\bar{1}]$, cette face apparaît jaune ou bleue. La teinte bleue n'est obtenue que pour une polarisation proche de $[01\bar{1}]$.

La compréhension du dichroïsme observé sur ces cristaux, semblable à celui que présentent certains bronzes violets de molybdène, nécessiterait, à l'évidence, une étude optique approfondie. Ces simples observations confirment néanmoins l'importante anisotropie des cristaux de Mo_4O_{11} .

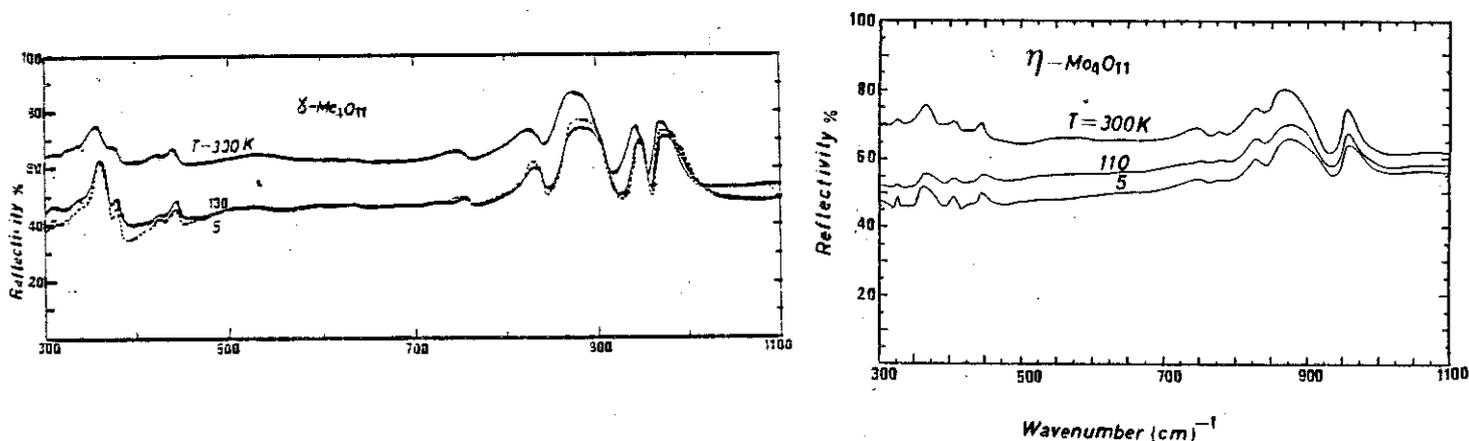


Figure 7.3

Evolution thermique des spectres infrarouge de η -et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ pour une polarisation \vec{P} parallèle à \vec{a}^* .

4. - DISCUSSION

4.1. - ANISOTROPIE DE LA REFLECTIVITE

La réflectivité infrarouge est une propriété qui montre clairement l'anisotropie des composés quasi-bidimensionnels η -et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$. La réflectivité

est de type métallique lorsque la polarisation est parallèle au plan (100), plan des feuillets, alors qu'elle est de type semi-conducteur dans la direction parallèle \vec{a}^* .

Dans le premier cas, ces mesures confirment l'analyse faite plus haut, à savoir que ces oxydes sont de bons métaux dans le plan (100). La réflectivité de forte valeur montre que les électrons de conduction ont un effet d'écran vis à vis des ondes infrarouges. Pour une concentration de porteurs libres de $8,9 \cdot 10^{21}$ élec./cm³, la fréquence de plasma vaut $2,8 \cdot 10^4$ cm⁻¹ (3,5 eV) ; les ondes infrarouge ne peuvent pénétrer que sur une profondeur d'environ 0,1 μ m, valeur de l'épaisseur de peau calculée à $\omega = 1000$ cm⁻¹ à partir de la valeur expérimentale de la conductivité σ par la relation $\delta = \left(\frac{\mu_0}{2} \omega \sigma\right)^{1/2}$.

Dans le second cas, la nature semi-conductrice du spectre semble être en opposition avec le caractère métallique obtenu par des mesures de résistivité parallèlement à \vec{a}^* . Mais le paradoxe n'est qu'apparent, car la résistivité a été mesurée en courant continu, et les phénomènes intervenant dans le mécanisme de conduction peuvent différer de ceux assurant la réflectivité infrarouge. Les électrons de conduction, certainement plus localisés dans la direction \vec{a}^* que dans la direction des feuillets, n'écrantent pas les ondes électromagnétiques qui peuvent interagir avec les phonons du système. Il est difficile de chiffrer dans cette direction la valeur de la profondeur de pénétration, la formule utilisée plus haut étant caractéristique des électrons presque libres. La fréquence de plasma, si elle existe, est sans doute 10^3 fois plus faible, et les oxydes Mo₄O₁₁ apparaissent, dans la direction \vec{a}^* , sur le plan de la réflectivité infrarouge, comme des semi-conducteurs. Un comportement analogue a été observé par Travaglini et Wachter sur le bronze bleu dans sa phase métallique haute température [8], ce qui montre que la nature de la réflectivité est étroitement liée au degré de localisation des électrons de conduction.

Les mesures d'absorption infrarouge effectuées par Gruber et coll. [9] sur η -Mo₄O₁₁ en poudre n'ont pu mettre en évidence l'anisotropie de cette

propriété. Elles ont néanmoins fait connaître, grâce aux structures du spectre (fig.3.20), la signature infrarouge de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, que nous reproduisons ci-dessous.

	nombre d'onde (cm ⁻¹)											
$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en poudre	958		878	838	783	760	503	450		412	396	379

Tableau 7.1

Fréquences d'absorption en lumière infrarouge de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ en poudre [9].

4.2. - ANALYSE DES SPECTRES INFRAROUGE EN POLARISATION $\vec{P} // \vec{a}^*$.

L'exploitation informatique des spectres ($\vec{P} // \vec{a}^*$, T = 300 K) a fourni les données quantitatives présentées dans le tableau 7.2 [10], concernant les différents modes de phonons. Elles ont été obtenues par l'ajustement des courbes expérimentales aux expressions théoriques du paragraphe 2, en introduisant 10 ou 11 oscillateurs distincts. La figure 7.4 montre l'ajustement de la courbe théorique (o) au spectre expérimental de réflectivité de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à 300 K.

n° de structure		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ $\epsilon_\infty = 12.0$	ω_{TO}	949		854	822	785	745	650	443	403	366	333	
	ω_{LO}	968		928	821	786	746	652	447	407	387	338	
	γ_{TO}	6		17	16	10	25	39	16	28	19	30	
	γ_{LO}	74		34	29	8	35	39	34	61	42	26	
$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ $\epsilon_\infty = 14.5$	γ_{LO}	70	11	30	19		40	175	15	29	1	61	(0)
	γ_{TO}	15	19	39	31		41	200	10	23	1	10	38
	ω_{LO}	995	956	915	842		758	707	448	426	374	364	290
	ω_{TO}	967	942	873	838		751	671	440	423	373	357	301

Tableau 7.2

Analyse des spectres de réflectivité IR de $\eta\text{-}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ (fig. 7.2, [10])
Les paramètres ω_{LO} , ω_{TO} , γ_{LO} , γ_{TO} interviennent dans la formule du § 2.
La polarisation \vec{P} est parallèle à \vec{a}^* .

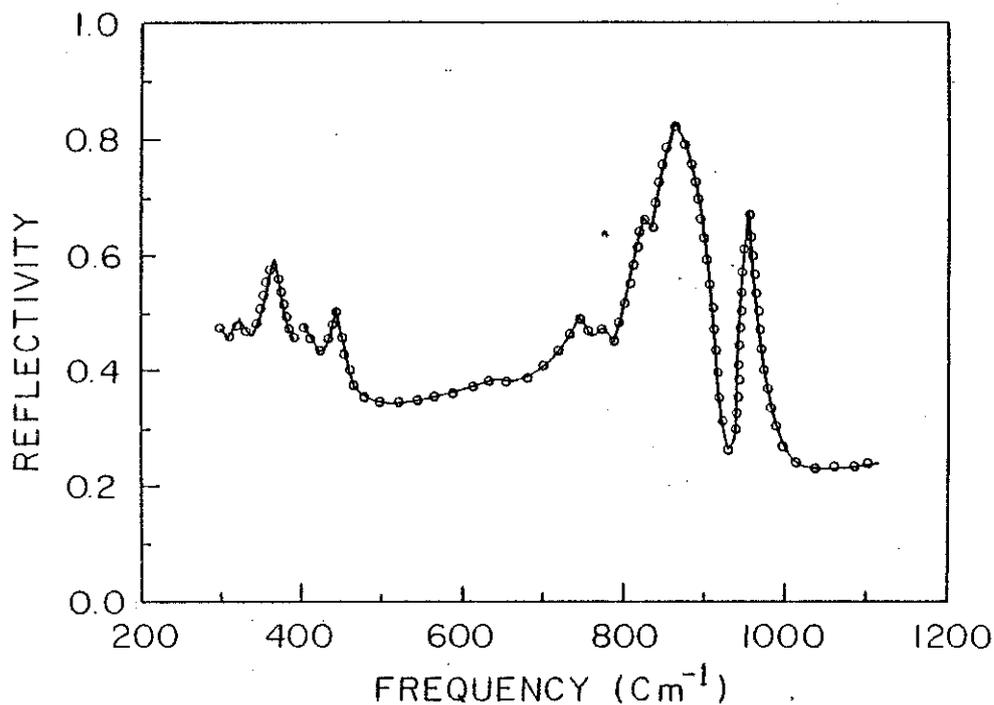


Figure 7.4

Ajustement au spectre de réflectivité de η -Mo₄O₁₁
(ligne continue) de la réflectivité théorique $R(\omega)$ obtenue à partir
de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$
calculée à partir des 10 oscillateurs du Tab.7.2

Un traitement identique des spectres à basses températures permettra d'indiquer avec précision l'influence de la température sur les modes de vibrations. L'évolution de la forme des spectres résulte à la fois des effets normaux liés à la dilatation thermique, et des effets spécifiques éventuels liés à la transition. Il apparaît hasardeux, dans l'état actuel des résultats et des analyses par ordinateur, d'attribuer le décalage ou la déformation des spectres aux effets normaux ou aux effets spécifiques : seule une analyse fine et détaillée permettra de conclure. Si la résolution des spectres est suffisante, celle-ci devrait confirmer si le nombre de phonons optiques est plus important en dessous de la température de transition de Peierls, conséquence du repliement de la zone de Brillouin. Mais elle ne pourra pas apporter d'information directe sur l'onde de densité de charge, dont les excitations (phasons, amplitudons) mettent en jeu des énergies très faibles.

Le niveau moyen de réflectivité en dehors des structures de résonances décroît avec la température. Mais les dissemblances de variations dans η -et γ - Mo_4O_{11} (voir fig. 7.3) ne permettent pas d'attribuer ce phénomène à un effet normal de la température ou à un effet spécifique. Ces décroissances ne sont pas directement liées à celles des concentrations des porteurs libres mesurés par effet Hall.

Si la déformation des spectres dans la gamme $4000\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ sous l'effet de la température semble faible pour $\vec{P} // \vec{a}^*$, il est possible qu'elle soit importante pour $\vec{P} // \vec{b}$. En effet, avec une diminution d'un facteur $\sim 10^3$ du nombre de porteurs libres de η - Mo_4O_{11} entre 300 et 4,2 K, la fréquence de plasma estimée à $2,8 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ à 300 K devrait décroître à $\sim 900\text{ cm}^{-1}$ à 4,2 K et atteindre ainsi le domaine infrarouge. L'effet d'écran devrait disparaître pour les fréquences supérieures à 900 cm^{-1} et les structures résonantes observées vers $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ devraient apparaître. L'obtention d'un spectre de réflectivité sur η - Mo_4O_{11} , $\vec{P} // \vec{b}$, permettra, sans difficulté d'analyse, de confirmer ou d'infirmer les conclusions issues des résultats des mesures d'effet Hall.

4.3. - ANALYSE DE LA SIGNATURE INFRAROUGE A 300 K.

La comparaison des tableaux 7.1 et 7.2 montrent un très bon accord entre les résultats obtenus par Gruber [9] pour η - Mo_4O_{11} en poudre et ceux d'Al Khoury et coll. [7] sur monocristaux. Nous nous proposons d'analyser et de discuter ces derniers en relation avec les structures des oxydes. Nous allons montrer que les structures des spectres enregistrés avec $\vec{P} // \vec{a}^*$ sont dûes aux phonons associés aux liaisons molybdène-oxygène.

Les deux phases η -et γ - Mo_4O_{11} sont décrites par une juxtaposition de tétraèdres MoO_4 et d'octaèdres MoO_6 déformés. Ces polyèdres élémentaires ont des fréquences de vibrations fondamentales proches de celles de l'ion tétraédrique MoO_4^{2-} et de la molécule octaédrique MoF_6 tabulées ci-dessous (tableau 7.3) [11,12] :

cm^{-1}	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
MoO_4^{2-}	895	300	840	390		
MoF_6	742	651	741	264	318	-

Tableau 7.3

Fréquences de vibration des modes principaux des groupements MoO_4^{2-} et MoF_6 , où le molybdène se trouve en environnement tétraédrique ou octaédrique

Seuls les modes de vibrations ν_3 et ν_4 sont actifs en infrarouge. Les phonons détectés dans Mo_4O_{11} sont issus des modes de vibrations de ces polyèdres. Mais la déformation des polyèdres dans la phase cristallisée peut rendre actifs en infrarouge les modes ν_1 et ν_2 [11].

Sous l'effet de la symétrie du cristal, les fréquences des modes fondamentaux éclatent en plusieurs branches, donnant naissance aux différents modes de phonons. La théorie des groupes permet de décomposer les groupes cubiques T_d et O_h correspondant aux environnements tétraédrique et octaédrique sur les groupes moins symétriques C_{2h}^5 et C_{2v}^9 , respectivement monoclinique et orthorhombique, associés aux structures de η - et γ - Mo_4O_{11} . Ce travail de spécialiste est au delà de notre objectif, et nous ne tenterons pas de dénommer les différents modes optiques. Notons seulement que seuls les modes A_u et B_u sont actifs en infrarouge dans C_{2h} et B_1 , B_2 et A_1 dans C_{2v} .

Une analyse détaillée des mesures infrarouge faites sur MoO_3 [13-14] montre la complexité de la décomposition dans le cas d'un groupe d'espace D_{2h}^{16} (groupe obtenu lors de la première détermination de la structure de γ - Mo_4O_{11} [15]).

Alors que dans MoO_3 le nombre de vibrations à $q = 0$ est de 48, il est de 180 dans Mo_4O_{11} . De plus, la structure de MoO_3 se construit uniquement avec des tétraèdres MoO_4 , alors que pour Mo_4O_{11} , on doit recourir aux

tétraèdres MoO_4 et aux octaèdres MoO_6 . Il est donc logique de trouver dans les spectres de Mo_4O_{11} un plus grand nombre de structures et d'en associer certaines aux cages octaédriques.

	Raman modes		IR modes		Chain mode assignment	
layer mode	A_g		B_u			
crystal mode	A_g	B_{1g}	B_{1u}	B_{2u}		
	908 s	1000 w	907 TO, 1008 LO	1002 sh	ν_{as} MoO_4	B_1, A_1 stretch
	822 vs	822 m	814 TO, 825 LO	825 TO, 975 LO	ν_s MoO_4	A_1, B_1 stretch
	473 w	473 w	460 TO, 405 LO	488 TO, 518 LO	ν Mo-O	A_1 stretch and bond
	300 w	381 m	354 TO, 362 LO	354 TO, 300 LO	δ MoO_4	A_1 scissor
	338 m	338 w			δ Mo-O	B_1 bond
	219 w			220 sh	R_s	RCM
	181 s	180 w	0 (acoustic)	44 sh (RLM)	T_s	RCM
	84 m	100 w	53 sh (RLM)	0 (acoustic)	T_s	RCM
layer mode	B_g		A_u			
crystal mode	B_{1g}	B_{2g}	B_{1u}	A_u (inactive)		
	608 s	668 s	500 TO, 825 LO		ν Mo-O	B_1 stretch
	285 vs	293 s	260 TO, 345 LO		ρ MoO_4	B_1 wag
	200 w	247 w	192 sh		ν MoO_4	A_1 twist
	118 s	131 s	0 (acoustic)		T_s	RCM

Tableau 7.4

Indexation des vibrations des spectres de MoO_3 (d'après [14]).

Nous reproduisons (tableau 7.4) les résultats obtenus dans MoO_3 par Py et coll. et proposons pour Mo_4O_{11} , par comparaison, l'analyse suivante (tableau 7.5):

N° de structure	$\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$		$\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$		Mode de vibration	Environnement
	TO	LO	TO	LO		
1	967	995	949	968	} ν_{as} Mo-O ₁	ν_t
2	942	956	-	-		
3	873	915	854	928	} ν_s Mo-O ₂	ν_t
4	838	842	822	821		
8	440	441	443	447	} ν Mo-O ₄	ν_t
9	423	426	403	407		
10	373	374	366	387	} δ (O ₁ -Mo-O ₂)	ν_t ou ν_o
11	357	364	333	338		
12	301	290	-	-	} δ (O ₁ -Mo-O ₃)	ν_t
7	671	707	650	652		
5	-	-	785	786	} ν Mo-O ₅	ν_o
6	751	758	745	746		

Tableau 7.5

Indexation des modes de vibrations de η -et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à 300 K.

ν_t et ν_o indiquent l'origine du mode

(environnement tétraédrique ou octaédrique)

L'indice i des oxygènes O_i croît avec les distances Mo-O_i*

Les structures de Mo_4O_{11} sont formées de polyèdres parfois très irréguliers, de telle sorte que les longueurs des liaisons Mo-O peuvent être très différentes autour d'un site de molybdène donné. En effet, en dehors du site Mo-4 possédant un environnement octaédrique quasi-régulier et du site Mo-1 dont l'environnement est tétraédrique, les sites Mo-2 et Mo-3 ont des environnements octaédriques très déformés où l'on rencontre des liaisons courtes - aussi courtes qu' autour de Mo-1 - et longues - plus longues qu' autour de Mo-4 (fig.3 .15). C'est pourquoi on conçoit que certaines liaisons issues d'un site octaédrique contribuent à un mode caractéristique d'un environnement tétraédrique.

*Des distances sensiblement égales se retrouvent autour de différents sites de Mo. Ainsi, plusieurs liaisons Mo-O, parmi les 22 que dénombre Kihlberg, peuvent être regroupées en fonction de leur longueur. Chaque groupe est à l'origine d'une structure du spectre IR.

Les résultats expérimentaux montrent que les liaisons Mo-O de Mo_4O_{11} apportent leur contribution à cinq modes d'étirement ν : Mo-O, et à deux modes de cisaillement δ : O-Mo-O caractéristiques d'environnements tétraédriques. L'existence de ces différents modes s'explique par la variété des distances Mo-O (voir la structure de Kihlberg, chapitre 3). On observe également deux structures (5,6) caractéristiques d'un environnement octaédrique.

5. - CONCLUSION.

Cette étude de réflectivité en infrarouge nous a permis de mettre en évidence l'anisotropie des composés quasi-bidimensionnels η -et γ - Mo_4O_{11} qui ont un comportement de type métallique ou de type semi-conducteur lorsque la polarisation de l'onde est respectivement parallèle ou perpendiculaire aux feuillets. Cette anisotropie est plus marquée que celle* apparue au cours de l'étude de la conductivité électrique en courant continu.

En l'absence d'une analyse détaillée des spectres à basse température susceptible d'apporter des renseignements sur la structure cristalline basse température et, de là, sur la transition d'ODC, nous avons orienté l'analyse des spectres à 300 K vers une discussion associant les structures résonantes des spectres aux phonons issus des modes de vibrations des diverses liaisons molybdène-oxygène. Cette discussion n'est donc pas spécifique du phénomène d'instabilité d'onde de densité de charge.

Deux effets importants, en principe facilement détectables sans avoir recours à une analyse informatique fine, pourraient encore être observés dans le domaine infrarouge :

- en infrarouge lointain, l'apparition de structures associées aux excitations de l'ODC ;
- en infrarouge moyen ou proche, la mise en évidence de la fréquence de plasma à 4,2 K dans η - Mo_4O_{11} .

Ces effets résultent de phénomènes directement liés à la structure électronique des composés, et sont des conséquences directes de l'instabilité d'ODC.

REFERENCES

- [1] - G. Travaglini, I. Mörke, P. Wachter, *Solid State Commun.* 45 (1983) 289-92.
- [2] - G. Travaglini, P. Wachter, *Phys. Rev.* 30 (1984) 1911-7.
- [3] - D.B. Tanner, K.D. Cummings and C.S. Jacobsen, *Phys. Rev. Letters* 47 (1981) 597-600.
- [4] - W.A. Challener, P.L. Richards, *Solid State Commun.* 52 (1984) 117-21.
- [5] - D.R. Karecki, P.B. Clayman, *Solid State Commun.* 19 (1976) 479-81.
- [6] - T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Japan* 16 (1961) 1298.
- [7] - E. Al Khoury, H. Guyot, J. Marcus, C. Schlenker, *Proceedings of the European Workshop on Charge Density Waves in Solids, Zagreb oct. 1985*, p. 30.
- [8] - G. Travaglini et P. Wachter, *Solid State Commun.* 37 (1981) 599-603.
- [9] - H. Gruber, E. Krautz, H.P. Fritzer, K. Gatterer and A. Popitsch, *Phys. Stat. Sol. (a)* 86 (1984) 749-57.
- [10] - S. Jandl, *Université de Sherbrook, Departement de Physique, Communication privée.*
- [11] - P. Caillet et J. Saumagne, *J. Mol. Structure* 4 (1969), 191-201 et 351-9.
- [12] - Nakamoto: *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* (1978), John Wiley Edition.
- [13] - R. Mattes und F. Schröder, *Z. Naturforschung* 24b (1969) 1095-100.
- [14] - M.A. Py, Ph. E. Schmid and J.T. Vallin, *Il Nuovo Cimento* 38B (1977) 271-9.
- [15] - L. Khilborg, *Arkiv för Kemi* 21 (1963) 365-77.
- [16] - H.K. Ng, G.A. Thomas and L.F. Scheemeyer, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8755-7.

CONCLUSION

CONCLUSION

Au travers de leurs propriétés magnétiques, galvanomagnétiques, structurales, thermiques, optiques et de transport que nous avons exposées dans cette étude, η - et γ - Mo_4O_{11} apparaissent comme des composés métalliques anisotropes, aussi bien à haute qu'à basse température. Les deux composés présentent chacun une transition de Peierls vers un état modulé à onde de densité de charge incommensurable ($q = 0.23 b^*$); l'onde se développe dans une direction du plan de forte conductivité et son vecteur d'onde demeure indépendant de la température. η - et γ - Mo_4O_{11} se situent donc, au côté de 2H-NbSe_2 et TiSe_2 , dans la famille des composés inorganiques quasi-bidimensionnels qui ne présentent pas de transition de blocage (de lock-in).

Les deux oxydes η - et γ - Mo_4O_{11} sont les premiers oxydes binaires du molybdène où des transitions de Peierls ont été mises en évidence ; ils font suite, il est vrai, aux bronzes oxygénés de molybdène, premiers composés du molybdène où ces transitions ont été observées. De même qu'ont été découverts plusieurs bronzes de molybdène ou plusieurs (di- ou tri-) chalcogénures de niobium ou de tantale sièges de transitions de Peierls, il est certain que d'autres oxydes binaires présentent aussi une instabilité d'ODC : de récentes analyses de structure ont montré que Mo_8O_{23} présente, au-dessous de 360 K et à ≈ 285 K, deux transitions de phases vers deux états ODC, l'un incommensurable, l'autre commensurable (M. Sato, H. Fujishita, S. Sato and S. Hoshino, J. Phys. C : Solid State Phys. 19 (1986) 3059-67) ; par ailleurs, le changement de variation thermique de la susceptibilité de $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ et de $\text{Mo}_{18}\text{O}_{52}$, au voisinage de 100 K,

laisse aussi présager l'existence, dans ces composés, d'une transition de phase de type Peierls. Les oxydes binaires constituent donc une nouvelle classe de composés, propices à l'étude de la transition de Peierls et de l'état ODC.

Dans l'état ODC et dans l'état basse température de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ ($T < 30$ K), les propriétés de transport et les propriétés magnétiques des oxydes Mo_4O_{11} évoluent profondément sous l'action de la température : elles traduisent une transformation de la surface de Fermi associée à la disparition de grandes nappes ouvertes et à l'apparition de petites poches fermées en forme de fuseau. Cette déformation de la surface de Fermi, qu'accompagne l'ouverture du pseudo-gap de Peierls, se manifeste par une forte diminution de la concentration effective de porteurs de type électrons et par une augmentation importante de leur mobilité effective. Les deux derniers effets se compensent partiellement, si bien que la conductivité électrique des oxydes varie de moins d'un ordre de grandeur sous l'effet de la température. A basse température, les effets quantiques Shubnikov-de Haas et de Haas-van Alphen nous montrent une surface de Fermi de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ constituée de fuseaux parallèles à \vec{a}^* et de faible section droite.

La présente étude des oxydes Mo_4O_{11} nous a conduits à nous poser certaines questions sans y apporter de réponse explicite : quelle est la nature de la seconde transition de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, vers 30 K ; quelle est la topologie précise de la surface de Fermi de chaque composé, à haute et à basse températures ; quelle est l'influence du champ magnétique sur la surface de Fermi de l'état modulé ? La poursuite de certaines expériences pourra apporter des éléments de réponse : l'analyse de la varia-

tion thermique de la fréquence de plasma, l'étude de la variation angulaire des fréquences des oscillations Shubnikov-de Haas, l'analyse de la résistivité de Hall dans diverses configurations du plan (\vec{b}, \vec{c}) , etc...

Notre étude a été consacrée, en partie, aux propriétés de transport des oxydes Mo_4O_{11} , avec et sans champ magnétique. L'analyse des propriétés de transport des composés sièges d'ODC ou d'ODS a été menée, selon les composés, avec deux objectifs différents : certains composés ont été le support expérimental de l'étude de la dynamique de l'onde de densité de charge, tandis que d'autres sont apparus comme des systèmes réels, propices à l'étude de la déformabilité de la surface de Fermi. Ces deux objectifs constituent deux approches différentes de l'analyse d'un même état, l'état ODC (ou ODS) : dans le premier groupe de composés, les propriétés de transport permettent l'analyse directe de l'onde de densité de charge, tandis que dans le second groupe, elles conduisent à l'analyse des électrons de conduction. Ces deux aspects se rejoignent, car il existe un équilibre permanent entre les électrons condensés et les électrons de conduction, déterminé par les conditions expérimentales (température, champ électrique, champ magnétique), comme l'ont montré les récentes études des propriétés galvanomagnétiques de NbSe_3 ou de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ou $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Les oxydes η - et γ - Mo_4O_{11} font, à l'évidence, partie du second groupe, puisqu'aucun effet non linéaire n'a été observé dans ces oxydes et que toutes les propriétés de leur état ODC étudiées à ce jour continuent à être déterminées par les électrons de la surface de Fermi.

La question de la déformation de la surface de Fermi par un champ magnétique intense, énoncée ces dernières années, demeure ouverte ; comme η - et γ - Mo_4O_{11} présentent, dans leurs états ODC, une surface de Fermi

particulièrement sensible à toute variation de la température, il nous semble que la poursuite de l'étude des propriétés galvanomagnétiques de ces oxydes pourra contribuer à répondre à cette question.

LISTE DES PUBLICATIONS ASSOCIEE AUX TRAVAUX PRESENTES
DANS CE MEMOIRE

- 1 - CDW instabilities in the quasi two-dimensional conductor monoclinic Mo_4O_{11}
H. Guyot, C. Schlenker, G. Fourcaudot, 3rd General Conf. Cond. Matter, Div. E.P.S. Lausanne (1983) vol. 7b, 413.
- 2 - Transitions électroniques dans l'oxyde quasi-bidimensionnel Mo_4O_{11} monoclinique
H. Guyot, C. Schlenker, C. Escribe-Filippini and K. Konaté, S.F.P. Bull., July 1983, Supp. 48-21.
- 3 - Charge density wave instabilities in the quasi-two-dimensional metal $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
H. Guyot, C. Escribe-Filippini, G. Fourcaudot, K. Konaté and C. Schlenker, (1983) J. Phys. C, Solid State Phys. 16, L1227-L1232.
- 4 - The use of a transparent furnace for vapor transport experiments
G. Fourcaudot, J. Mercier and H. Guyot, J. Crystal Growth (1984), 66, 679-681.
- 5 - Charge density wave instabilities in quasi-two-dimensional oxides $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ and $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
H. Guyot, C. Schlenker and G. Fourcaudot (1985) Lecture Notes in Physics, vol. 217, Eds Gy Hutiray and J. Solyom (Springer, Berlin) p. 133.
- 6 - Evidence for an incommensurate charge density wave instability in $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
H. Guyot and C. Schlenker, J.P. Pouget, R. Ayroles and C. Roucau, J. Phys. C : Solid State Phys. (1985), 18, 4427-4434.
- 7 - Charge density wave instability in the quasi-two-dimensional metal $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
H. Guyot, G. Fourcaudot, K. Konaté and C. Schlenker, Solid State Commun. (1985) 11, 909-912.
- 8 - Charge density wave instabilities in the low-dimensional molybdenum bronzes and oxides
C. Schlenker, J. Dumas, C. Escribe-Filippini, H. Guyot, J. Marcus and G. Fourcaudot, Phil. Mag. (1985) 52, 643-667.
- 9 - Landau diamagnetism in the charge density wave state of $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
C. Schlenker, S.S.P. Parkin and H. Guyot, JMMM (1986) 54-57, 1313 (Part III), Proceedings of ICM 85.
- 10 - Magnetoresistance in the CDW state of $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ and $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
H. Guyot, C. Schlenker and G. Fourcaudot Proc. of the European Workshop on CDW in Solids, Zagreb (1985) p. 28.
- 11 - Infrared optical reflectivity studies of the quasi-two-dimensional oxides $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ and $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$
E. Al Houry, H. Guyot, J. Marcus and C. Schlenker, Proc. of the European Workshop on CDW in Solids, Zagreb (1985) p. 30.



RESUME

Les oxydes de molybdène $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ sont des composés métalliques très anisotropes ; quasi-bidimensionnels, ils présentent des transitions de phase métal-métal à $T_p \approx 109$ K et à $T_c \approx 30$ K pour $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et à $T'_p \approx 100$ K pour $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$.

Les deux transitions à haute température sont des instabilités de Peierls, qui conduisent à des états d'onde de densité de charge (ODC) incommensurable. Les vecteurs d'onde des ODC sont identiques dans les deux composés ($q = 0.23 b^*$) et indépendants de la température.

Les deux composés ont été analysés au moyen de leurs propriétés de transport -résistivité, pouvoir thermoélectrique, magnétorésistance, résistivité de Hall- et de leurs propriétés magnétiques, thermiques et optiques (domaine infrarouge). A haute température, ces différentes propriétés sont cohérentes avec une surface de Fermi très anisotrope, allongée parallèlement à a^* et propice à un nesting.

Les variations thermiques anormales des propriétés étudiées -minimum de résistivité, diminution du pouvoir thermoélectrique et de la susceptibilité magnétique- sont analysées, au-dessous de la transition de Peierls, en relation avec l'ouverture du gap de Peierls dont l'amplitude augmente sous l'effet de la température et avec la modification de la surface de Fermi. Les mesures galvanomagnétiques montrent que la transition de Peierls et la décroissance de la température jusqu'à 4.2 K, diminuent le nombre effectif de porteurs d'un facteur $\sim 10^2$ dans $\gamma\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ et $\sim 10^3$ dans $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$, tandis que leur mobilité est augmentée de plus d'un ordre de grandeur.

La surface de Fermi de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à 4.2 K a pu être caractérisée grâce à l'analyse d'oscillations Shubnikov-de Haas, qui montrent la présence de petites poches en fuseau, de faible section droite perpendiculaire à a^* . La faible concentration électronique associée à ces poches est confirmée par l'apparition, en champ intense, d'un régime ultraquantique.

Mots-clefs : Instabilité de Peierls, Onde de Densité de Charge Incommensurable, Propriétés de Transport, Effets Galvanomagnétiques, Diamagnétisme de Landau, Régimes Quantique et Ultraquantique.

