HAL
open science

# Contribution à l'étude des systèmes de basse dimension par diffusion des rayons X

Sylvain Ravy

## To cite this version:

Sylvain Ravy. Contribution à l'étude des systèmes de basse dimension par diffusion des rayons X. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris Sud - Paris XI, 2001. tel-00002167

**HAL Id: tel-00002167**

**https://theses.hal.science/tel-00002167v1**

Submitted on 17 Dec 2002

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

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

# Habilitation à diriger des recherches

Sylvain Ravy

13 mars 2002

# Table des matières


**1 Introduction** **5**

**2 La diffusion des rayons X** **7**
2.1 Généralités . . . . . 7
2.2 La diffusion diffuse . . . . . 9
2.3 Une autre expression de la diffusion diffuse . . . . . 10
2.4 Problème des phases et holographie . . . . . 12
2.5 Les transitions de phases . . . . . 14

**3 Systèmes de basse dimension** **19**
3.1 Présentation . . . . . 19
3.1.1 Les composés inorganiques . . . . . 19
3.1.2 Les composés organiques . . . . . 21
3.2 Quelques considérations théoriques. . . . . 23
3.2.1 L'instabilité de Peierls . . . . . 24
3.2.2 Les interactions électroniques . . . . . 27
3.3 La série $(TM)_2X$ . . . . . 33
3.3.1 Structure de base des sels de Bechgaard et de Fabre . . . . . 33
3.3.2 Diagramme de phases . . . . . 34
3.3.3 Les instabilités structurales . . . . . 35
3.3.4 Le rôle des anions . . . . . 36
3.4 Résultats . . . . . 38
3.4.1 Mise en évidence des états mixtes OML-ODC-ODS . . . . . 38
3.4.2 Les fluctuations et la transition spin-Peierls . . . . . 40
3.4.3 Ondes de densité de charge dans les composés à base de $(dmit)_2X$ . . 42
3.4.4 Les sels mixtes de TMDTDSF . . . . . 45

**4 Désordre orientationnel dans le $C_{60}$** **47**
4.1 Structure . . . . . 47
4.2 Résultats . . . . . 48

**5 Étude des alliages de surface Mn/Ni(001)** **51**
5.1 Diffraction de photoélectrons . . . . . 51
5.2 Étude des couches magnétiques de Mn/Ni(001) . . . . . 53
5.2.1 Holographie de l'environnement du Mn . . . . . 56
5.2.2 Simulation des diagrammes XPD . . . . . 57
5.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante . . . . . 57
5.4 Conclusion . . . . . 59

**6 Effets de désordre** **61**
6.1 Introduction . . . . . 61
6.1.1 Les modèles de champs aléatoires . . . . . 61
6.1.2 Les lignes de désordre . . . . . 63
6.2 Résultats . . . . . 65
6.2.1 Effets de désordre dans les sels $(TM)_2X$ . . . . . 65
6.2.2 Étude du désordre dans les sels de pérylène substitués : Publication 3 [22] . . . . . 67
6.2.3 Accrochage des ondes de densité de charge . . . . . 68

**7 Conclusion et perspectives** **77**

# Chapitre 1

# Introduction

Ce mémoire présente l'essentiel de mon activité de recherche depuis 1987, année pendant laquelle je suis entré au CNRS comme chargé de recherche de 2$^e$ classe. Il résume les recherches que j'ai effectuées après ma thèse de l'université d'Orsay, soutenue le 2 juin 1988, intitulée « Étude des instabilités structurales dans les conducteurs organiques » et effectuée sous la direction de J.-P. Pouget.

Mon activité de recherche s'est principalement déroulée au laboratoire de physique des solides d'Orsay, plus précisément dans le groupe « Organisation et dynamique de la matière condensée » — le groupe rayons X — avec une interruption de deux ans en 1995-1997 pendant lesquels je suis allé à l'Université du Wisconsin en tant que « visiting scientist » .

Je suis un expérimentateur dont la méthode de prédilection est la diffraction des rayons X et j'ai réalisé les expériences décrites dans la suite au laboratoire, mais aussi dans divers centres de rayonnement synchrotron, ESRF de Grenoble, LURE d'Orsay, ALS de Berkeley. J'utilise les méthodes de diffraction depuis 1984 pour étudier principalement les instabilités structurales, les ordres locaux et les transitions de phases structurales dans des matériaux de basse dimensionalité et les composés moléculaires.

Ce mémoire est organisé comme suit. Dans le chapitre 2, je présenterai les bases de la diffusion et de la diffraction des rayons X, en insistant plus particulièrement sur les effets originaux rencontrés au cours de mon travail. Le chapitre 3 sera consacré aux systèmes de basse dimension, qui constitue un des domaines d'intérêt les plus importants de mon activité. La présentation (même succincte) des systèmes de basse dimension et de la théorie du gaz délectrons à une dimension sera cette fois-ci plus développée car le sujet est complexe et multiforme. Le chapitre 4 présentera rapidement les résultats que nous avons obtenus sur le $C_{60}$ solide en collaboration avec P. Launois et R. Moret, les détails de ces études étant décrits dans la revue jointe (publication n°2). Dans le chapitre 5, une description plus « illustrée » de mon activité aux États-unis sera proposée, activité pendant laquelle j'ai découvert le monde des spectroscopies électroniques et de la physique des surfaces. Enfin, le chapitre 6 traite des effets de désordre dans les composés de basse dimension.

Trois publications sont jointes à ce mémoire : deux revues, dont la traduction ne m'a pas semblé nécessaire et un article, dont le sujet me semblait mal s'accorder à une tentative de synthèse « compréhensible » .

J'ai eu la chance de co-encadrer trois étudiants en thèse : Q. Liu [80], V. Ilakovac [81] et S. Rouzière [82]. Une grande partie des résultats présentés ici leur est due.

Enfin, j'ai également la chance d'enseigner au DEA de physique des solides et des milieux denses de l'école doctorale de physique, dans lequel je donne un cours intitulé « Structure

de la matière condensée » . Ce cours est consacré aux notions de base de symétrie et à leur application à l'étude des structures, ainsi qu'à l'interaction rayonnement-matière, rayons X et neutrons. Je considère ce cours, qui traite de ma spécialité de recherche, comme faisant partie intégrante de mon activité de recherche. Il alimente mes réflexions de chercheur et réciproquement se nourrit de ma recherche pour, je l'espère, s'améliorer et intéresser les étudiants.

**Remerciements**

J'ai travaillé 14 ans dans le laboratoire de physique des solides et ce sont à mes plus proches collaborateurs et amis que vont ces premiers mots de remerciements : Pascale Foury, Pascale Launois, Roger Moret et Jean-Paul Pouget.

L'enseignement au DEA de physique des solides a joué un rôle important pour moi. J'ai particulièrement apprécié de travailler avec Marianne Lambert, Brigitte Pansu, Bertrand Deloche, Yves Garreau et Jean-Luc Raimbault.

Remerciements également à tous les membres du groupe rayons X, P.-A. Albouy, M. Clerc, R. Comès, D. Dallé, P. Davidson, L. Deschamps, F. Dénoyer, J. Doucet, A.M. Levelut, D. Petermann, S. Megtert, J.-F. Sadoc, J.-P. Wagner, ainsi qu'à l'ensemble de mes collaborateurs du laboratoire et d'ailleurs, sans lesquels ce travail n'aurait pû être réalisé.

Enfin je remercie M. Héritier, S. Brazovskii, J.-P. Pouget d'avoir accepté de participer au jury ainsi que J. Klein, P. Monceau et Ch. Vettier qui ont pris sur leur temps pour faire le rapport de ce mémoire.

# Chapitre 2

# La diffusion des rayons X

## 2.1 Généralités

Les rayons X interagissent avec la matière par deux processus fondamentaux : l'absorption et la diffusion [83]. Toutes les expériences réalisables avec les rayons X exploitent un de ces phénomènes et parfois les deux. L'absorption des rayons X par exemple a donné naissance aux spectrométries XANES et EXAFS, qui permettent d'obtenir des informations sur l'environnement *local* d'un atome. Mais c'est grâce au phénomène de diffusion que la connaissance ou la *résolution* d'une structure est possible. La diffusion des rayons X se décompose en une diffusion inélastique *incohérente* — dite diffusion Compton — processus par lequel le photon diffusé perd sa cohérence de phase, et une diffusion élastique *cohérente* — dite diffusion Thomson — par laquelle le photon subit un déphasage de $\pi$. C'est la caractère cohérent de la diffusion Thomson qui permet d'obtenir des phénomènes d'interférences. La diffusion Thomson est donc le processus de diffusion à la base de toutes les techniques de cristallographie traditionnelles, ainsi que des techniques de diffusion diffuse dont nous allons parler plus en détail.

Bien que ce soient les électrons qui, en toute rigueur, diffusent les rayons X, on considère généralement l'atome comme étant le diffuseur élémentaire dans la matière condensée[1]. Lorsque l'énergie des rayons X incidents n'est pas trop proche du seuil d'ionisation de l'atome diffuseur, la section efficace différentielle de diffusion atomique est donnée par

$$\left.\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{at} = |b_{at}|^2 , \tag{2.1}$$

où la longueur de diffusion $b_{at}$ s'exprime :

$$b_{at} = b_{th} \int \rho_e(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \tag{2.2}$$

$b_{th}$ est la longueur de diffusion Thomson, valant environ 2.8 $10^{-15}$ m. C'est une quantité très faible : les rayons X, à l'inverse des électrons, sont peu diffusés par la matière. La grandeur exprimée par l'intégrale est le facteur de diffusion atomique, $f(\mathbf{Q})$. C'est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome $\rho_e(\mathbf{r})$. Le vecteur $\mathbf{Q}$ est appelé vecteur de diffusion, il est égal à la différence entre le vecteur d'onde de l'onde diffusée et le vecteur d'onde de l'onde incidente.

[1] Au chapitre 3, nous verrons un exemple où la diffusion par les électrons doit absolument être prise en compte.

À partir de ces définitions, l'amplitude complexe diffusée par un corps de structure quelconque s'exprime comme la somme des amplitudes des ondes diffusées par chacun des atomes $n$ du système. En omettant la longueur de diffusion Thomson, cette amplitude s'écrit :

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_n f_n \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_n). \tag{2.3}$$

Pour écrire cette formule nous avons supposé implicitement que les rayons X ne diffusent qu'une fois sur chaque atome et que tous les atomes du matériau reçoivent le même flux de rayons X. Cette approximation, dite *cinématique,* n'est valable que parce que la section efficace Thomson est très faible, ce qui rend l'intensité du faisceau diffusé négligeable devant l'intensité du faisceau incident. Nous avons également considéré la position des atomes *au même instant*, ce qui se justifie qualitativement par le fait que les rayons X ont des fréquences beaucoup plus élevées que celles des exitations de la matière condensée[2].

Dans le cas d'un cristal possédant un ordre périodique *parfait* à grande distance, l'amplitude de diffusion se calcule par une simple somme géométrique. En notant $u$, $v$ et $w$ les indices de la maille élémentaire située au nœud $u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ du cristal, on trouve :

$$A(\mathbf{Q}) = \left(\sum_j f_j \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j)\right) \sum_{uvw} \exp(-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{uvw}) \equiv F(\mathbf{Q})\Sigma(\mathbf{Q}). \tag{2.4}$$

$\Sigma(\mathbf{Q})$ n'est non nulle que si le vecteur $\mathbf{Q}$ appartient au réseau réciproque, c'est-à-dire s'il s'écrit :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl} \equiv h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \tag{2.5}$$

où $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ et $\mathbf{c}^*$ sont les vecteurs de base du réseau réciproque, définis par les relations bien connues du type $\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{a} = 2\pi$, $\mathbf{a}^*\cdot\mathbf{b} = 0$ etc. La somme de gauche $F(\mathbf{Q})$, qui est une somme sur les atomes $j$ d'*une* maille, est appelée facteur de structure de la maille. Lorsque $\Sigma(\mathbf{Q})$ est maximum, toutes les ondes diffusées par les mailles sont en phase : on parle alors de *diffraction.* Par abus de language, on dira que cette diffraction se trouve localisée « aux nœuds du réseau réciproque ». L'angle de diffraction du faisceau diffracté dépend uniquement des *paramètres* de la maille élémentaire et son intensité dépend du *contenu* de cette maille. Elle est donnée par le carré du module du facteur de structure $F(\mathbf{Q})$.

La somme $\Sigma(\mathbf{Q})$, effectuée sur un solide de forme simple, est la fonction sinus cardinal bien connue, possédant des minima secondaires d'intensité rapidement décroissante. Cependant bien que ce calcul soit effectué dans tous les manuels de diffraction, on ne connaît que très peu d'expériences qui exploitent ce résultat. Citons-en deux.

- L'utilisation d'un faisceau synchrotron de rayons X *cohérent* a permis récemment de mesurer pour la première fois $\Sigma(\mathbf{Q})$ pour un cristal de taille nanoscopique [84], ce qui pourrait servir à mesurer les contraintes internes du nanocristal.
- Lorsqu'on considère une surface, la coupure que celle-ci introduit dans la somme $\Sigma(\mathbf{Q})$ provoque les mêmes d'oscillations d'intensité. Orthogonalement à la surface étudiée, ces oscillations donnent des traînées appelées « tiges de troncature » [85]. L'étude de ces tiges est l'objet de la technique de diffraction de surface des rayons X en incidence rasante, que nous avons utilisée dans un contexte légèrement différent pour étudier des alliages de surface (voir paragraphe 5.3).

[2]Plus quantitativement, le mouvement des atomes est responsable d'une diffusion inélastique des rayons X, avec des transferts d'énergie relatifs de l'ordre de 10 meV/10 keV = $10^{-6}$. De tels transferts d'énergie ne sont mesurables que par des installations particulières disponibles dans certains centres de rayonnement synchrotron.

## 2.2 La diffusion diffuse

Aucun cristal périodique (et même apériodique, comme un quasi-cristal) n'est parfaitement ordonné. L'agitation thermique par exemple, fait qu'à un instant donné aucun atome du cristal n'est à la position moyenne qui caractérise l'ordre parfait. C'est un cas particulier de désordre de position, où les positions des atomes dépendent de la maille. Le deuxième type de désordre se rencontre dans les alliages ou les solutions solides : c'est le désordre de substitution. Dans les deux cas, l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$A(\mathbf{Q}) = \sum_n F_n(\mathbf{Q}) \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_n), \tag{2.6}$$

où le facteur de structure $F_{uvw}(\mathbf{Q}) \equiv F_n(\mathbf{Q})$ dépend de la maille en position $\mathbf{R}_{uvw} \equiv \mathbf{R}_n$. L'intensité diffusée s'obtient en élevant au carré le module de l'amplitude $A(\mathbf{Q})$. Il est alors naturel d'introduire la moyenne *spatiale* du facteur de structure $\langle F_n(\mathbf{Q})\rangle_n$et l'écart à cette moyenne $\phi_n(\mathbf{Q})$. De plus, si l'intensité est mesurée pendant un temps long devant les temps caratéristiques du systéme étudié, on considére qu'on en mesure la moyenne *temporelle* $\left\langle |A(\mathbf{Q})|^2 \right\rangle_t$. Cette moyenne temporelle est généralement assimilée à la moyenne statistique, si l'on accepte l'hypothèse ergodique. On écrit donc :

$$F_n(\mathbf{Q}) = \langle \langle F_n(\mathbf{Q})\rangle_n \rangle_t + \phi_n(\mathbf{Q}), \tag{2.7}$$

ce qui permet d'exprimer l'intensité diffusée comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires :

$$\langle F_n^*(\mathbf{Q}) F_{n+m}(\mathbf{Q})\rangle = |\langle F(\mathbf{Q})\rangle|^2 + \langle \phi_n^*(\mathbf{Q})\phi_{n+m}(\mathbf{Q})\rangle\,, \tag{2.8}$$

où les deux moyennes sont indiquées par $\langle ...\rangle$[3]. Les deux termes de cette somme mettent en évidence deux types de diffusion : la *diffraction* et la *diffusion diffuse*. La diffraction est le processus dont nous avons parlé précédemment. Son intensité au vecteur $\mathbf{Q}_{hkl}$ est égale au carré du module du facteur de structure *moyen* de la maille $|\langle F(\mathbf{Q})\rangle|^2$. L'étude de la diffraction ne peut donc donner des informations que sur la structure moyenne du cristal. La diffusion diffuse est ainsi nommée car les rayons X ainsi diffusés ne sont pas diffusés aux angles définis par les nœuds du réseau réciproque, mais dans toutes les directions de l'espace réciproque. Son intensité, qui s'exprime :

$$I_{DD}(\mathbf{Q}) = N \sum_m \langle \phi_n^*(\mathbf{Q})\phi_{n+m}(\mathbf{Q})\rangle \exp(-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_m), \tag{2.9}$$

est directement reliée à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires $\langle \phi_n^*(\mathbf{Q})\phi_{n+m}(\mathbf{Q})\rangle$ ($N$ est le nombre total de maille du cristal). L'étude de cette diffusion donne donc beaucoup plus d'information sur le désordre dans une structure que l'étude des intensités des réflexions de Bragg.

Malgré le caractère très général de cette formulation, celle-ci ne permet pas d'expliquer simplement certains effets de diffraction que nous avons utilisés. Dans ce qui suit, nous allons réexprimer l'expression de l'intensité de la diffusion diffuse dans un formalisme légèrement différent.

[3]La distinction entre moyennes temporelle et spatiale est cruciale dans des expériences de diffraction utilisant un faisceau de rayons X cohérent, qui n'est utilisable en pratique que dans les centres synchrotrons dits de troisième génération. Pour des systèmes dont le désordre évolue lentement, on obtient la transformée de Fourier moyennée spatialement mais non temporellement. On parle de spectre de tavelure ou *speckle*.

## 2.3 Une autre expression de la diffusion diffuse

La formule 2.9 montre clairement que la diffusion diffuse est reliée à la fonction de corrélation de paires $\langle \phi_n^*(\mathbf{Q})\phi_{n+m}(\mathbf{Q})\rangle$, et permet, dans certains cas, de calculer son expression assez simplement. Cependant une autre formulation, due à Krivoglaz [86], se révèle plus efficace pour mettre en évidence certains effets. Dans ce formalisme, on considère un cristal périodique présentant à la fois un désordre de substitution et un désordre de position. Le but de ce chapitre étant de mettre en évidence un effet plutôt que de le détailler, nous nous limiterons au cas d'un cristal ne possédant qu'un atome par maille. Nous supposerons de plus que le cristal contient deux types d'atomes A et B en concentrations respectives $c$ et $1-c$, et de facteurs de diffusion atomique $f_A$ et $f_B$. Nous caractériserons le désordre de substitution par une fonction $\sigma_n$, valant 1 si le site $\mathbf{R}_n$ est occupé par un atome et 0 sinon. Le désordre de position sera caractérisé par $\mathbf{u}_n$, la déviation par rapport à la position idéale $\mathbf{R}_n$ de l'atome. Notons que ces déplacements peuvent avoir une origine physique différente, comme une relaxation statique près d'une impureté ou l'agitation thermique. Avec ces définitions, l'amplitude de diffusion s'écrit :

$$\begin{aligned} A(\mathbf{Q}) &= \sum_n \left(\sigma_n f_A + (1-\sigma_n) f_B\right) e^{i\mathbf{Q}.(\mathbf{R}_n+\mathbf{u}_n)} \\ &= \sum_n \left(\Delta f(\sigma_n - c) + \overline{f}\right) e^{i\mathbf{Q}.\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{Q}.\mathbf{u}_n}, \end{aligned} \tag{2.10}$$

où $\Delta f = f_A - f_B$ est la différence des facteurs de diffusion atomique, caractérisant le contraste entre les deux espèces atomiques, et $\overline{f} = cf_A + (1-c)f_B$ est le facteur de diffusion atomique moyen. Le calcul se poursuit en introduisant les transformées de Fourier discrètes de $\mathbf{u}_n$ et de $\sigma_n - c$ :

$$\mathbf{u_q} = \sum_n \mathbf{u}_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}; \sigma_\mathbf{q} = \sum_n (\sigma_n - c) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_n}. \tag{2.11}$$

En supposant les déplacements $\mathbf{u}_n$ de faible amplitude, de manière à ce que $|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_n| \ll 1$, on obtient :

$$e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_n+\mathbf{u}_n)} \simeq e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_n}(1 + i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_n - \frac{1}{2}(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_n)^2). \tag{2.12}$$

Le terme du second ordre en $\mathbf{u}_n$ est responsable de l'atténuation d'intensité des taches de Bragg par le facteur dit *Debye-Waller*. Le terme de diffusion diffuse, s'écrit, en négligeant le terme du second ordre :

$$A(\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{q}) = \Delta f \sigma_\mathbf{q} + i\overline{f}\mathbf{Q}.\mathbf{u_q}. \tag{2.13}$$

L'intensité diffusée s'exprime finalement :

$$I(\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{q}) = \left\langle \left|\Delta f \sigma_\mathbf{q} + i\overline{f}\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u_q}\right|^2 \right\rangle_t. \tag{2.14}$$

Cette expression est importante car elle contient toute l'information que l'on peut obtenir d'une expérience de diffraction sur un cristal désordonné. Par rapport à la formule 2.9, elle a l'avantage de mettre directement en évidence la décomposition harmonique effectuée par les rayons X. En développant cette formule, trois contributions distinctes apparaissent.

$$I_{des.}(\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl} + \mathbf{q}) = \Delta f^2 \langle \sigma_\mathbf{q}\sigma_{-\mathbf{q}}\rangle_t \tag{2.15}$$

exprime l'intensité diffusée due au désordre de substitution. Elle est proportionnelle au carré du terme de constraste entre les deux espèces $\Delta f$, et à la fonction $\langle \sigma_\mathbf{q}\sigma_{-\mathbf{q}}\rangle$ qui n'est

autre que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation $\langle(\sigma_n - c)(\sigma_{n+m} - c)\rangle$. Si le désordre est total, cette fonction vaut $c(1-c)$ et la diffusion diffuse, appelée alors diffusion de Laue, varie faiblement dans l'espace réciproque. Une de ses caractéristiques est d'être maximum aux *petits angles* de diffusion. Si les espèces désordonnées ne sont pas des atomes mais des molécules, cette diffusion de Laue aura une structure dans l'espace réciproque, caractéristique des molécules désordonnées. Nous rencontrerons ce cas au chapitre 6.

Le deuxième terme du développement est :

$$I_{depl.}(\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl}+\mathbf{q}) = \overline{f}^2 \left\langle \left|\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u_q}\right|^2 \right\rangle_t . \tag{2.16}$$

Il rend compte d'une diffusion qui fait elle aussi apparaître un terme de corrélation $\langle \mathbf{u_q}\cdot\mathbf{u_{-q}}\rangle$. Ce terme rend compte par exemple de la diffusion par les phonons. Contrairement au cas précédent, ce terme est nul aux petits angles. Nous rencontrerons des exemples d'une telle diffusion au chapitre 3.

Le dernier terme correspond à l'interférence entre les deux premiers. Il peut s'écrire :

$$I_A(\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl}+\mathbf{q}) = -2\overline{f}\Delta f Im \left\langle \sigma_{-\mathbf{q}}\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u_q}\right\rangle_t . \tag{2.17}$$

Sa première caractéristique est d'être nul lorsqu'il n'y a pas de *corrélation* entre le désordre chimique et le désordre de déplacement. Dans ce cas en effet on a,

$$\begin{aligned} \sigma_{-\mathbf{q}}\mathbf{u_q} &\sim \sum_m \langle(\sigma_n - c)\mathbf{u}_{n+m}\rangle_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} \\ &= \sum_m \langle\sigma_n - c\rangle_n \langle\mathbf{u}_{n+m}\rangle_n e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_m} = 0 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Sa deuxième caractéristique est d'être *impair* par rapport au centre de la zone de Brillouin :

$$I_A(\mathbf{Q}_{hkl}+\mathbf{q}) = -I_A(\mathbf{Q}_{hkl}-\mathbf{q}), \tag{2.19}$$

ce qui rend la diffusion asymétrique par rapport à la tache de Bragg $(hkl)$. En effet, comme les fonctions $\mathbf{u}_n$ et $\sigma_n$ sont réelles $\mathbf{u_{-q}} = \mathbf{u_q^*}$ et $\sigma_{-\mathbf{q}} = \sigma_{\mathbf{q}}^*$. La partie imaginaire de $\sigma_{-\mathbf{q}}\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u_q}$ change donc de signe avec $\mathbf{q}$.

Cet effet d'asymétrie a été découvert dans des alliages métalliques [87,88]. En effet, si les atomes d'un alliage ont des tailles différentes, il se produira des déformations du réseau au voisinage de chaque atome. C'est un cas simple de corrélation entre désordre de substitution et désordre de position. Les déformations de réseau donnent une diffusion diffuse au pied des pics de Bragg, parfois appelée diffusion de Huang [87]. L'effet de $I_A$ est de transférer de l'intensité d'un côté du pic à l'autre et de rendre la diffusion diffuse asymétrique.

Guinier [89, p. 594] donne de cet effet une explication très élégante. On considère un alliage formé d'atomes A et B en quantité égale. Il existe dans ce système trois types de distances interatomiques : la distance A-B, voisine de la distance moyenne, la distance A-A que l'on suppose plus grande si A est plus volumineux que B et la distance B-B, plus courte. Les paires A-A étant plus séparées que la moyenne, elles contribuent à la diffusion située à côté des taches de Bragg mais vers les petits angles, alors que les paires B-B contribuent à la diffusion située vers les grands angles. Si les atomes A ont un pouvoir diffusant plus fort que les atomes B, la diffusion diffuse sera plus intense vers les petits angles que vers les grands angles : la diffusion diffuse sera asymétrique par rapport aux taches de Bragg.

Une remarquable illustration de ce phénomène est fournie par les clichés de la figure 2.1, obtenue par Dauger *et coll.* [91] sur des alliages d'aluminium-argent (5.9 % d'Ag) et aluminium-zinc (15 % de Zn). Dans ces alliages, se forment de petits rassemblements

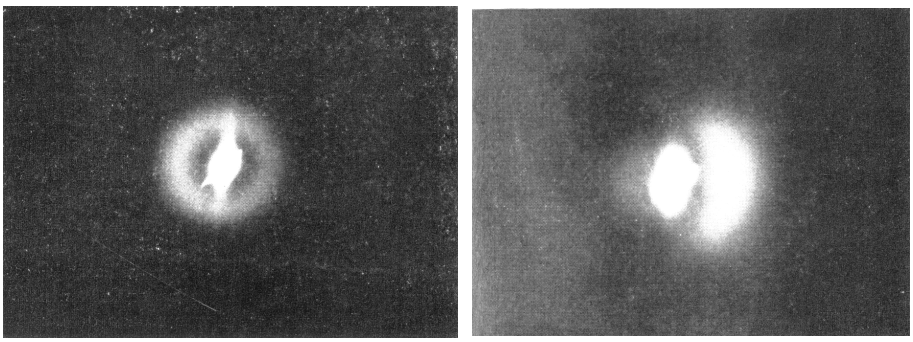

FIG. 2.1 – Cliché de diffraction montrant la diffusion diffuse autour d'une tache de Bragg dans un alliage Al-Ag(5.9 %), à gauche, et Al-Zn(15 %), à droite (d'après Réf. [91]). Les petits angles de diffraction sont à gauche sur les deux clichés.

d'atomes minoritaires de forme sphérique, de tailles similaires (une dizaine d'Ångström) et distants de quelques dizaines d'Ångström. Ces amas sont appelés zones de Guinier-Preston — ou zones GP — d'après les noms de leurs découvreurs [90]. Guinier les découvrit en étudiant un « duralumin » alliage d'aluminium et de cuivre, dans lequel ces amas prennent la forme de plaquettes d'épaisseur monoatomique [89,90]. Ces zones GP gênent les mouvements des dislocations et durcissent le métal. La diffusion diffuse due à ces zones prend la forme d'un anneau centré sur les taches de Bragg, dont le rayon correspond à la distance entre amas (un pic de corrélation similaire à celui observé dans les amorphes). On voit clairement sur ces figures que lorsque l'atome le plus diffusant est aussi le plus volumineux, comme l'argent dans AlAg, l'intensité diffusée est plus forte aux petits angles, alors que dans le cas du zinc, plus diffusant mais moins volumineux que l'aluminium, elle est plus faible aux petits angles.

Nous présenterons au chapitre 6.2.3 des résultats montrant un effet encore plus spectaculaire du terme d'interférence $I_A$, qui donne alors naissance à des lignes « blanches » dans les clichés de diffraction. Cette fois-ci, le couplage entre désordre de position et de substitution vient de l'accrochage d'ondes de densité de charge sur les impuretés d'un cristal. Nous allons présenter maintenant une interprétation particulièrement instructive du terme d'interférence $I_A$ à partir de la notion de diffraction holographique.

## 2.4 Problème des phases et holographie

Le terme s'asymétrie $I_A$ provient de l'interférence entre deux types de diffusion. On peut alors proposer une interprétation de ce terme par analogie avec l'holographie, dont le principe repose également sur l'interférence de deux ondes : une onde de référence et une onde diffusée. Cette manière d'interpréter cet effet nous permettra ensuite de faire le lien avec d'autre types de techniques expérimentales donnant accès à la phase du rayonnement diffusé. Cowley [92] a proposé d'employer le terme de *diffraction holographique* [93][4] pour caractériser ces méthodes. Reprenons en effet le principe de l'holographie, illustré sur la figure 5.2, page 53. Pour réaliser un hologramme en optique, on enregistre sur une plaque photographique le réseau d'interférences entre l'onde de référence venant directement d'un

[4]Le titre de la Réf. [93] : "Holographic LEED" contient implicitement l'expression *diffraction holographique*, sans doute employé là pour la première fois.

faisceau Laser et l'onde diffusée par l'objet dont on veut réaliser l'hologramme. L'onde éclairant l'objet est généralement obtenue à partir de l'onde de référence par une lame séparatrice, afin de préserver la cohérence de phase entre l'onde référence et l'onde diffusée. La condition *sine qua non* pour obtenir des interférences est que cette cohérence de phase persiste jusqu'à l'enregistreur, qui se situe à une distance macroscopique de l'objet. C'est pour cette raison qu'un Laser est employé, car il permet d'obtenir un rayon lumineux de grande longueur de cohérence longitudinale. L'amplitude $A_{Holo}(\mathbf{r})$ de l'onde résultante peut s'écrire très simplement :

$$A_{Holo}(\mathbf{r}) = A_{Ref}(\mathbf{r}) + A_{Objet}(\mathbf{r})e^{i\phi_{Objet}(\mathbf{r})}. \tag{2.20}$$

Dans cette formule, $\mathbf{r}$ désigne un point de la photographie et $\phi_{Objet}$ la phase de l'onde diffusée par l'objet par rapport à l'onde de référence. L'intensité est donnée par le carré du module de cette expression :

$$\begin{aligned} I_{Holo}(\mathbf{r}) &= A^2_{Ref}(\mathbf{r}) \\ &+ A_{Ref}(\mathbf{r})A_{Objet}(\mathbf{r})e^{-i\phi_{Objet}(\mathbf{r})} + C.C. \\ &+ A^2_{Objet}(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{2.21}$$

Si l'intensité de l'onde de référence est bien supérieure à celle de l'onde diffusée par l'objet, le dernier terme de cette expression est négligeable. De plus si l'onde de référence n'est pas ou peu structurée, les variations d'intensité viendront *directement* de $A_{Objet}(\mathbf{r})e^{-i\phi_{Objet}}$, dont la phase pourra alors être connue[5].

Le même mécanisme permet de comprendre l'origine du terme d'asymétrie $I_A$ (voir fig. 6.5, page 70). Considérons de nouveau l'expression 2.13 et comparons-la à la formule 2.20 : l'amplitude de la diffusion due au désordre de substitution joue le rôle de l'amplitude de l'onde de référence, alors que l'amplitude due aux déplacements atomiques correspond à celle de l'onde diffusée par l'objet. En effet, si on considère une situation dans laquelle un seul atome A est présent dans une matrice d'atomes B, $\sigma_{\mathbf{q}} = 1$, et le premier terme de 2.13 est une constante égale à $f_A - f_B$. Cette référence donne la diffusion de Laue. L'atome A provoque une déformation du réseau caractérisée par $\mathbf{u_q}$, due par exemple à une distortion élastique ou à l'accrochage d'une onde de densité de charge. Le terme croisé $I_A$ contient donc la phase de la déformation $\mathbf{u_q}$ considéré comme l'objet. Si le terme $I_{depl}$, qui donne l'intensité diffusée par l'objet lui-même, est négligeable par rapport à la diffusion de Laue, (ce qui est le cas dans les expériences que nous décrirons au chapitre 6.2.3), l'intensité diffusée contiendra l'information sur la phase de la distortion *par rapport* à l'impureté. Notons que la condition de cohérence longitudinale, nécessaire dans l'expérience d'optique, est facilement remplie dans cette situation car les faisceaux de rayons X utilisés en laboratoire ont une cohérence longitudinale de l'ordre de quelques centaines d'Ångström.

La même explication s'applique aux expériences de diffraction de photoélectrons [94, 95]. Ces expériences consistent à mesurer les variations d'intensité des photoélectrons en fonction de l'angle entre le détecteur et la surface étudié (voir fig. 5.2, page 53). En illuminant une surface avec un rayonnement X d'énergie $\hbar\omega$, on provoque la création de photoélectrons, dont l'énergie

$$\hbar\omega - E_L - \phi \tag{2.22}$$

est déterminée par l'énergie $E_L$ du niveau de provenance de l'électron et le travail de sortie $\phi$. Le photoélectron est issu d'un atome donné du cristal et joue le rôle « d'onde de

[5]En fait, l'équation 2.21 contient un terme complexe conjugué dont l'effet est de donner une seconde image, centrosymétrique de la première, effet bien connu en holographie. C'est la présence de ce terme qui rend $I_A$ antisymétrique en $\mathbf{q}$.

référence » dans le processus d'interférence. Ce photoélectron est diffusé par son environnement immédiat qui joue ici encore le rôle de l'objet. Les interférences entre les électrons émis par l'atome et les électrons diffusés provoquent des variations d'intensité que l'on peut calculer à partir de l'équation 2.21. Le problème de la cohérence de l'onde de référence se pose ici de manière plus critique car le libre parcours moyen électronique est typiquement de l'ordre de 10 Å aux énergies utilisées (quelques centaines d'eV). L'holographie de photoélectrons ne permet donc d'obtenir que l'environnement immédiat de l'atome émetteur.

Remarquons que ce mécanisme de détermination de la phase est également utilisé en cristallographie dans la méthode de l'atome lourd, ou dans certaines applications de la diffusion anomale. Dans ces deux cas, la méthode utilise les propriétés du terme croisé de l'équation 2.21 : le terme de diffraction holographique.

Pour terminer ce chapitre et préciser les différentes sortes de diffraction que nous avons rencontrées dans ce paragraphe citons dans sa langue J. M. Cowley [92] :

- *Holography refers to the formation or reconstruction of an image from an hologram which is produced by interference of the waves scattered by the object and a reference wave of known form.*

- *A diffraction experiment is one in which the angular distribution of scattered radiation from an object is observed and deductions are made concerning the relative atomic positions on the basis of an averaging over the scattering from large numbers of atoms assumed to have the same environment.*

- *The term "holographic diffraction" may be used to describe a diffraction process in which the waves scattered by one particular type of atom may be considered as providing a reference wave so that the statistics of the distributions of atoms relative to the reference type of atom may be derived.*

## 2.5 Les transitions de phases

Dans la présentation précédente, nous avons introduit les différents types de désordre pouvant exister dans un cristal et décrit leurs effets sur un diagramme de diffusion des rayons X. En fait ce formalisme permet de calculer l'intensité diffusée dans n'importe quel cas, à condition de disposer d'un modèle physique décrivant le système étudié. C'est le cas des transitions de phases, pour lesquelles des modèles théoriques et des approximations éprouvées sont disponibles. Ainsi, les expériences de diffusion des rayons X sont un outil de choix pour l'étude des transitions de phases et des interactions responsables des instabilités qui les provoquent.

Quand on étudie les transitions de phases, le formalisme habituellement utilisé pour calculer la diffusion est basé sur les formules de Van Hove reliant section efficace de diffusion et fonctions de corrélation [96, 97]. La section efficace différentielle partielle est proportionnelle à la fonction de diffusion $S(\mathbf{q}, \omega)$ et vaut :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega dE} \sim S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} d^3\mathbf{r} dt. \tag{2.23}$$

Dans cette expression $G(\mathbf{r}, t)$ est la fonction de corrélation dépendante du temps qui peut s'exprimer :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \int \langle \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_n(0)) \delta(\mathbf{u} + \mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}(t)) \rangle \, d^3\mathbf{u} \tag{2.24}$$

où $\langle ... \rangle$ est la moyenne temporelle. Les expériences classiques de diffraction des rayons X ne permettent pas de mesurer l'énergie des photons diffusés. Aussi, pour obtenir la section efficace différentielle on intègre en énergie l'expression 2.23 pour obtenir :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim S(\mathbf{q}) = \int G(\mathbf{r}, t=0) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \tag{2.25}$$

Cette expression montre que la diffraction des rayons X permet d'obtenir la fonction de corrélation *instantanée* $G(\mathbf{r}, t=0)$ et prouve de manière plus générale l'hypothèse que nous avions utilisée au paragraphe 2.1.

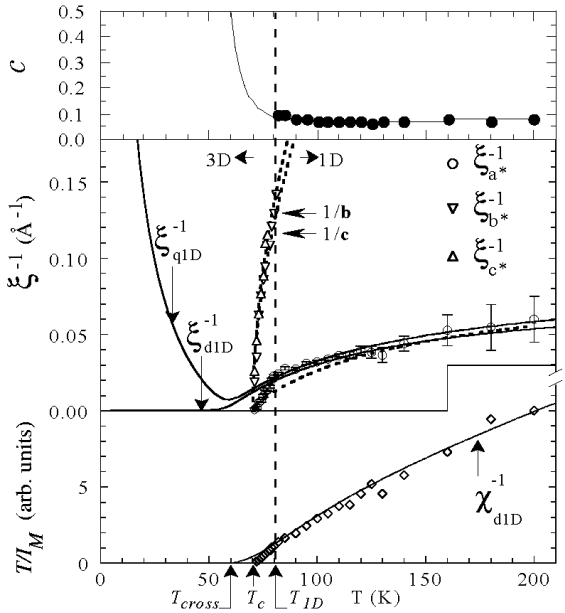


FIG. 2.2 – Dépendance en température de l'inverse des longueurs de corrélations $\xi$ dans trois directions de l'espace et de la susceptibilité associée au paramètre d'ordre de la transition de phase antiferroélectrique du composé DMTTF-CA (D'après ref. [38]). Les lignes continues sont un ajustement par une théorie 1D de la transition, tandis que les lignes en trait pointillé ont été obtenues en traitant les couplages interchaînes dans l'approximation champ moyen.

Que la transition de phases soit de type ordre-désordre ou de type displacif, la grandeur fondamentale pour la décrire est le paramètre d'ordre $\eta_{\mathbf{q}_c}$, où $\mathbf{q}_c$ est le vecteur d'onde critique. Comme le montrent les expressions 2.15 et 2.16, l'intensité diffusée est proportionnelle à la fonction de corrélation du paramètre d'ordre :

$$I \sim \langle \eta_{\mathbf{q}} \eta_{-\mathbf{q}} \rangle . \tag{2.26}$$

Cette fonction de corrélation est reliée à la susceptibilité généralisée $\chi(\mathbf{q})$ par le théorème fluctuation-dissipation dans sa limite classique :

$$\langle \eta_{\mathbf{q}} \eta_{-\mathbf{q}} \rangle - \langle \eta_{\mathbf{q}} \rangle \langle \eta_{-\mathbf{q}} \rangle = k_B T \chi(\mathbf{q}) \tag{2.27}$$

On déduit de cette expression qu'au-dessus de la transition de phase, l'intensité de la diffusion diffuse est proportionnelle à $k_B T \chi(\mathbf{q})$. En-dessous de la transition, l'intensité se décompose

en une partie *diffractée*, proportionnelle au carré du paramètre d'ordre $|\eta_{\mathbf{q}_c}|^2$, et une partie *diffusée* proportionnelle à $k_B T\chi(\mathbf{q})$ comme dans le cas $T > T_c$. Pour modéliser la diffusion diffuse due aux fluctuations prétransitionnelles, il faut alors disposer d'un modèle permettant de calculer $\chi(\mathbf{q})$. Le modèle le plus utilisé s'appuie sur la théorie de Landau-Ginzbourg des transitions de phases du second ordre. $\chi(\mathbf{q})$ prend alors une forme Lorentzienne, que l'on peut écrire comme suit en supposant que x, y et z représentent les axes principaux du système :

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi(\mathbf{q}_c)}{1 + (\xi_x q_x)^2 + (\xi_y q_y)^2 + (\xi_z q_z)^2}. \tag{2.28}$$

Les grandeurs $\xi_{x,y,z}$ sont les longueurs de corrélation, qui divergent à la transition de phase. La figure 2.2 montre le résultat d'une telle analyse, réalisée sur le composé moléculaire DMTTF-CA, qui subit une transition de phase vers un état antiferroélectrique à 70 K [38,98].

À ces trois grandeurs thermodynamiques, paramètre d'ordre, susceptibilité généralisée et longueur de corrélation sont associés des exposants critiques, que l'on peut donc en principe mesurer par des expériences de diffraction [96, 99]. En effet, en fonction de la température réduite $t = (T - T_c)/T_c$, ces grandeurs varient comme :

$$\eta_{\mathbf{q}_c} \sim |t|^{\beta} \text{ pour } T < T_c \tag{2.29}$$

$$\chi(0) \sim |t|^{-\gamma} \text{ et } \xi \sim |t|^{\nu} \tag{2.30}$$

Cependant en pratique, on ne mesure pas directement $\chi(\mathbf{q})$, mais la convolution de cette grandeur avec la fonction de résolution expérimentale. Il faut alors « déconvoluer » le pic, ce qui ajoute des incertitudes aux résultats. Les expériences que nous réalisons au laboratoire sont en général réalisées avec des résolutions typiques de $10^{-2}$ Å$^{-1}$, ce qui nécessite une déconvolution, alors que dans les expériences réalisées dans des centres de rayonnement synchrotron cette valeur est plutôt de l'ordre de $10^{-3}$ Å$^{-1}$ ou $10^{-4}$ Å$^{-1}$.

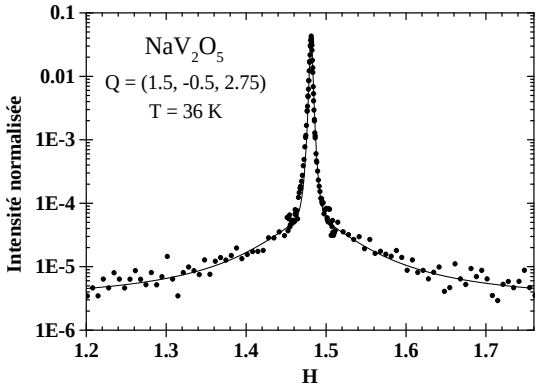


FIG. 2.3 – Profil de la diffusion diffuse le long de $a$ mesuré 2 K au-dessus de la température de transition de phase de $NaV_2O_5$. La courbe correspond à un ajustement par la somme de deux Lorentziennes. Expérience réalisée sur la ligne D2AM à l'ESRF [101].

Il est important de signaler qu'en utilisant le rayonnement synchrotron, un phénomène inattendu apparaît, que nous avons rencontré dans nos propres expériences [101]. Ce phénomène est présent dans presque toutes les transitions de phases étudiées en haute résolution [100]. Il s'agît de l'apparition d'un deuxième pic de diffusion diffuse au voisinage de la transition de phase, beaucoup plus fin et plus intense que la diffusion diffuse normale. Ce deuxième pic

de diffusion diffuse permet de définir une deuxième échelle de longueur dans le mécanisme de transition de phase, ce qui est en contradiction avec la théorie des phénomènes critiques. Ces deux pics sont clairement visibles sur le profil de la figure 2.3, obtenu sur le composé $NaV_2O_5$, qui présente une transition de phase structurale de type ordre de charge à 34 K [32]. Il n'existe pas d'explication satisfaisante de la présence de ces deux longueurs de corrélation et certains auteurs en sont venus à mettre en doute la théorie des phénomènes critiques et les lois d'échelles [100]. Certaines expériences indiquent cependant que le pic le plus étroit trouverait son origine près de la surface de l'échantillon, et il se pourrait que ce comportement soit dû à la présence de défauts près de la surface des échantillons, qui changent le comportement critique du système [102]. La présence de ces deux pics complique bien évidemment la mesure et l'interprétation de la diffusion diffuse à haute résolution, aussi il est important de noter que le pic fin est invisible dans les expériences basse résolution menées en laboratoire. Ces expériences sont donc toujours bien adaptées pour étudier les transitions de phases dans le volume de l'échantillon.

Il existe une interprétation utile de la formule 2.28 lorsque les systèmes étudiés sont très anisotropes. Dans le cas d'un système purement unidimensionnel, dont la direction importante est par exemple **b**, il n'y a pas de corrélations transverses et donc $\xi_x = \xi_z = 0$. La fonction $\chi(\mathbf{q})$ n'a donc pas de structure dans les directions **a** et **c**. Géométriquement, $\chi(\mathbf{q})$ prend alors la forme d'un « plan diffus » de largeur $\xi_y^{-1}$. Les intersections de ces plans diffus (il y a deux plans diffus dans chaque zone de Brillouin) avec la sphère d'Ewald sont des cercles, sur lesquels s'appuient les cônes des faisceaux diffractés. Ces cônes intersectent le film en des courbes qui sont en général des coniques si le film est plan. On obtient alors des *lignes diffuses* sur les clichés de diffraction, qui sont caractéristiques des fluctuations critiques de systèmes unidimensionnels. Nous en verrons des exemples aux paragraphes 3.4.3 et 6.2.3

Revenons aux longueurs de corrélations définies précédemment. Ces longueurs sont reliées aux interactions responsables de la transition de phase. Pour le montrer, prenons le cas simple du modèle d'Ising, qui décrit une transition ordre-désordre à partir d'un Hamiltonien du type :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j \tag{2.31}$$

ou $S_i$ est une variable de pseudo-spin, prenant les valeurs 1 ou -1 et décrivant l'orientation d'un objet (spin, molécule) et $J_{ij}$ est l'interaction d'échange. Cette grandeur est reliée à l'énergie d'interaction entre deux objets situés en $i$ et $j$[6]. La susceptibilité se calcule alors dans l'approximation champ moyen et on trouve :

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{1}{k_B T - J(\mathbf{q})}. \tag{2.32}$$

où $J(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier des constantes $J_{ij}$. Dans le cas d'interactions limitées aux premiers voisins :

$$J(\mathbf{q}) = J_x \cos q_x a + J_y \cos q_y b + J_z \cos q_z c \tag{2.33}$$

En identifiant les expressions 2.28 et 2.32, on trouve :

$$\xi_x = a\sqrt{\frac{J_x}{2k_B(T - T_c)}}, \tag{2.34}$$

[6] $J_{ij}$ est égale à la différence d'énergie entre les configurations $+...-$ et $+...+$ des spins en $i$ et $j$, et peut se calculer directement à partir de l'énergie d'interaction entre les deux spins.

ce qui montre que les longueurs de corrélation sont directement reliées aux énergies en jeu dans le mécanisme de la transition de phase. La variation exacte de la diffusion diffuse dans l'espace réciproque permet donc, à partir d'un modèle, de déterminer les énergies d'interactions dans un solide. C'est ce que nous avons fait dans le cas du $C_{60}$, présenté au chapitre 4.

L'anisotropie des forces à l'origine de la transition se tire également de l'analyse de la diffusion diffuse : c'est une des applications les plus directes de nos expériences [5, 25, 27, 32, 38]. Ainsi par exemple, les courbes de la figure 2.2 montrent clairement que les forces responsables de la transition sont très anisotropes, comme le suggère la structure en chaîne du composé. Ces résultats indiquent aussi qu'en-dessous de la température $T_{1D}$, à laquelle les longueurs de corrélation transverses deviennent comparables aux paramètres de maille, il se produit un changement de régime des fluctuations, qui deviennent tridimensionnelles près de la transition.

Lorsque les interactions $J_{ij}$ sont en compétition, la diffusion diffuse s'écarte des formes Lorentziennes que nous venons d'évoquer. Le système « hésite » entre plusieurs ordres, ce qui donne à la diffusion un aspect insolite. Ces cas particuliers, liés à la présence de *lignes de désordre* dans les diagrammes de phases, seront discutés au chapitre 6.2.3.

Enfin, mentionnons qu'en présence de défauts qui se couplent au paramètre d'ordre, les fluctuations prétransitionnelles changent considérablement et l'ordre à grande distance est en général détruit. Cependant, il n'y a pas de description unifiée de l'effet des défauts car beaucoup de situations sont différentes. Nous rencontrerons ainsi au chapitre 6 des cas pour lesquels les notions de champs aléatoires et de liaisons aléatoires sont pertinentes pour comprendre qualitativement nos expériences. Les défauts peuvent également fixer la phase des ondes de densité de charge (ODC) ou provoquer des oscillations de Friedel. Ces phénomènes ont des effets spectaculaires sur la diffusion diffuse, en provoquant des asymétries d'intensité ou de profil comme nous le verrons au chapitre 6.2.3.

En résumé, les expériences de diffraction des rayons X permettent d'étudier les transitions de phases de différentes manières :

- Dans les systèmes purs, la diffusion des rayons X donne accès aux comportements critiques du paramètre d'ordre, de la susceptibilité généralisée et des longueurs de corrélation.
- L'anisotropie de la diffusion diffuse ainsi que ses variations dans l'espace réciproque permettent de remonter aux interactions responsables de la transition de phase et à leur anisotropie.
- Dans les systèmes contenant des défauts, l'étude de la distribution de la diffusion diffuse apporte des informations sur l'effet de ces défauts ou impuretés sur l'ordre qui est stabilisé.

# Chapitre 3

# Systèmes de basse dimension

Ce chapitre est consacré aux systèmes de basse dimension et à leur propriétés électroniques et structurales. Comme nous le verrons, c'est le caractère unidimensionnel de ces conducteurs qui rend leurs propriétés si diverses, mais aussi si difficiles à comprendre. Dans ce chapitre nous commencerons par présenter succinctement les composés inorganiques comme $NbSe_3$ et les bronzes bleus $K_{0.3}Mo_3$, qui sont des composés modèles pour étudier les ondes de densités de charge. Nous aborderons ensuite l'autre versant des systèmes de basse dimension, les conducteurs moléculaires, dont les propriétés physiques sont plus reliées aux corrélations électroniques. Nous présenterons ensuite quelques notions de la théorie du gaz d'électrons unidimensionnel en interaction, avant d'en venir à nos propres résultats. Ce chapitre servira aussi d'introduction au chapitre 6.2.3, plus spécifiquement consacré aux effets de désordre.

## 3.1 Présentation

### 3.1.1 Les composés inorganiques

Le premier composé inorganique à présenter des propriétés unidimensionnelles est le sel de Krogmannn KCP ($K_2Pt(CN)_4Br_{0.3} \cdot 3.2H_20$). Synthétisé au siècle dernier, il n'a été étudié que dans les années 1970 [105]. Très conducteur à température ambiante ($\sigma_{\|} \sim 2.10^2(\Omega cm)^{-1}$), sa conductivité est également très anisotrope, avec un rapport d'anisotropie de l'ordre de $10^5$. C'est dans ce métal très anisotrope qu'a été découverte l'instabilité de Peierls [106], que nous décrirons plus précisément dans la suite.

Certaines familles d'oxydes de métaux de transition présentent également des propriétés unidimentionnelles marquées. C'est le cas des « bronzes » de molybdène, de formule générique $A_{0.3}MoO_3$, où A est un alcalin comme K ou Rb [107]. Ces bronzes bleus, que l'on nomme ainsi à cause de leur éclat métallique bleuté, ont une structure assez complexe, représentée sur la figure 3.1. Les unités de base sont des clusters de 10 octaèdres $MoO_6$, qui s'assemblent par leur sommet le long de la direction **b**, de plus haute conductivité. Ces clusters se joignent également dans la direction **a**+2**c** pour former des plans, séparés dans la troisième direction 2**a**$^*$-**c**$^*$ par les atomes A, donneurs d'électrons. Cette anisotropie se retrouve dans l'anisotropie de conductivité, donnée par $\sigma_{\mathbf{b}} : \sigma_{\mathbf{a}+2\mathbf{c}} : \sigma_{2\mathbf{a}^*-\mathbf{c}^*} \sim 1 : 2.10^{-2} : 10^{-3}$ avec $\sigma_{\mathbf{b}} \sim 1500\ (\Omega cm)^{-1}$ à 300 K. Seules les orbitales des atomes de molybdène du centre des clusters (atome Mo(2) et Mo(3) sur le schéma) contribuent aux deux bandes de conduction du bronze bleu. Les atomes A donnent 3 électrons et remplissent ces deux bandes environ aux 3/4. Le bronze bleu subit une transition de Peierls à $T_p$=183 K [107].

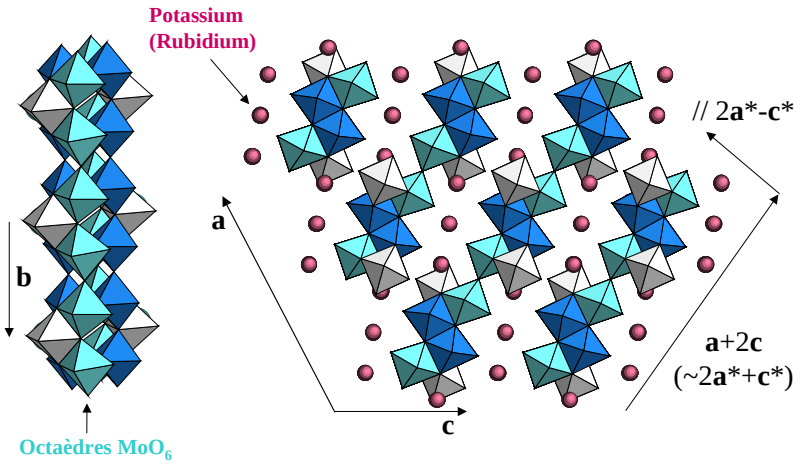


FIG. 3.1 – Structure du bronze bleu. Les polyèdres blancs, bleu foncé et bleu clair, représentent les octaédres $MoO_6$ centrés sur les atomes Mo(1), Mo(2) et Mo(3) respectivement.

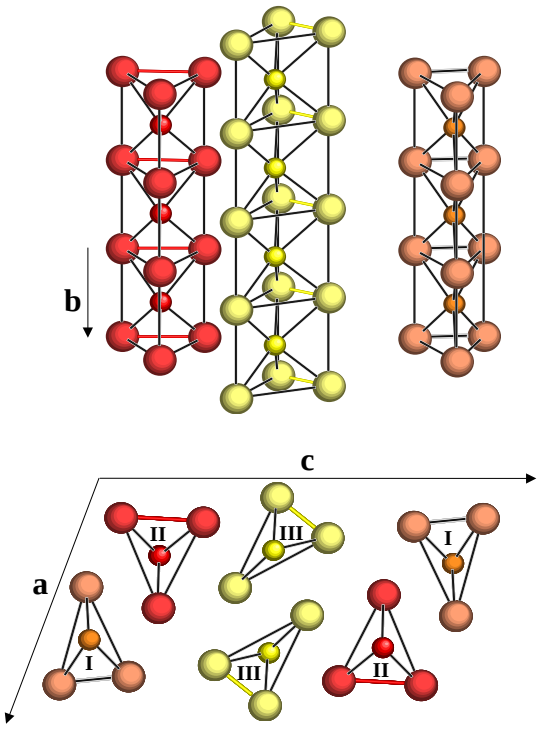


FIG. 3.2 – Structure de $NbSe_3$. Les couleurs utilisées pour les chaînes, tirées de [108], caractérisent les liaisons Se-Se courtes (jaunes), moyennes (orange) et longues (rouge)

L'autre famille de composés inorganiques 1D consiste en des chalcogénures de métaux de transition, de formule $MX_n$ ou $(MX_4)_nY$ [109]. $NbSe_3$ est un des composés unidimensionnels qui a été le plus étudié. Sa structure, représentée Fig. 3.2, consiste en trois types de chaînes, formées de primes $NbSe_6$ qui partagent leur base triangulaire. Seules les chaînes de type I et III sont métalliques, car dans celles-ci deux atomes Se forment une paire $Se_2^-$. La conductivité dans la direction des chaînes vaut $\sigma_b \sim 3000\ (\Omega cm)^{-1}$ à 300 K, mais l'anisotropie de conductivié $\sigma_b : \sigma_c$ n'est que de 10. $NbSe_3$ subit deux transitions de Peierls à $T_{c1}$=145 K et $T_{c2}$=59 K qui affectent respectivement les chaînes III et I.

### 3.1.2 Les composés organiques

Le premier conducteur organique — qui n'était pas stable — a été obtenu en 1954 en exposant la molécule pérylène à du brome [110]. Cependant, c'est la découverte de la molécule TCNQ (tétracyanoquinone) en 1960 [111] et des premiers composés métalliques comme Qn-$(TCNQ)_2$, à la conductivité de 100 $(\Omega cm)^{-1}$, qui suscitèrent l'intérêt pour ce type de composés. TCNQ est une molécule acceptrice d'électrons. Le donneur TTF (tétrathiafulvalène) fut synthétisé par F. Wudl en 1972 [112], puis associé à TCNQ pour obtenir l'un des composé les plus célèbre du domaine : TTF-TCNQ [113, 114].

TTF-TCNQ, dont la conductivité à l'ambiante vaut environ 500 $(\Omega cm)^{-1}$, présente même un pic de conductivité à 60 K à une valeur de $5.10^4 - 10^5\ (\Omega cm)^{-1}$, juste avant la stabilisation d'un état isolant dit « onde de densité de charge » à plus basse température. Cette transition de phase, dite transition de Peierls, loin d'être sans importance, est *intrinsèquement* reliée à la structure unidimensionnelles de ces composés organiques.

En effet, à de rares exceptions près, les molécules entrant dans la composition des conducteurs organiques sont planes. Cette caractéristique leur permet de s'empiler dans une direction, ce qui autorise le recouvrement de leurs orbitales $\pi$. Une chaîne est ainsi obtenue. Cependant, pour que ce système électronique présente des propriétés métalliques, plusieurs conditions doivent être remplies.

- Il faut ajouter des porteurs à la dernière bande d'énergie permise : des électrons à une LUMO — lowest unoccupied molecular orbital — des trous à une HOMO — highest occupied molecular orbital. Ceci peut se faire par exemple par un transfert de charge d'une molécule donneuse à une molécule acceptrice comme dans le cas de TTF-TCNQ. Plus généralement, c'est la présence d'un anion $X^-$ (ou d'un cation) qui permet d'obtenir des sels dits « à radicaux cations », comme les sels de Bechgaard $(TMTSF)_2X$.

- Il faut que la largeur de la bande de conduction obtenue soit supérieure, ou de manière moins restrictive, du même ordre de grandeur que l'énergie des interactions répulsives coulombiennes entre électrons. Dans le cas où les interactions électroniques sont plus forte on s'attend à observer un isolant de Mott. Dans les conducteurs organiques l'ordre de grandeur de la largeur de bande est de l'ordre de 0.5 eV à 1 eV[1]. L'énergie de répulsion coulombienne « nue », estimée simplement à partir de la distance caractéristique de 3 Å à 7 Å, (taille d'une simple molécule ou distance typique entre molécules) vaut de 2 à 4 eV [115]. Cependant, comme les molécules organiques sont fortement polarisables, l'interaction est écrantée et on estime son ordre de grandeur à 0.3-0.5 eV [117]. La similitude de ces deux énergies, qui autorise l'état métallique effectivement observé dans les conducteurs organiques, est aussi à la base des propriétés fascinantes de ces systèmes.

[1] La largeur de bande est égale à $4t$, où $t$ est l'intégrale de recouvrement définie en 3.2.1.

Les conditions précédentes sont réalisées dans la plupart des matériaux organiques. Cependant, l'empilement des molécules dans une direction privilégiée donne un caractère *unidimensionnel* à tous ces matériaux. Et l'on sait depuis Peierls [116] qu'un gaz d'électrons 1D sans interactions est instable à 0 K : son état fondamental n'est pas métallique mais isolant. Dans cette approche, un système unidimensionnel subit toujours une transition métal-isolant dite de Peierls. Cette transition, dont nous reparlerons plus loin, est une transition qui entraîne l'ouverture d'une bande d'énergie interdite de largeur $\Delta$ au niveau de Fermi (le « gap » de Peierls). Elle a été découverte en 1973 dans le sel de Krogmann $K_2Pt(CN)_4xH_20$ [106]. La transition de Peierls sera ensuite découverte dans d'autres systèmes comme les dichalcogénures de métaux de transitions [118], les bronzes de molybdène $K_{0.3}MoO_3$ [119, 120], les bronzes de tungstènes [121] ou les trichalcogénures comme $TaS_3$, $NbSe_3$, $(TaSe_4)_2I$ [109], pour ne citer que les plus connus.

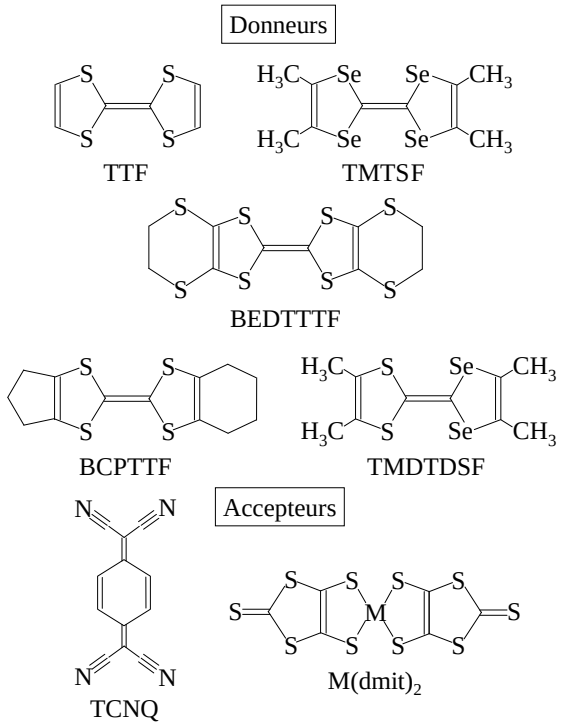


FIG. 3.3 – Quelques exemples de molécules donneuses et acceptrices

Comme nous venons de le voir, l'état métallique a été observé dans TTF-TCNQ en 1973, mais TTF-TCNQ présentait une transition de Peierls à 50 K [122, 123]. Pour rendre le système moins unidimensionnel, donc moins enclin à subir une transition métal-isolant, la stratégie utilisée était d'appliquer une pression. Mais dans TTF-TCNQ, la transition subsistait jusqu'a une pression de 35 kbar, ce qui excluait la stabilisation d'un état métallique à basse température [117]. Il faudra attendre décembre 1979 pour que la dénomination de « supraconductivité organiques » devienne inséparable de celle de « conductivité organiques » [124]. Celle-ci fut découverte dans une autre série de conducteurs de formule générale $(TMTSF)_2X$, qui sont des sels de radicaux cations et non plus des sels à transfert

de charge : les sels de Bechgaard [125]. Le prototype de ces conducteurs, $(TMTSF)_2PF_6$ est conducteur à l'ambiante (500 $(\Omega cm)^{-1}$) et subit une transition de phase métal-isolant à 12 K, vers un état onde de densité de spin et non onde de densité de charge. Cette transition indiquait donc un rôle différent des interactions électroniques et présageait de nouvelles propriétés physiques. La supraconductivité fut stabilisée en-dessous de 1 K sous une pression de 9 kbar [125].

La supraconductivité, phénomène spectaculaire, n'est pas la seule propriété physique intéressante des conducteurs de basse dimension. Au contraire, c'est la richesse des états fondamentaux observés qui est à l'origine de notre meilleure compréhension des propriétés d'un gaz d'électrons. Ainsi, l'étude des systèmes de basse dimension a permis de mettre en évidence une compétition entre état onde de densité de charge (ODC), état non magnétique dit « spin-Peierls » (SP), état onde de densité de spin (ODS), antiferromagnétisme (AF) et de découvrir les phases ODS induites par le champ magnétique. C'est cette diversité d'état fondamentaux qui est évidemment riche d'information sur les interactions entre les électrons, leur spin et le réseau. Mais la raison profonde de cette variété, tient au fait que la physique des conducteurs organiques relève de la physique des *systèmes électroniques de basse dimension.*

Les premiers métaux moléculaires comme TTF-TCNQ étaient donc unidimensionnels et de ce fait ils présentaient une physique très riche, mais peu favorable à la supraconductivité. Les premiers supraconducteurs organiques étaient déjà bien moins anisotropes que leurs prédécesseurs métalliques. Voulant éliminer les transitions de phases typiques des basses dimensions, les chimistes ont cherché à synthétiser des molécules pouvant donner des systèmes plus isotropes. La voie était étroite cependant, car il fallait garder le caractère métallique dû au recouvrement des orbitales $\pi$, facilité par l'empilement des molécules... La première molécule ayant donné des conducteurs et supraconducteurs bidimensionnels est la molécule BEDT-TTF (bis-éthylènedithio-TTF) [127]. Cette molécule permettait d'obtenir des contacts transverses S-S favorisant la conduction dans d'autres directions. Pour un même anion X, de nombreuses phases ont été découvertes, en particulier des phases dites $\kappa$ dans lesquelles les molécules se regroupent en dimères, faisant ainsi perdre le caractère unidimensionel au composé [128]. Si l'on excepte les composés à base de $C_{60}$, ces phases sont à ce jour les métaux moléculaires possédant les plus hautes températures critiques[2] et elles ont un caractère fortement *bidimensionnel.* D'autres molécules ont été synthétisées, comme les $M(dmit)_2$, (où M est un métal comme le Ni, Pt, Pd), qui associées à des donneurs de la famille de TTF, ont également donné des conducteurs et supraconducteurs. Ces composés seront présentés au paragraphe 3.4.3.

## 3.2 Quelques considérations théoriques.

La physique du gaz d'électrons unidimensionnel s'est développée à la fin des années 1970 [129, 130], mais continue d'être en plein développement actuellement. En effet, que ce soient les propriétés électroniques des nanotubes de carbones, réalisation expérimentale d'un fil unique conducteur, ou celles des oxydes supraconducteurs haut $T_c$, nombreuses sont les propriétés physiques encore incomprises qui font appel, de près ou de loin, à la physique des électrons 1D. Il est évidemment difficile de résumer en une seule section les nombreuses études théoriques consacrées à ce domaine. Aussi, nous nous contenterons de présenter brièvement les théories classiques des états fondamentaux observés dans les systèmes de basse dimension, dans le but de mieux situer les résultats de nos propres expériences.

[2]Le record de supraconductivité organique ($T_c$=12,8 K à 0,3 kbar) a été obtenu dans le composé $\kappa-(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$.

### 3.2.1 L'instabilité de Peierls

L'instabilité de Peierls domine la physique à une dimension, même si celle-ci ne peut être réduite à ce seul phénomène. On sait depuis Peierls [131] qu'un gaz d'électrons unidimensionnel est instable vis-à-vis de l'ouverture d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi, de largeur $2\Delta$. Il en résulte une modulation de la densité de charge électronique au vecteur d'onde $2k_F$, appelée par abus de language « onde de densité de charge »[3] (ODC), associée à une distortion périodique de réseau au même vecteur d'onde. L'instabilité est due à la divergence de la fonction de réponse électron-trou $\chi_e(\mathbf{q}, T)$, appelée fonction de Lindhard, définie par :

$$\chi_e(\mathbf{q}, T) = -\sum_k \frac{f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) - f(\mathcal{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}))}{\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mathcal{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})}, \tag{3.1}$$

où $f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))$ est la fonction de Fermi-Dirac et $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ la relation de dispersion des énergies électroniques (Fig. 3.4 a)). Cette fonction présente une divergence au vecteur $\mathbf{q}$, lorsque beaucoup d'états de la surface de Fermi séparés de $\mathbf{q}$ ont la même énergie. Pour un système unidimensionnel, cette divergence se produit au vecteur $2k_F$, vecteur pour lequel une partie de la surface de Fermi se translate sur elle même (voir fig. 3.4 b)). Cet emboîtement de la surface de Fermi (« nesting » en anglais), est caractéristique des systèmes unidimensionnels. Cependant il peut être réalisé pour des systèmes quasi-unidimensionnels, ou même certains systèmes bidimensionnels, comme nous le verrons plus loin.

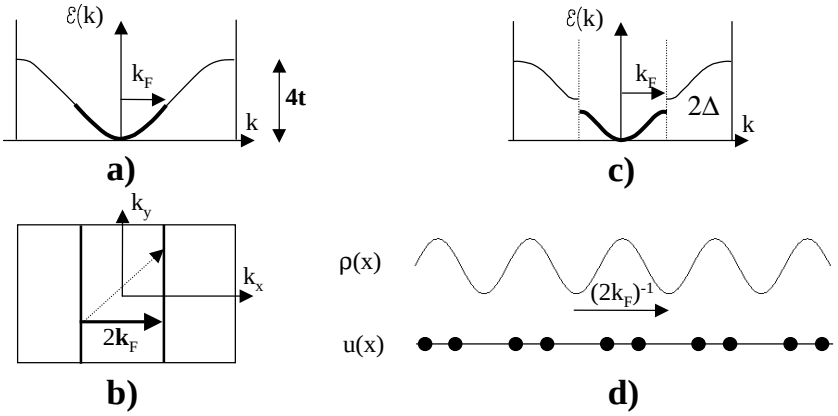


FIG. 3.4 – a) Relation de dispersion $\mathcal{E}(k)$ d'un métal unidimensionnel et b) surface de Fermi correspondante. Le vecteur d'emboîtement $2k_F$ est indiqué. c) Relation de dispersion dans l'état de Peierls. d) Représentation schématique d'une onde de modulation de lien, composée d'une onde de densité de charge $\rho(x)$ et d'une modulation de réseau en quadrature $u(x)$.

Au vecteur d'onde $2k_F$, la fonction de réponse électron-trou s'exprime :

$$\chi_e(2k_F, T) = N(E_F) Log(E_c/k_B T) \tag{3.2}$$

où $N(E_F)$ est la densité d'état au niveau de Fermi et $E_c$ une énergie de coupure de l'ordre de $E_F$. Cette expression montre clairement que la fonction de réponse ne diverge qu'à

[3] Le terme d'« onde » incite à penser que la modulation électronique se propage. En fait elle est statique et ne peut se déplacer que sous l'action d'un champ électrique.

température nulle. Ce résultat est cohérent avec le théorème de Landau-Peierls, qui interdit l'existence d'une transition de phase à 1D à température finie. Pour un gaz d'électrons sans interaction, la stabilisation de la phase isolante passe par les interactions transverses, mais avant tout par le couplage électron-phonon.

Des ondes de densité de charge pures sont expérimentalement difficiles à mettre en évidence. Nous en verrons plus loin quelques exemples. Ce qui est appelé couramment état ODC est en fait l'association d'une modulation de charge et d'une modulation du réseau à $2k_F$. Dans le mécanisme classique de la transition de Peierls, le potentiel perturbateur auquel répond le gaz d'électrons est dû au déplacement des atomes, par l'intermédiaire du couplage électron-phonon. La manière la plus simple de modéliser un tel couplage est de faire dépendre les énergies du système des positions des atomes $u_i$ ou, comme dans les composés moléculaires, d'une variable intramoléculaire $v_i$. Partons d'un Hamiltonien qui s'écrit :

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon n_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} t(c^\dagger_{i,\sigma} c_{i+1,\sigma} + c_{i,\sigma} c^\dagger_{i+1,\sigma}) + H_{ph}, \tag{3.3}$$

où $c^\dagger_{i,\sigma}$ ($c_{i,\sigma}$) est l'opérateur de création (annihilation) d'un électron de spin $\sigma$ (+ ou −) au site i, $n_{i,\sigma}$ la densité d'électron de spin $\sigma$ au site i, $t$ l'intégrale de transfert entre deux sites voisins et $\epsilon$ est une énergie de site. Le couplage électron-phonon s'introduit en écrivant :

$$\epsilon = \epsilon_0 + \beta v_i \tag{3.4}$$

$$t = t_0 + \alpha(u_{i+1} - u_i) \tag{3.5}$$

Le premier cas correspond au cas dit de Holstein et le second au cas dit SSH (Su-Schrieffer-Heeger), le plus couramment utilisé. $H_{ph}$ est l'Hamiltonnien des phonons, dont la forme exacte dépend du modèle utilisé. On l'écrit généralement :

$$H_{ph} = \frac{K_1}{2} \sum_i (u_{i+1} - u_i)^2 + \frac{K_2}{2} \sum_i v_i^2 \tag{3.6}$$

Par l'intermédiaire des couplages $\alpha$ et $\beta$, les phonons induisent un potentiel perturbateur sur le système électronique, qui répond par $\chi_e(\mathbf{q}, T)$ en modulant sa densité électronique[4] au vecteur $2k_F$. Cet écrantage amollit le mode de phonon à $2k_F$, ce qui a pour effet d'amplifier le potentiel perturbateur. Cette description classique de la transition de Peierls prévoit donc l'apparition d'un mode de phonon « mou » à $2k_F$. Ce mode a été effectivement observé par diffusion de neutrons dans le bronze bleu de molybdène [132].

Bien que cette distinction soit inutile dans la plupart des cas, il est important de noter que selon le type de couplage électron-phonon, (SSH ou Holstein) la modulation effectivement réalisée n'est pas de même nature. Ainsi, dans le cas le plus classique de SSH, la phase basse température correspond à une onde de modulation de lien (Bond Order Wave-BOW en anglais), car ce sont les intégrales de transfert $t$ qui sont modulées, et par conséquent les distances entre atomes par la constante de couplage $\alpha$[5] (voir fig. 3.4 d)). Dans le cas où l'énergie de site $\epsilon$ est modulée (Holstein) on parle d'onde de densité de charge de site ou plus simplement d'onde de densité de charge (ODC). Ces phases n'ont pas les mêmes propriétés et peuvent entrer en compétition pour certaines valeurs du remplissage électronique, ce que nous discuterons plus loin.

[4]Il est plus physique de dire que le gaz d'électrons écrante le potentiel perturbateur dû aux phonons. Cette manière de décrire le phénomène permet de comprendre que les électrons sont considérés dans une hypothèse adiabatique, dans laquelle, plus rapides que les phonons, ils peuvent suivre les mouvements des atomes. Cette hypothèse sera discutée dans la suite.

[5]Bien que la notation ne soit pas très utilisée nous utiliserons l'abrévation OML pour Onde de Modulation de Lien.

Quelquesoit la nature de l'état ODC, la relation de dispersion correspondante $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ présente une bande interdite de largeur $2\Delta$ (voir fig. 3.4 c)). L'état ODC n'est stabilisé que parce que le gain d'énergie électronique obtenu par ouverture du « gap » ($E_e \sim -\Delta^2 \ln \Delta$) surpasse la perte d'énergie élastique ($E_l \sim \Delta^2$) de la distorsion de réseau.

Les états ODC les plus couramment observés sont des ondes de modulation de lien. Par exemple dans TTF-TCNQ, les déplacements les plus importants sont des déplacements de type acoustiques, c'est-à-dire intermoléculaires : ces déplacements modulent les intégrales de transfert entre molécules. Lorsque la distinction entre ODC et OML est sans conséquence, ce qui est le cas général, nous parlerons d'ODC.

Quel est le paramètre d'ordre de la transition de Peierls? Remarquons d'abord que dans un certain nombre de systèmes, comme les sels à transfert de charge, les bronzes de molybdène ou de tungstène ou les trichalcogénures, le vecteur $2k_F$ n'a pas de raison d'être commensurable avec le paramètre de réseau. C'est pourquoi la phase $\varphi$ de l'ODC par rapport au réseau peut prendre n'importe quelle valeur, ce qui ajoute un degré de liberté à l'ODC. Certains auteurs définissent le « gap » complexe $\Delta \exp i\varphi$ comme le paramètre d'ordre de la transition, nul dans la phase métallique. Il est également possible de le définir par l'amplitude complexe de l'ODC qui est une grandeur plus facile à concevoir. La densité de charge et la modulation de réseau s'écrivent alors :

$$\rho(x) = \rho_0 + \delta\rho \cos(2k_F x + \varphi) \tag{3.7}$$

$$u(x) = u_0 \sin(2k_F x + \varphi). \tag{3.8}$$

L'ODC possède donc deux degrés de liberté son amplitude $\delta\rho$ (ou $u_0$) et sa phase $\varphi$ : le paramètre d'ordre est $\delta\rho \exp i\varphi$. Notons que dans les expressions 3.7 et 3.8, nous avons considéré que la modulation de réseau est en quadrature avec la densité de charge, ce qui est typiquement le cas d'une OML (voir page 70).

L'importance du réseau dans ce type de transition, ainsi que son observation directe par diffraction des rayons X, amène naturellement à introduire une fonction de réponse du réseau $\chi_u(\mathbf{q}, T)$, qui peut-être mesurée par diffusion des rayons X. Son expression champ moyen s'écrit :

$$\chi_u(\mathbf{q}, T) = \frac{1}{1 - \lambda_{\mathbf{q}}^2 \chi_e(\mathbf{q}, T)}, \tag{3.9}$$

où $\lambda_{\mathbf{q}} = g_{\mathbf{q}}^2/\hbar\omega_{\mathbf{q}}$. $g_{\mathbf{q}}$ est la constante de couplage électron-phonon, proportionnelle à $\alpha$ (ou $\beta$) et $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ est l'énergie du mode de phonon couplé aux électrons. Cette formule permet de comprendre l'existence d'une transition de phase dans les systèmes réel. Valable aussi bien à 1D qu'à 3D, elle fait apparaître une transition de phase à une température $T_c^{cm}$, dite température de champ moyen. Ce résultat est évidemment impossible dans un système 1D, dans lequel on sait que les transitions de phases sont interdites à $T \neq 0$, les fluctuations thermiques détruisant tout ordre à grande distance. Cependant, des calculs exacts [117] montrent qu'au-dessus de $T_c^{cm}/3$ on observe un régime de fluctuation d'amplitude du paramètre d'ordre et en-dessous des fluctuations de sa phase, qui sont de bien moindre énergie. $T_c^{cm}/3$ est donc voisine de la température de transition de phase observée.

Signalons enfin que la susceptibilité $\chi_e(\mathbf{q}, T)$ peut maintenant se calculer par des calculs *ab initio* et être comparée aux mesures de diffusion diffuse des rayons X [36].

Comme nous l'avons vu, ce sont les interactions transverses qui stabilisent les états ODC. Ainsi, bien que $\chi_u(q, T)$ diverge pour $q = 2k_F$, les composantes transverses du vecteur de meilleur « nesting » ne sont pas fixées par un mécanisme purement 1D. Pour que $\chi_u(q, T)$ diverge pour un vecteur d'onde tridimensionnel donné, trois types de couplage sont habituellement distingués.

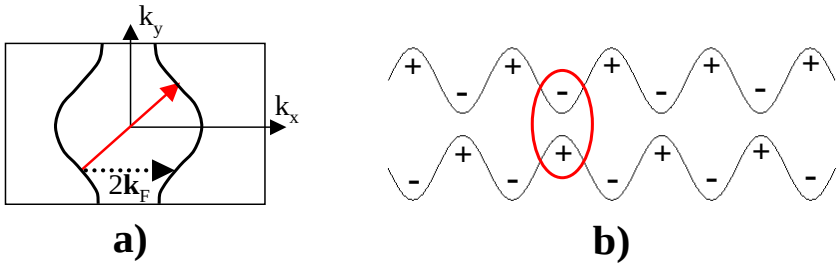


FIG. 3.5 – a) Surface de Fermi d'un métal quasi-unidimensionnel. Le vecteur d'emboîtement, indiqué en rouge, possède une composante transverse qui dépend de la manière dont la surface de Fermi est gondolée. b) Représentation schématique de deux ODC dephasées de $\pi$. Cette situation minimise l'interaction Coulombienne entre les charges.

- Le couplage élastique. La formule précédente montre que même si le système est purement unidimensionnel du point de vue électronique, les constantes de couplage et de réseau dépendent des trois directions de l'espace. Cette dépendance peut fixer la composante transverse du vecteur d'onde et stabiliser les états basse température. Ce mécanisme est en général négligé.
- Le couplage tunnel (voir fig. 3.5 a)). En présence d'intégrales de transfert transverses, la surface de Fermi s'écarte de sa forme plane et l'emboîtement ne devient important que pour un vecteur d'onde donné *i.e.* la fonction de réponse $\chi_e(q,T)$ a un maximum pour un certaine valeur du vecteur d'onde transverse. Ce cas se présente dans des composés quasi-1D.
- Le couplage Coulombien (voir fig. 3.5 b)). La modulation unidimensionnelle de la densité de *charge* interagît avec les autres charges du système et en particulier avec les ODC développées sur les chaînes voisines. Il est clair que deux ODC sur des chaînes adjacentes minimisent leur énergie d'interaction coulombienne si un excès de charge se met face à un défaut de charge, c'est-à-dire si ces ODC se mettent en opposition de phase. Ce mécanisme est invoqué dans presque tous les composés subissant des transitions de Peierls comme par exemple TTF-TCNQ.

Nous allons maintenant voir que dans les systèmes de basse dimension, les interactions électroniques ont un rôle bien plus important que celui de stabiliser l'ordre transverse de l'état ODC, car elles sont responsables de nouvelles instabilités.

### 3.2.2 Les interactions électroniques

#### Le liquide de Luttinger

Les interactions électroniques changent profondément la nature des instabilités d'un gaz d'électrons unidimensionnel. À trois dimensions, un système d'électrons en interactions est un *liquide de Fermi*. Dans ce dernier, l'état du système est déterminé par la surface de Fermi et les excitations ont de faibles énergies comparées à l'énergie de Fermi : c'est un gaz de « quasi-particules ».

À une dimension, à cause de la divergence de la fonction de réponse électron-trou, la théorie du liquide de Fermi n'est plus valable et d'autres approches doivent être utilisées. La première théorie du gaz d'électrons 1D, dite « $g$-ologie » [129], linéarise la relation de disper-

sion $\mathcal{E}(\mathbf{k})$ au voisinage du niveau de Fermi et décompose les interactions entre électrons en des termes d'amplitude $g_i$[6]. Suivant les valeurs de ces constantes, les principales instabilités sont déterminées par des calculs perturbatifs. Cependant, ces calculs ne permettent pas de traiter les couplages forts. Aussi, la méthode actuellement le plus utilisée est la description en terme de *liquide de Luttinger*, qui sert de cadre pour décrire les instabilités 1D [136,138,139]. En effet, pour certaines valeurs des constantes $g_i$ ($g_1 = g_3 = 0$) l'Hamiltonien d'interaction peut être résolu exactement.

Ce modèle, dit de Tomonaga-Luttinger, joue alors pour le système 1D d'électrons en interaction le même rôle que le liquide de Fermi 3D pour le gaz d'électrons sans interaction. Par analogie on parle alors de liquide de Luttinger. Dans ce type de modèle, les excitations élémentaires sont des excitations collectives de spin et de charge et non plus des quasi-particules. La figure 3.6 indique les régions où les instabilités de type onde de densité de charge (ODC), onde de densité de spin (ODS), supraconductivité singulet (SS) ou triplet (ST) sont dominantes. Ces régions sont déterminées par la connaissance de la compressibilité relative du gaz d'électrons $K_\rho$, qui dépend des constantes d'interactions, et de la constante de diffusion vers l'arrière $g_1$. $K_\rho$ diminue quand la force et la portée des interactions électroniques augmentent, le cas d'électrons sans interactions correspondant à $K_\rho = 1$. Pour des interactions répulsives ($0 \leq K_\rho \leq 1$), des instabilités de type onde de densité se développent. De manière remarquable, les fonctions de corrélations de ces instabilités sont des lois de puissance non-universelles,[7] dont les exposants sont déterminés par $K_\rho$ (voir par exemple les formules 3.10 et 3.11). De plus, le liquide de Luttinger possède d'autre propriétés remarquables comme la séparation spin-charge, ou l'absence de discontinuité de la densité d'état au niveau de Fermi [139]. Ces propriétés, caractéristiques du liquide de Luttinger, invalident la théorie du liquide de Fermi à 1D. Dans cette approche, une transition de localisation de charge (transition de Mott) est observée si $K_\rho$ est inférieur à une valeur limite qui dépend du remplissage électronique. Pour une bande 1/4 remplie cette valeur est $K_\rho$=1/4, ce qui correspond à des interactions très répulsives. Pour une bande 1/2 remplie $K_\rho$=1 [140]. Quand le système présente un « gap » de charge (isolant de Mott), les charges sont localisées mais le secteur de spin reste décrit par un liquide de Luttinger. Quand le système présente un « gap » de spin on le décrit par un liquide dit de Luther-Emery dans lequel le secteur de charge reste décrit par un liquide de Luttinger.

Remarquons que la théorie du liquide de Luttinger ne distingue généralement pas entre les instabilités ODC de site et de lien, ce qui est important du point de vue expérimental. Ces distinctions sont plutôt faites à partir de modèles plus spécifiques, comme le modèle de Hubbard étendu. Par contre, le liquide de Luttinger semble un bon modèle pour décrire les phases haute température de certains conducteurs organiques, mais la question est loin d'être encore résolue car il n'y pas pour l'instant d'accord quantitatif entre théorie et expérience [136,171]. Le liquide de Luttinger reste malgré tout le prototype d'un gaz d'électrons fortement corrélés unidimensionnel. Mentionnons aussi que le liquide de Luther-Emery a été récemment invoqué [137] pour expliquer les propriétés spectrales de composés comme le bronze bleu $K_{0.3}MoO_3$, ayant un état fondamental $2k_F$-ODC. En effet, ce liquide possède un pseudo-gap dans les degrés de liberté de spin et développe des instabilités ODC. Dans ce cas également

[6]Dans un gaz d'électrons 1D, deux électrons situés à gauche (d'impulsion $-k_F$) ou à droite (d'impulsion $k_F$) de la surface de Fermi interagissent par des termes d'amplitude $g_i$. $g_1$ décrit les diffusions vers l'arrière, $(k_F;-k_F) \rightarrow (-k_F;k_F)$, $g_2$ les diffusions vers l'avant, $(k_F;-k_F) \rightarrow (k_F;-k_F)$. $g_4$ les diffusions du type $(k_F;k_F) \rightarrow (k_F;k_F)$. On distingue parfois les diffusions avec ($g_{i\perp}$) ou sans ($g_{i\|}$) retournement de spin. Dans le cas d'un demi-remplissage, la diffusion du type $(k_F;k_F) \rightarrow (-k_F;-k_F)$ devient possible car le transfert de moment de $4k_F$ est un vecteur du réseau réciproque : son amplitude est donne par $g_3$. Deux modèles particuliers sont exactement soluble : le modèle de Tomonaga-Luttinger, correspondant au cas $g_1 = g_3 = 0$ et le modèle de Luther-Emery correspondant à une valeur particulière de $g_1 < 0$.

[7]Et non plus des divergences logarithmiques comme pour un gaz d'électrons sans interactions.

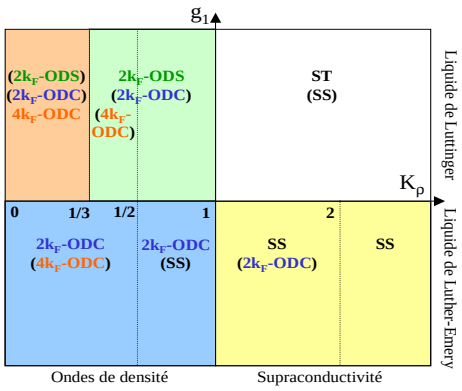


FIG. 3.6 – « Diagramme de phases » d'un gaz d'électrons 1D fortement corrélé, en fonction des constantes $K_\rho$ et $g_1$. Les instabilités les moins fortes sont entre parenthèses.

aucun accord quantitatif n'a été obtenu.

Un des effets les plus important des interactions entre électrons est de révéler où de donner naissance à de nouvelles instabilités. Ainsi, l'instabilité onde de densité de spin devient dominante pour certaines valeurs des constantes d'interaction. Des état fondamentaux de type ODS sont effectivement observés dans de nombreux sels à transfert de charge. Comme la densité électronique $\rho$ d'un gaz d'électrons 1D est égale à $4k_F$, la distance moyenne entre électrons est $2\pi/4k_F$. Qualitativement, on peut donc s'attendre à l'apparition d'une instabilité de type onde de densité de charge à $4k_F$ ($4k_F$-ODC) en présence de fortes interactions entre électrons. Cette instabilité peut stabiliser un cristal dit de Wigner si les charges se localisent complètement. En fait, l'instabilité à $4k_F$-ODC, similaire à l'instabilité $2k_F$-ODC, apparaît naturellement lorsqu'on augmente les interactions entre électrons [142]. Une manière élégante de décrire ces deux instablités est d'exprimer les fonctions de réponse à $2k_F$ à $4k_F$, en fonction de $K_\rho$ on trouve alors :

$$\chi_e(2k_F,T) = N(E_F)(E_c/k_BT)^{1-K_\rho} \tag{3.10}$$
$$\chi_e(4k_F,T) = N(E_F)(E_c/k_BT)^{2-4K_\rho}. \tag{3.11}$$

On voit clairement sur ces expressions que $\chi_e(4k_F,T)$ diverge si les interactions sont assez fortes, c'est-à-dire si $K_\rho \leq 1/2$, et domine $\chi_e(2k_F,T)$ si $K_\rho \leq 1/3$. Les exemples expérimentaux correspondant le mieux à ces analyses sont les composés bi-chaînes de la famille de TTF-TCNQ [123,134]. Les instabilités à $4k_F$ fournissent les preuves les plus directes de l'existence d'interactions entre électrons dans ces systèmes [135] et sont interprétables au moins qualitativement dans le cadre du modèle du liquide de Luttinger.

Les instabilités dont nous venons de parler sont caractéristiques d'un système électronique unidimensionnel. Cependant, certains de ces états fondamentaux n'existent pas à 1D, même à température nulle. C'est le cas de l'état ODS [149] qui, étant déstabilisé par les fluctuations quantiques de spin, ne présente pas d'ordre à grande distance à T=0 K, mais un quasi-ordre à grande distance, dans lequel les fonctions de corrélation sont en loi de puissance. Dans ce cas seul un couplage interchaîne explique la stabilisation de cette phase, caractéristique donc des systémes 2D ou 3D[8].

[8] Il n'est pas rare cependant de parler d'ODS à 1D. Les auteurs supposent implicitement l'existence d'un coupage 3D qui stabilise la phase.

### Le modèle de Hubbard

L'absence d'accord quantitatif entre le modèle ci-dessus et les expériences requiert l'étude d'autres modèles décrivant les électrons en interactions. De plus, du fait qu'il linéarise la relation de dispersion, le modèle de « $g$-ologie » n'est plus valable lorsque l'énergie des interactions entre électrons est comparable où supérieur à la largeur de bande $4t$. Le besoin d'autres modèles se justifie aussi par le fait que les théories précédentes ne prennent pas en compte le réseau sous-jacent et s'interdisent dont de distinguer entre les ondes de densité de site et de liens, pourtant observées expérimentalement. Le modèle de loin le plus utilisé, que ce soit pour décrire les composés à haut-$T_c$ que les conducteurs organiques, est le modèle de Hubbard [133]. Dans ce modèle microscopique, l'Hamiltonien purement électronique s'écrit :

$$H_e = \sum_{i,\sigma} t(c^\dagger_{i,\sigma} c_{i+1,\sigma} + c_{i,\sigma} c^\dagger_{i+1,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + \sum_{i,j} V_j n_i n_j, \tag{3.12}$$

où $n_{i,\sigma} = c^\dagger_{i,\sigma} c_{i,\sigma}$ est la densité d'électrons de spin $\sigma$ au site $i$, $U$ l'énergie de répulsion Coulombienne intrasite et $V_j$ l'énergie de répulsion entre électrons j-ème voisins [9]. Malgré la simplicité de $H_e$, on n'en connaît de solution exacte que dans le cas $V_j = 0$ et $T = 0$ K [144]. Celle-ci nous apprend que l'état fondamental est métallique, sauf si la bande est demi-remplie, auquel cas les électrons sont localisés dès que $U \neq 0$ ($4k_F$-ODC). Des méthodes numériques sont donc nécessaires pour étudier ce modèle à température non nulle, ou quand on considére les interactions entre proches voisins.

Avant de discuter plus en détail l'effet de ces interactions, remarquons simplement, comme le suggére la solution exacte, que si $U, V \ll t$ (couplage faible) le système reste métallique mais développe de nouvelles instabilités, comme l'instabilité onde de densité de spin ($2k_F$-ODS). De même, dans la limite du couplage fort ($t \ll U, V$) l'effet des interactions est de localiser les électrons ($4k_F$-ODC), ce qui favorise l'état singulet de spin dit « spin-Peierls ». Les trois états fondamentaux, $2k_F$-ODS, $4k_F$-ODC et spin-Peierls, sont typiques d'un gaz d'électrons en interaction sur réseau. Comme nous le verrons plus loin, les états fondamentaux dépendent de manière fine *à la fois* du remplissage électronique et des valeurs des interactions.

De nombreux calculs numériques ont été réalisés pour étudier le modèle de Hubbard étendu. Citons les travaux de Hirsch *et coll.* [141–143], dans lesquels les fonctions de réponse ODC, OML ou ODS purement électronique sont obtenues, sans tenir compte des couplages électron-phonon. Le tableau de la figure 3.7 indique schématiquement les configurations électroniques des divers états fondamentaux connus pour des bandes demi- et quart-remplies. Les flêches indiquent l'influence des termes d'interaction $U$ et $V$ sur les *instabilités* correspondantes. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment (3.9), les couplages électron-phonon peuvent modifier les divergences des fonctions de réponses. Aussi, les états fondamentaux en présence des couplages doivent aussi être étudiés. De nombreuses publications présentent des calculs numériques à $T = 0$ K [145–152].

### Le demi-remplissage et la transition spin-Peierls

Dans le cas du demi-remplissage ($\rho = 1$) il y a un un électron par site. L'effet de $U$ est de localiser les électrons sur chaque site et de former une $4k_F$-ODC [144]. Lorsque les interactions électroniques augmentent, on peut montrer [153] que le système est équivalent à un système de spins localisés, couplés antiferromagnétiquement par une intégrale d'échange

[9] Lorsque les interactions proches voisins $V_j$ sont prises en compte on parle plutôt de modèle de Hubbard étendu.

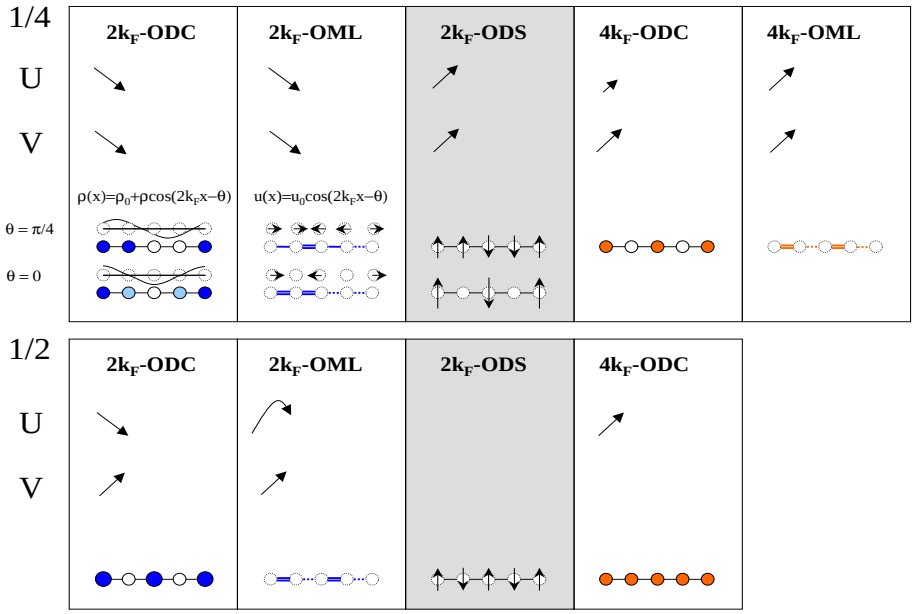


FIG. 3.7 – Représentation schématique des états fondamentaux électroniques, Onde de densité de charge (ODC), Onde de Modulation de lien (OML) et Onde de Densité de Spin (ODS) au vecteurs d'ondes $2k_F$ et $4k_F$ des bandes demi- et quart-remplies. Les flèches indiquent l'effet des interactions $U$ et $V$ sur les instabilités.

$J$ valant :

$$J = \frac{4t^2}{U}. \tag{3.13}$$

L'état fondamental est alors antiferromagnétique ($2k_F$-ODS) (voir note page 29). Quand $U$ augmente, la localisation des électrons détruit la réponse $2k_F$-ODC [10] : les deux état sont incompatibles [141]. L'effet de V est de favoriser l'état $2k_F$-ODC au détriment de l'état antiferromagnétique $2k_F$-ODS. La frontière définie par $U = 2V$ sépare les deux états, qui eux aussi, sont incompatibles [143].

Dans une bande demi-remplie, l'instabilité $2k_F$-OML joue un rôle particulier. Si les électrons se localisent sur leur site et forment une $4k_F$-ODC, une modulation du type $2k_F$-OML fait du système une chaîne de spins antiferromagnétique à intégrales d'échange alternées (voir Fig. 3.8 c)). Dans ce cas l'état fondamental est un état singulet macroscopique qui possède un « gap » de spin singulet-triplet [154] : cet état est appelé spin-Peierls (SP). C'est un isolant magnétique. La dénomination spin-Peierls rappelle que l'instabilité de Peierls (de type $2k_F$-OML) est le moteur de cette transition, mais que c'est l'appariement de spin qui joue ici le rôle principal. En effet, l'énergie gagnée au détriment de la distortion de réseau est magnétique et non plus électronique. Dans la phase SP, le « gap » singulet-triplet macroscopique se mesure par des expériences de susceptibilité magnétique ou de diffusion de neutron. Dans le cas que nous venons de décrire, la susceptibilité de spin suit

[10] Pour une bande demi-remplie, c'est le terme Umklapp d'amplitude $g_3$ de l'Hamiltonien de « $g$-ologie » qui est responsable de la localisation à $4k_F$ et de la suppression de l'instabilité $2k_F$-ODC du diagramme de phases [160].

la loi de Bonner-Fisher à haute température (susceptibilité d'une chaîne de spins quantiques $\frac{1}{2}$ [154, 155]), puis diminue exponentiellement en-dessous de la température de transition spin-Peierls. Récemment [157–159], une phase spin-Peierls de ce type a été découverte dans l'oxyde $CuGeO_3$. La qualité des cristaux obtenus a permis de réaliser des expériences (diffusion de neutrons, étude de systèmes dopés) que la taille des cristaux organiques interdisait. La transition spin-Peierls est en effet également observée dans les matériaux organiques à bande quart-remplie que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

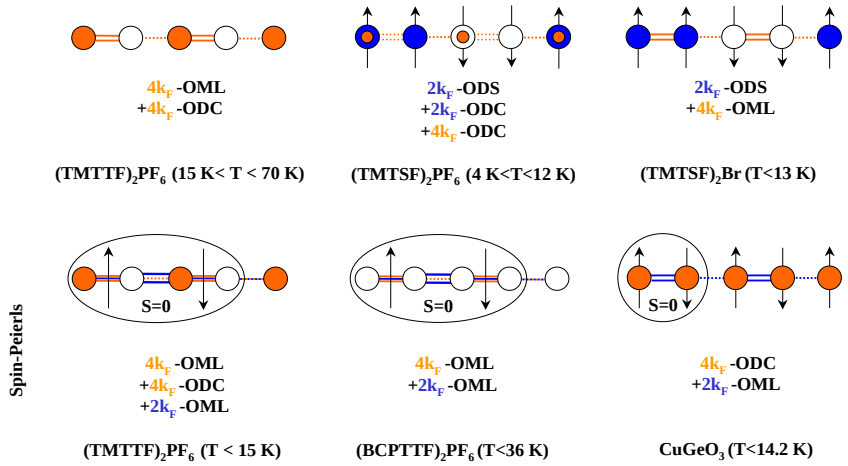


FIG. 3.8 – Représentations schématiques de différents états fondamentaux mixtes. En bas, exemples d'états spin-Peierls dans des systèmes organiques quart-remplis et dans l'oxyde $CuGeO_3$, demi-rempli.

### Le quart-remplissage

Une caractéristique importante des systèmes à bandes demi-remplies est l'absence (théorique) de coexistence des phases ODC, OML et ODS [149, 150]. Le cas d'une bande quart-remplie ($\rho$=0.5) est plus complexe, mais il correspond à la structure de bande de la majorité des conducteurs organiques, qui ont des transferts de charge 2 : 1. De manière générale [149], les systèmes électroniques quart-remplis présentent des diagrammes de phases plus riches que les systèmes demi-remplis, car les états OML, ODC et ODS peuvent coexister. La figure 3.8 présente quelques exemples d'états observés expérimentalement.

Le lien entre le modèle de Hubbard étendu « quart-rempli » et l'approche du type Liquide de Luttinger a été fait par Mila *et coll.* [145]. Au quart-remplissage les constantes de couplage sont $g_1 = U$, $g_2 = U + 2V$, $g_{4\parallel} = 2V$ et $g_{4\perp} = U + 2V$. Les calculs numériques [145] montrent que dans un domaine (U,V) tel que $V < 2t$ (proche des valeurs attendues dans des systèmes organiques) le coefficient de compressibilité vérifie : $0.25 < K_\rho < 0.9$. D'après le diagramme de la fig. 3.6, toutes les instabilités, $2k_F$-ODC, $4k_F$-ODC et $2k_F$-ODS sont effectivement attendues dans ce domaine.

Comme nous le verrons plus loin, les matériaux organiques doivent être considérés comme des systèmes quart-remplis. Néanmoins la transition spin-Peierls, typique du demi-

remplissage, peut apparaître. Celle-ci est alors observée dans une phase où les électrons sont localisés, soit dans un état $4k_F$-OML, soit dans un état « mixte » $4k_F$-OML/ODC. La première situation se rencontre dans les composés organiques TTF-CuBDT [154, 161] (dans lesquels la transition spin-Peierls a été découverte), MEM-TCNQ [162, 163] et les composés $(BCPTTF)_2X$ [27, 55]. Les sels de Fabre $(TMTTF)_2PF_6$,$AsF_6$ correspondent à la deuxième catégorie [165–167], dont nous reparlerons dans la suite.

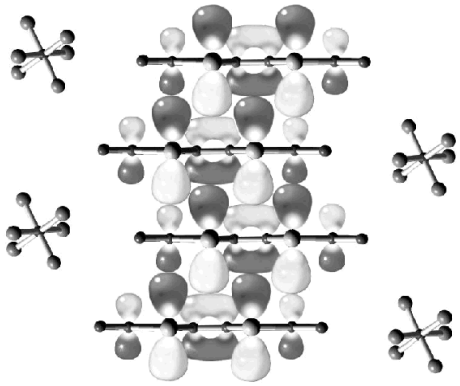

FIG. 3.9 – Vue de coté d'une maille de $(TMTTF)_2PF_6$.

Nous verrons également au paragraphe 3.4.2 que nos expériences ont permis de confirmer que l'on passe continuement de fluctuations de type $2k_F$-OML à des fluctuations de type spin-Peierls [18, 51].

Après avoir rapidement introduit les principales instabilités d'un gaz d'électrons en interaction, venons en à la description plus détaillée des familles de conducteurs organiques que nous avons étudiées.

## 3.3 La série $(TM)_2X$

La publication 1 [28] rend compte plus en détail des propriétés de cette famille de conducteurs organiques, ainsi que des résultats que nous avons obtenus.

### 3.3.1 Structure de base des sels de Bechgaard et de Fabre

Sous la formule générique $(TM)_2X$, on désigne l'ensemble des conducteurs organiques de la famille des sels de Bechgaard, $(TMTSF)_2X$ et des sels de Fabre $(TMTTF)_2X$. TMTSF est la molécule séléniée tétraméthyltétrasélénafulvalène et TMTTF la molécule soufrée tétraméthyltétrathiafulvalène. Ces sels sont tous isostructuraux : le groupe d'espace est $P\overline{1}$ [168]. Les molécules s'empilent en zig-zag dans la direction **a** ($a \sim$7.5 Å) pour former des chaînes (voir figs. 3.9 et 3.12). Les chaînes forment des plans (**a**,**b**), qui sont séparés par des plans d'anions dans la direction **c**. La direction **a** est la direction de plus haute conductivité (500-800 $(\Omega cm)^{-1}$ pour les sels séléniés, 50-100 $(\Omega cm)^{-1}$ pour les sels soufrés). Dans cette direction, les molécules sont reliées par un centre d'inversion. Les anions sont situés dans des cavités centrosymétriques. Ces sels ont une stoechiométrie 2 :1, ce qui signifie que la bande de conduction est 3/4-remplie. Cependant, la vrai périodicité de la chaîne, imposée par les anions X, impose un repliement de la bande, qui devient demi-remplie : $2k_F = \pi/a$.

Nous verrons cependant plus loin que la description en terme de bande quart-remplie est plus satisfaisante pour ces systèmes.

Contrairement aux sels à transfert de charge comme TTF-TCNQ, les sels de radicaux cations comme les sels de Bechgaard sont légèrement dimérisés. Cette dimérisation, bien que de faible amplitude, a cependant une grande importance dans le cas des sels 2 :1 car elle correspond à une distortion $4k_F$-OML qui peut localiser les électrons. On caractérise souvent la dimérisation par la différence de distance entre les plans moyens des molécules dans la direction **a** (pour $(TMTSF)_2PF_6$ par exemple, $2(d_2 - d_1)/a \sim 0.8\%$). Cependant, c'est la modulation des intégrales de transfert qui influence les propriétés électroniques, et celle-ci dépend également des déplacements tranverses des molécules. Ces intégrales de transfert ont été calculées dans le formalisme Hückel étendu [169]. On trouve ainsi que la dimérisation augmente des composé séléniés au composés soufrés, qu'elle diminue quand le réseau se contracte (*i.e.* en refroidissant ou en appliquant la pression) et qu'elle dépend de l'anion X (elle décroît suivant la séquence $PF_6 \rightarrow ClO_4$, $ReO_4 \rightarrow NO_3$, Br). Cette dimérisation semble due aux contraintes stériques des anions sur les molécules. Avec le potentiel électrostatique crée par les anions, la dimérisation est responsable de l'ouverture du « gap guillemotright en bord de zone de Brillouin.

Une particularité des sels $(TM)_2X$ est de posséder un désordre structural dû aux anions non-centrosymétriques. Les anions non-centrosymétriques tels que $ClO_4$, $ReO_4$, $BF_4$ ou $NO_3$ sont toujours désordonnés à température ambiante et s'ordonnent à basse température [28, 79].

### 3.3.2 Diagramme de phases

C'est la découverte de la supraconductivité dans $(TMTSF)_2PF_6$ qui a valu a cette famille de composés sa renommée et un nombre important de publications, même après 20 ans. Le diagramme de phase le plus général est indiqué à droite de la figure 3.10. Ce diagramme indique les phases des $(TM)_2X$ en fonction de la pression, mais également en fonction de la molécule. Ainsi, à gauche du diagramme on trouve les faibles pressions, mais aussi les sels de Fabre. Ceux-ci présentent une localisation de charge en-dessous de $T_\rho \sim 200$ K), avant de subir une transition vers une phase SP. Sous pression, la transition SP disparaît au profit d'un antiferromagnétisme localisé. D'un autre côté, pour le composé $(TMTSF)_2PF_6$ l'évolution se fait à partir d'un antiferromagnétisme itinérant ODS vers la supraconductivité. On considère que les phases haute température du début du diagramme sont correctement décrites par un liquide de Luttinger alors qu'il se produit une transition vers un liquide de Fermi plus traditionnel vers les hautes pressions [171]. Ce diagramme a reçu une confirmation éclatante très récemment, avec la découverte de la supraconductivité de $(TMTTF)_2PF_6$ sous pression ($\sim$ 50 kbar) [203,204]. Ce composé passe ainsi par toutes les phases du diagramme généralisé (Fig. 3.10).

Lorqu'on considére ce diagramme de phase, il est clair que les interactions entre électrons jouent un rôle important dans ces composés. De même, la proximité de la phase ODS et de la phase SC plaide pour un mécanisme de supraconductivité autre que BCS. Pour ces raisons, il est intéressant de chercher à modéliser le gaz délectrons des sels $(TM)_2X$ par un modèle de Hubbard étendu. À partir de résultats de conductivité optique [170], Mila [145] a ainsi pu estimer les paramétres de base $t_2/t_1$, $U/t_1$ et $V/t_1$ dans deux composés importants de la série.

| | $t_2/t_1$ | $U/t_1$ | $V/t_1$ |
|---|---|---|---|
| $(TMTSF)_2ClO_4$ | 0,9 | 5,0 | 2,0 |
| $(TMTTF)_2PF_6$ | 0,7 | 7,0 | 2,8 |

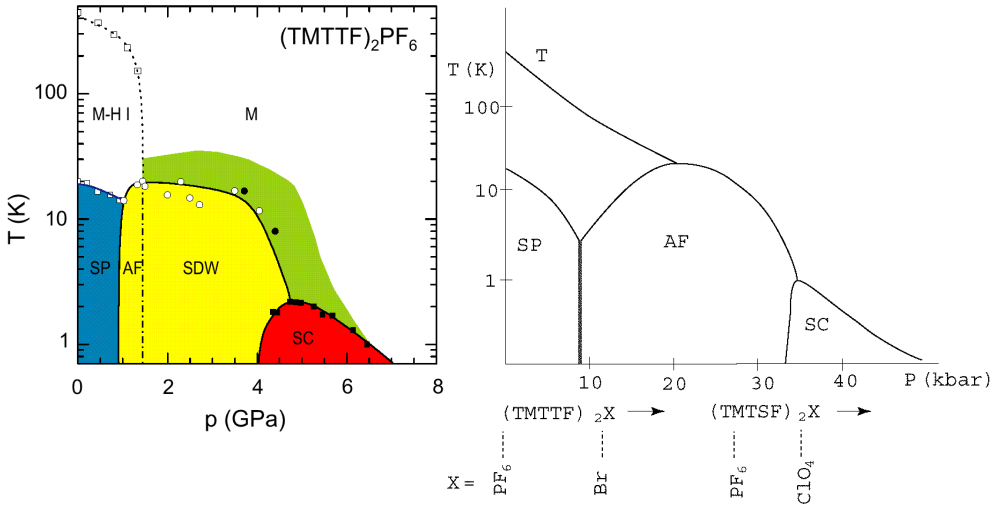


FIG. 3.10 – Diagramme de phase (T,p) de $(TMTTF)_2PF_6$ (à gauche) (d'après [204]). Diagramme « généralisé » des sels $(TM)_2X$ en fonction de la pression ou de l'anion. $T_\rho$ est la température du minimum de résistivité. M-H I indique la phase isolante Mott-Hubbard, M la phase métallique, SP la phase spin-Peierls, AF la phase antiferromagnétique, SDW la phase onde de densité de spin et SC la phase supraconductrice (d'après [171]). Dans la zone en vert de la phase M du diagramme de gauche, on observe des fluctuations AF de spin.

Ces résultats, si l'on se réfère aux calculs numériques de la réf. [146], donnent un coefficient $K_\rho$ de l'ordre de $\sim$ 0,45 pour $(TMTSF)_2ClO_4$ et de $\sim$ 0.3 pour $(TMTTF)_2PF_6$. D'après les résultats généraux du diagramme de la Fig. 3.6, ces composés se trouveraient dans une région où les instabilités $2k_F$-ODS, $2k_F$-ODC et $4k_F$-ODC sont en compétition, ce qui est bien observé expérimentalement (voir 3.4.1). Notons cependant que d'autres estimations donnent une valeur de $K_\rho$ de l'ordre de 0,22-0,23 pour $(TMTSF)_2PF_6$ [171].

Pour conclure, notons que ce diagramme de phases ne permet pas de comprendre tous les composés de la série, car il ne tient pas compte des anions. De même, la ligne de transition antiferroélectrique récemment découverte (voir paragraphe suivant) n'y figure pas.

### 3.3.3 Les instabilités structurales

Un certain nombre de composés de la famille des $(TM)_2X$ subissent des instabilités structurales unidimensionnelles. Ainsi, dans les composés $(TMTSF)_2PF_6$ et $AsF_6$, des études de diffraction des rayons X [172] ont mis en évidence des lignes diffuses à $2k_F$ à de grands vecteurs de diffusion, en-dessous de 150-175 K (voir Fig. 3.11). De telles lignes sont la signature d'une instabilité structurale de type onde de modulation de lien à $2k_F$, car elles sont visibles aux grands vecteurs de diffusion[11]. De ce point de vue elles sont tout à fait similaires à celles observées dans les composés TTF-TCNQ, mais ne mènent pas, comme dans ce composé, à un état ordonné $2k_F$-OML. En effet, ces diffusions ne présentent pas de comportement critique mais diminuent d'intensité et disparaissent à basse température. Il

[11] Les OML, qui sont des modulations de *déplacement*, donnent de la diffusion diffuse aux *grands angles* (éq. 2.16), alors que les ODC pures, qui sont un cas particulier d'ordre de *subtitution* donnent de l'intensité aux *petits angles* (éq. 2.15).

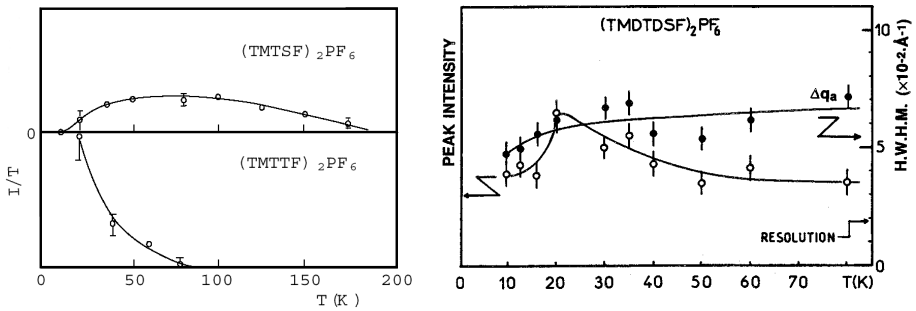


FIG. 3.11 – Comportement en température de l'intensité des lignes diffuses à $2k_F$ dans TMDTDSF)$_2$PF$_6$ (à droite) et de la fonction de réponse à $2k_F$ ($I/T$) dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ et (TMTTF)$_2$PF$_6$ (à gauche).

est intéressant de remarquer que ces lignes diffuses s'atténuent lorsque les fluctuations de type ODS deviennent visibles par RMN, ce qui indique que les instabilités OML et ODS sont en compétition dans cette zone du diagramme de phases. Ceci ne signifie cependant pas que la fonction de réponse de type $2k_F$-ODC s'annule à basse température, car nous avons observé des états mixtes $2k_F$-ODC/$2k_F$-ODS comme nous le verrons au paragraphe 3.4.1.

Ce comportement est clairement différent de celui observé dans (TMTTF)$_2$PF$_6$ pour lequel une localisation de charge est observée à environ $T_\rho = 230$ K. Un « gap » de charge $2\Delta_\rho$ est alors mesuré. Cette localisation de charge n'est pas associée à l'apparition d'une surstructure mais on la considère généralement due à la dimérisation des molécules, qui correspond à une $4k_F$-OML. En dessous de 70 K, des lignes diffuses à $2k_F$ apparaissent, signalant une instabilité du type $2k_F$-OML, qui diverge à 20 K dans (TMTTF)$_2$PF$_6$ pour stabiliser la phase SP. Notons que ces composés sont très difficiles à étudier aux rayons X car la phase SP est extrêmement sensible à l'irradiation. L'observation de ces lignes diffuses démontre clairement le caractère 1D du gaz d'électrons dans les sels de (TM)$_2$PF$_6$, au moins à haute température.

Rajoutons que des mesures récentes de relaxation diélectrique sur (TMTTF)$_2$PF$_6$, AsF$_6$ et SbF$_6$ [173] et de RMN sur (TMTTF)$_2$PF$_6$ et AsF$_6$ [174] indiquent que ces composés subissent une ODC de site à $4k_F$. Cette $4k_F$-ODC conduit à un ordre de charge qui brise le centre de symétrie entre les deux molécules : le composé devient ferroélectrique. Bien que cet état n'ait pas encore été confirmé par une méthode structurale, il apparaît que l'état fondamental spin-Peierls du (TMTTF)$_2$PF$_6$ est également un état mixte $4k_F$-OML/$4k_F$-ODC/$2k_F$-OML.

Une caractéristique des composés (TM)$_2$X est donc d'avoir des états fondamentaux mixtes. Ceci sera discuté au paragraphe 3.4.1. Mentionnons dans cette partie les travaux récents de Poilblanc *et coll.* dans lesquels ils démontre que le potentiel des anions est nécessaire pour comprendre la coexistencent d'une phase $4k_F$-ODC et spin-Peierls dans les sels de TMTTF [175].

### 3.3.4 Le rôle des anions

Dans les composés (TM)$_2$, les anions jouent un rôle important pour assurer le transfert de charge, mais aussi parce qu'il induisent un potentiel à $4k_F$ le long de la chaîne de molécules. Ceci se voit clairement sur la figure 3.12, où sont représentés les anions PF$_6$ et leurs molécules

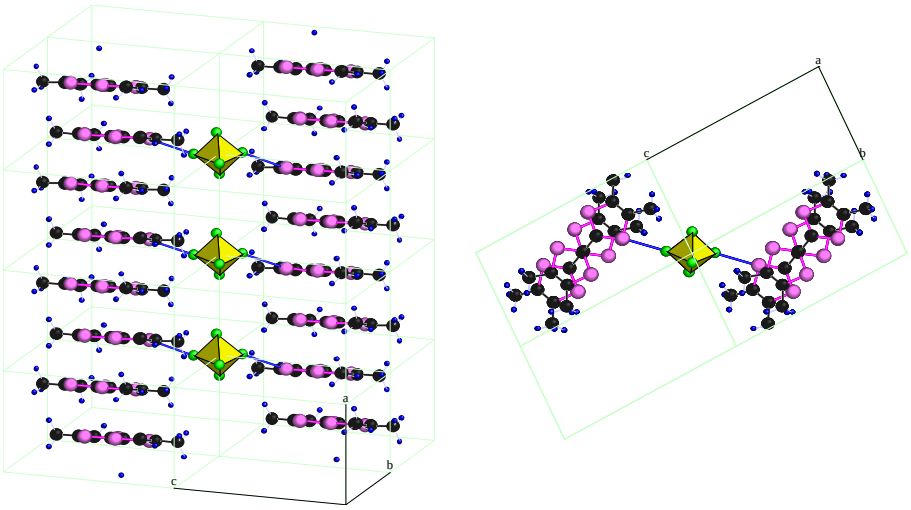


FIG. 3.12 – Représentation des anions et de leur environnemnt moléculaire dans (TMTTF)$_2$PF$_6$. Les contacts courts Fluor-Soufre sont représentés en bleu.

plus proches voisines. On voit en particulier que les atomes de F des anions PF$_6$ (ou les atomes d'O des anions comme ReO$_4$) ont des contacts courts avec les S (ou Se) des molécules. Ce potentiel à 4k$_F$ est responsable de la localisation à 4k$_F$ dans les sels de Fabre et de la faible fonction de réponse 2k$_F$-OML dans la série (TMTSF)$_2$X [160]. C'est aussi la conclusion des simulations numériques récentes de Riera *et coll.* [175] que nous venons de citer.

| | (TMTSF)$_2$X | | (TMDTDSF)$_2$X | | (TMTTF)$_2$X | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| X | T$_{AO}$ | $\mathbf{q}_{AO}$ | T$_{AO}$ | $\mathbf{q}_{AO}$ | T$_{AO}$ | $\mathbf{q}_{AO}$ |
| ReO$_4$ | 176 K<br>240 K<br>(17 kbar) | (1/2,1/2,1/2)<br>(0,1/2,1/2) | 165 K | (1/2,1/2,1/2) | 154 K | (1/2,1/2,1/2) |
| BF$_4$ | 36 K | (1/2,1/2,1/2) | 22 K<br>quasi-transition | (1/2,1/2,1/2) | 40 K | (1/2,1/2,1/2) |
| ClO$_4$ | 24 K | (0,1/2,0) | Ordre local | (1/2,1/2,1/2) | 40 K | (1/2,1/2,1/2) |
| NO$_3$ | 41 K | (1/2,0,0) | Ordre local | (1/2,0,0) | 50 K | (1/2,0,0) |

Les anions X sont en fait de deux types : les anions centrosymétriques comme PF$_6$ ou AsF$_6$, et les anions non-centrosymétriques comme ReO$_4$ ou ClO$_4$. Ces derniers peuvent occuper deux positions dans la maille et sont désordonnés à haute température. Les anions s'ordonnent à une température T$_{AO}$ et à un vecteur d'onde qui dépend de l'anion et de la molécule [28]. Les caractéristiques de ces transitions de phases sont indiquées dans le tableau ci-dessus pour quelques anions.

Certaines de ces transitions de phases de mise en ordre se couplent fortement aux degrés de liberté de charge, ce qui bouleverse les propriétés électroniques. Ainsi, la transition de mise en ordre d'anion du (TMTSF)$_2$ReO$_4$ à 176 K correspond-elle à une transition de phase métal-isolant [164]. Cette transition, qui stabilise la surstructure de vecteur d'onde (1/2,1/2,1/2), peut être considérée comme une transition de Peierls généralisée, car le vecteur d'onde selon **a** correspond à 2k$_F$=$a^*/2$ [28]. Sous pression, cette phase isolante disparaît au

profit d'une phase à nouveau métallique que la nouvelle mise en ordre d'anion au vecteur (0,1/2,1/2) à 240 K perturbe peu [2], confirmant ainsi l'importance du vecteur $2k_F = a^*/2$ dans ces sels. L'ensemble de ces études montre que les forces responsables des transitions de mise en ordre sont à la fois directes (principalement électrostatiques), mais aussi médiées par le gaz délectrons de la chaîne organique.

Enfin, indiquons que ces mises en ordre d'anion sont des transitions qui peuvent se modéliser par un Hamiltonien d'Ising, déjà décrit page 17. Ce genre de modélisation sera reprise au chapitre 6.

## 3.4 Résultats

Après cette présentation générale des propriétés physiques des conducteurs moléculaires, nous discuterons dans cette partie les résultats principaux que nous avons obtenus sur ces systèmes. Certains de ces résultats sont détaillés dans la publication 1. Nos contributions principales ont été :

- La mise en évidence d'un état mixte ODC-ODS dans les composés $(TMTSF)_2X$ [28,68].
- L'ètude des fluctuations critiques de type spin-Peierls et de leurs effets sur les propriétés physiques des composés du type $(BCPTTF)_2PF_6$, $AsF_6$ [27,66].
- La mise en évidence d'instabilités de type onde de densité de charge dans les composés à transfert de charge $TTF[M(dmit)_2]_2$ [5–7,48,52].
- L'étude des séries basées sur la molécule mixte soufre-sélénium TMDTDSF, étude qui a permis en particulier de montrer l'évolution d'une instabilité $2k_F$-OML en une instabilité de type spin-Peierls [17,18,51,54].

### 3.4.1 Mise en évidence des états mixtes OML-ODC-ODS

Dans le composé $(TMTSF)_2PF_6$, on observe une transition métal-isolant en-dessous de $T_{ODS}$ = 12 K, qui suggère une phase de type ODS. L'anisotropie de la susceptibilité de spin [176], l'observation de résonance antiferromagnétique [177] et la mesure du champ local par RMN et $\mu$SR [179] ont montré que cet état était bien magnétique. La périodicité magnétique n'a pas pu être déterminée par diffusion de neutron, malgré plusieurs tentatives de notre groupe, car les échantillons sont de taille trop faible. Cependant, deux expériences indépendantes de RMN du proton ont permis d'estimer le vecteur de modulation $\mathbf{q}_{ODS}$ = (0,5, 0,20±0,05, ?) [180] et $\mathbf{q}_{ODS}$ = (0,5, 0,24±0,03, -0,06±0.20) [181] ainsi que l'amplitude de la modulation $\sigma = 0,08\mu_B$. La théorie de cette transition de phase, similaire à la transition de Peierls, prévoit une transition du $2^e$ ordre. Cependant, le comportement en température de la résistivité électrique [182] et du champ interne [179] juste au-dessous de la transition suggèrerait plutôt une transition faiblement du premier ordre. Un couplage entre les spins et le réseau a été invoqué pour expliquer l'augmentation de la masse effective de l'ODS [131][a] et l'entropie de configuration élevée déterminée par les mesures de chaleurs spécifiques en-dessous de $T_N$ [183].

Ces expériences ont motivé une nouvelle investigation de ce composé par diffusion des rayons X. Les résultats de l'étude photographique que nous avons effectuée sont indiqués dans la publication 1. À 10,7 K, le température la plus basse de nos mesures, des réflexions

satellites sont présentes, aux vecteurs d'onde réduits $\mathbf{q}_1$ et $\mathbf{q}_2$=2$\mathbf{q}_1$ avec $\mathbf{q}_1$ = (0,5±0,05, 0,25±0,05, 0,25±0,20). Ces valeurs sont proches des valeurs de $\mathbf{q}_{ODS}$ déduites des expériences de RMN. De plus, ces réflexions satellites disparaissent à 13,25 ± 0,25 K, ce qui correspond à la valeur de $T_N$ des composés légèrement irradiés[12]. Ces réflexions satellites ont les caractéristiques fondamentales suivantes :

- Leur position ne correspond pas à celle des lignes diffuses observées à haute température dans ce composé.
- Leur intensité est très faible, environ $10^{-5}$ fois celle de la réflexion de Bragg $(10\overline{1})$.
- Elles sont toujours observées aux petits angles de diffraction.

La première caractéristique implique que ces réflexions ne correspondent pas aux fluctuations OML observées à haute température dans ces composés et suggére donc un autre type d'état fondamental.

La faible intensité de ces réflexions sattelite pourrait suggérer que ces pics soient dus à de la diffraction magnétique. Cependant, cette intensité est bien trop élevée pour être due à un tel phénomène. On peut estimer en effet [184] que pour une ODS d'amplitude 0,08 $\mu_B$, le rapport d'intensité $I_{ODS}/I_{Bragg}$ serait de l'ordre de $10^{-10}$.

Comme ces réflexions satellites sont de *faible intensité* et qu'elles se situent aux *petits angles* de diffraction, nous suggérons donc qu'elles ne sont dues qu'à une modulation de densité électronique : une ODC pure (voir note 11 page pagerefnoteOMLODC). L'état ODS de $(TMTSF)_2PF_6$ serait donc un état mixte $4k_F$-ODC/$2k_F$-ODC/$2k_F$-ODS. À partir de l'intensité de ces réflexions et en supposant une distribution électronique uniforme sur les orbitales électroniques $p_\pi$, l'amplitude de l'ODC peut être estimée à 0,1 e [68]. Cette valeur est comparable à l'amplitude de 0,08 $\mu_B$ obtenue par RMN.

Dans $(TMTTF)_2Br$, de faibles fluctuations de type spin-Peierls croissent en-dessous de 70 K mais disparaissent quand l'état fondamental antiferromagnétique est stabilisé à 13 K. En-dessous de cette température, nous avons mis en évidence l'existence de réflexions satellites sur les states de Bragg $h$ impair, comme celles observées dans $(TMTSF)_2PF_6$. Cependant ces réflexions satellites sont plus intenses et sont observées à de plus grands angles de diffusion, ce qui suggére la présence d'une $4k_F$-OML.

Le chrome présente un état ODS [185]. Dans ce métal cependant, la modulation ODS contribue aux réflexions satellites primaires à $2k_F$, alors qu'une OML, due à un effet de magnétostriction contribue à des réflexions satellites à deux fois le vecteur d'onde des premières, soit à $4k_F$. Ce type d'état fondamental pourrait être celui que nous avons observé dans $(TMTTF)_2Br$. L'état fondamental de $(TMTSF)_2PF_6$ par contre est différent car les deux modulations, $2k_F$-ODC et $2k_F$-ODS, contribuent à la modulation *primaire*. Un tel état, déjà considéré par Overhauser [186], peut se décrire phénoménologiquement par la somme de deux ODC de spins opposés, telles que :

$$\delta\rho_\uparrow = \frac{\gamma\rho_0}{2}\cos(2k_F x + \phi) \tag{3.14}$$

$$\delta\rho_\downarrow = \frac{\gamma\rho_0}{2}\cos(2k_F x + \phi + \theta), \tag{3.15}$$

où $\rho_0$ est la densité de charge moyenne et $\gamma$ un nombre inférieur à 1. L'onde de densité résultante, décrite par la somme $\delta\rho_\uparrow + \delta\rho_\downarrow$, est un ODC pure quand les deux ondes sont en phase ($\theta$=0) et une ODS pure quand elles sont en opposition de phase ($\theta = \pi$). Un état mixte ODC-ODS est donc obtenu pour une phase $\theta$ intermédiaire.

Ces expériences sont difficilement reproductibles car les réflexions satellites sont rares et de faible intensité. Nous n'avons pas retrouvé ces pics de diffraction dans tous les cristaux de

[12]Pour un faible taux d'irradiation, $T_N$ *augmente* de 1 K pour un taux de défaut de $4.10^{-3}$ % [182]. Nous estimons que pendant une pose $1.10^{-3}$ % de défauts sont crées.

$(TMTSF)_2PF_6$ que nous avons étudiés. Aussi, il est important de signaler que ces résultats ont été reproduits par Kagoshima *et coll.* [187]. Ces auteurs confirment l'apparition de réflexions satellites de très faible intensité en-dessous de 12 K dans $(TMTSF)_2PF_6$, aux vecteurs d'onde réduits (0,5, 0,25, $\zeta$) et (1, 0,5, $2\zeta$), valeurs en accord avec celles que nous avons obtenues pour $\mathbf{q}_1$ et $\mathbf{q}_2$. Dans le composé $(TMTSF)_2AsF_6$ des réflexions satellites d'intensité encore plus faible ont également été observées. Les auteurs de Ref. [187] ont en plus observé que les réflexions satellites de $(TMTSF)_2PF_6$ ne sont plus visibles à 1.6 K et sont plus difficiles à détecter en-dessous de 3.2 K. Ces nouvelles caractéristiques sont à mettre en parallèle avec les anomalies détectées sur le comportement du temps de relaxation RMN $T_1$ [181] ou sur les mesures de chaleur spécifique de Lasjaunias *et al.* [188]. Ces expériences ont amené à conjecturer que l'état ODS de $(TMTSF)_2PF_6$ est composé de trois sous-phases, stabilisées entre 12 K et 3.5 K, 3.5 et 2 K et en-dessous de 2 K respectivement. Ces phases, dont l'origine reste inconnue, sont donc reliées à la présence d'un état mixte ODC/ODS.

L'observation de tels états mixtes à donné lieu à de nombreux travaux théoriques [149, 150, 189–191]. Ces travaux ont montré, comme nous l'avons déjà signalé, qu'il est important de considérer ces systèmes comme quart-remplis et de prendre en considération les interactions $V_{1,2}$ entre électrons premiers et même seconds voisins. Remarquons cependant que les approches champ-moyen des travaux des Réfs. [189–191] ne sont pas parvenues à trouver une zone de diagramme de phases où l'état mixte $4k_F$-ODC/$2k_F$-ODC/$2k_F$-ODS est stabilisé. Quant aux travaux de Mazumdar *et coll.* [149,150], ils mettent en lumière le fait que seule la prise en compte d'une interaction transverse entre chaînes permet de comprendre l'existence de ces états mixtes, qu'ils nomment BCSDW pour « bond-charge-spin density wave » . Les états fondamentaux des systèmes quasi-1D quart-remplis sont donc loin d'être compris.

### 3.4.2 Les fluctuations et la transition spin-Peierls

L'observation de fluctuations de type spin-Peierls ou de l'ordre 3D spin-Peierls est courante dans les sels à transfert de charge. Dans les composés $(TMTTF)_2PF_6$ [172] et $AsF_6$ [192] on observe en effet des lignes diffuses au vecteur d'onde réduit $2k_F = \pi/a$, qui correspondent à des fluctuations critiques de type spin-Peierls. Dans le sel de $PF_6$, la fonction de réponse SP diverge, conduisant à une transition de phase à $T_{SP}$=15 K. Cependant, aucune étude poussée n'a pu être réalisée dans ce composé à cause des effets d'irradiation qui détruisent l'état SP. Les composés $(BCPTTF)_2X$ (avec X=$PF_6$ et $AsF_6$) ne subissent pas de tels dommages et nous ont permis d'étudier le mécanisme de la transition SP dans ces systèmes.

Ces matériaux ont été synthétisés à Montpellier par J.M. Fabre, puis étudiés par C. Coulon. Ces sels ont une structure analogue à celle des $(TM)_2X$, si l'on ignore le fait que la molécule BCPTTF (Benzocyclopentyltetrathiafulvalène) n'est pas centrosymétrique (voir Fig. 3.3). Cependant, les molécules alternent dans la direction des chaînes, ce qui conserve le centre d'inversion. Dans les sels de $(BCPTTF)_2X$ les charges sont plus localisées que dans les sels de $(TMTTF)_2X$, ce qui explique que la susceptibilité uniforme $\chi_s$ du BCPTTF présente au-dessus de 100 K le comportement en température d'une chaîne de spins 1/2 antiferromagnétique (comportement dit Bonner-Fisher). Cependant, en-dessous de $T_O \sim 100$ K (120 K) dans le sel $PF_6$ ($AsF_6$), on observe une nette diminution de la susceptibilité par rapport à la valeur Bonner-Fisher, puis une décroissance rapide de $\chi_s$ en-dessous de $T_{SP}$=36 K (32.5 K) dans le sel $PF_6$ ($AsF_6$). L'état SP est confirmé par la présence de réflexions satellites au vecteur d'onde réduit (1/2,1/2,1/2) en-dessous de $T_{SP}$, ce qui indique une dimérisation concommitante à la chute de $\chi_s$. Cette transition SP est annoncée par un régime de fluctuations prétransitionnelles qui peut être observé jusqu'à 100 K (120 K) dans le sel de $PF_6$ ($AsF_6$).

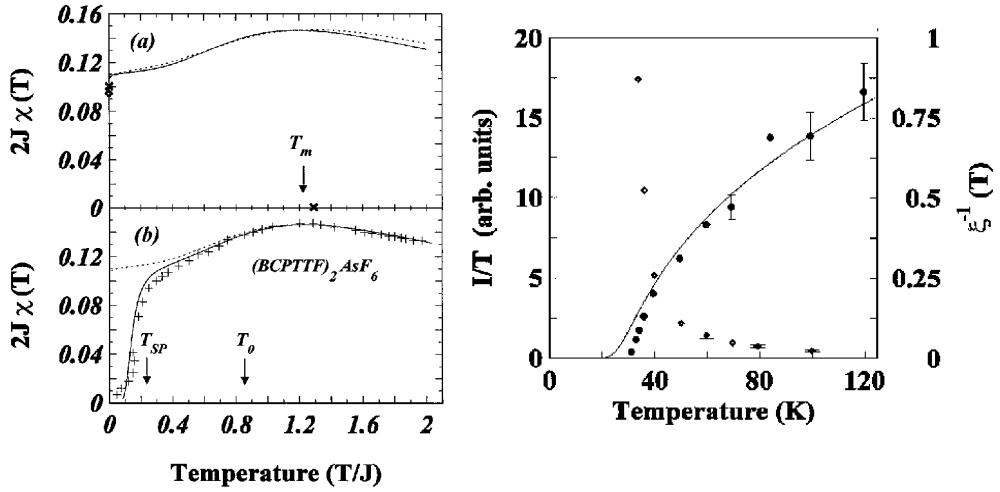


FIG. 3.13 – Susceptibilité magnétique en fonction de la température (gauche). La courbe du haut compare le nouveau calcul de Ref. [27] avec celui de la Ref. [156]. La courbe du bas montre les points expérimentaux (croix) obtenus sur $(BCPTTF)_2AsF_6$, ainsi que les résultats du calcul avec fluctuations (courbe en trait plein) et sans fluctuations (courbe en pointillés). $J$ =140 K et la température d'apparition des fluctuations structurales est $T_0$ ~120 K. À droite, rapport $I/T$ de l'intensité au pic des fluctuations prétransitionnelles et $a/\xi$ le long des chaînes de spins. La courbe est le résultat du calcul par la méthode de la matrice de transfert.

À cette température, on trouve que la longueur de corrélation intrachaîne $\xi$ des fluctuations est égale au paramètre $a$, c'est-à-dire à la distance entre spins premiers voisins. Entre 50 K et 100 K, ces fluctuations sont unidimensionnelles, en utilisant le critère qui veut que les fluctuations sont 1D si les longueurs de corrélations transverses sont inférieures à la distance transverse entre spins. Les comportements de $I/T$ et $a/\xi$ indiqués figure 3.13 montrent que la transition est du $2^{nd}$ ordre.

Le résultat le plus important de cette étude est le fait que la température $T_0$ à laquelle la susceptibilité magnétique s'écarte de la courbe Bonner-Fisher correspond à la température à laquelle les fluctuations critiques commencent à apparier dynamiquement les spins proches voisins sur la chaîne. Ceci traduit l'apparition d'un « pseudo-gap » dans le spectre des excitations magnétiques, dû aux fluctuations structurales. Ce mécanisme à été vérifié théoriquement par B. Dumoulin [27] *et coll.*, en utilisant un traitement microscopique des fluctuations de spins couplées au réseau, en combinant des méthodes d'intégrales fonctionnelles, de groupe de renormalisation et de matrice de transfert. Remarquons toutefois que ces conclusions ne sont valables que parce que ce système se situe dans la limite dite « adiabatique » c'est-à-dire telle que $2J > \Omega_0$, ou $\Omega_0$ est la fréquence nue des modes de phonons impliqués dans la transition[13]. Physiquement, cette limite correspond à une situation où les excitations de spin sont plus rapides que les excitations de réseau, de telle manière que les spins puissent « suivre » le réseau. Au contraire, dans la limite « non-adiabatique » , le réseau est trop rapide pour les excitations magnétiques ce qui ne provoque qu'une re-

[13]On notera qu'avec le Hamiltonien de spin $H = -\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j$ utilisé dans ces calculs, la différence d'energie entre les configurations de spin $+-$ et $++$ est $2J$ (voir note 6, page 17).

normalisation de l'énergie d'échange $J$. Dans le cas de $(BCPTTF)_2PF_6$ et $AsF_6$, on trouve $2J \sim 350K$ et $\Omega_0 \sim 60K$ [193], ce qui place ce composé dans la limite adiabatique.

En fait, des calculs récents mais non-publiés de H.J. Schulz [193], montrent que la grandeur pertinente pour déterminer la nature adiabatique d'un système spin-Peierls est $T_F/\Omega_0$, où $T_F$ est la température de transition champ-moyen (qui correspond dans notre cas à la température $T_0$ à laquelle apparaissent les fluctuations structurales). Un rapport $T_F/\Omega_0 \geq 1$ correspond à la limite adiabatique, situation où la transition est entraînée par un mode mou, alors qu'un rapport $T_F/\Omega_0 \leq 1$ correspond à la limite non-adiabatique, ou la dynamique se fait par apparition d'un pic central dans l'espace des fréquences. Les cas intermédiaires $T_F/\Omega_0 \sim 1$, peuvent donner lieu à l'apparition d'un *durcissement* des modes de phonons impliqués dans la transition spin-Peierls. C'est le cas de $CuGeO_3$, pour lequel $T_F/\Omega_0 \sim 0.4$, et où un tel durcissement des modes a été observé [194].

### 3.4.3 Ondes de densité de charge dans les composés à base de $(dmit)_2X$

L'observation d'un état métallique et même supraconducteur dans les composés organiques à base de TMTSF ou BEDTTTF a poussé les chimistes à rechercher de nouveaux précurseurs pour synthétiser des matériaux possédant ces propriétés. Au paragraphe 3.1.2, nous avons déjà présenté un certain nombre de critères pour obtenir de tels composés. L'étude des systèmes à base de TMTSF et BEDTTTF montre de plus que des interactions S-S ou Se-Se tranverses permettent d'éviter l'apparition d'instabilités typiques du gaz d'électrons 1D. Ces interactions peuvent être favorisées en multipliant le nombre de S sur la périphérie de la molécule.

C'est cette stratégie qui a été utilisée par P. Cassoux *et coll.* pour synthétiser des matériaux à base du complexe $[M(dmit)_2]^{n-}$ [195,196], où dmit est le ligant dimercaptoisotrithione et M un atome métallique de Ni, Pd ou Pt (voir Fig. 3.3). Ces accepteurs d'électrons forment différentes phases métalliques avec des donneurs comme TTF [196,197], $NMe_4$ [198] ou Cs [199]. Parmi ces phases, $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ est métallique à pression ambiante et devient supraconducteur à 1,6 K sous 7 kbar [200]. Le sel isostructural $\alpha'$-$TTF[Pd(dmit)_2]_2$ conducteur à température ambiante présente une conductivité activée en-dessous de 220 K. Sous une pression de 20 kbar, cette phase isolante disparaît et la supraconductivité est observée en-dessous de 6 K. Ces phases isostructurales sont formées de chaînes de molécules TTF et de chaînes de molécules $M(dmit)_2$ suivant la direction **b**. Les chaînes $M(dmit)_2$ sont cependant regroupées dans des feuillets $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$, dans lesquels des contacts latéraux S-S sont observés. Néanmoins, ces systèmes ne s'écartent pas assez de l'unidimensionnalité pour échapper aux instabilités, comme nous l'avons montré. Nous présenterons principalement les résultats que nous avons obtenus sur ces deux composés, car ils mettent en lumière la nécessité de s'appuyer sur des calculs de bandes pour interpréter les données de diffraction.

Dans ces systèmes nous avons montré qu'il existe des instabilités de type ODC déjà présentes à température ambiante. La Fig. 3.14 montre un cliché de précession du plan réciproque (hk0) à 300 K du composé $\alpha'$-$TTF[Pd(dmit)_2]_2$. On y remarque la présence de plusieurs lignes diffuses caractéristiques d'instabilités unidimensionnelles de type ODC, situées aux vecteurs d'onde réduits $\mathbf{q}_1 = 0,5\mathbf{b}^*$ et $\mathbf{q}_2 = \pm 0,31\mathbf{b}^*$. En fait il se produit deux transitions de phases. L'une, à $T_1$=150±10 K, correspond à la condensation des diffusions en réflexions satellites de vecteur d'onde réduit (0,0.5,0) et la deuxième, à $T_2$= 105±10 K, avec la condensation des diffusions en réflexions satellites de vecteur d'onde réduit (0,±0.31,0). Un ordre à grande portée n'est pas observé cependant, les réflexions satellites étant toujours plus larges que la résolution. Cette situation déjà inhabituelle se complique encore par l'observation à basse température (25 K) de deux nouvelles séries de plans diffus, situés

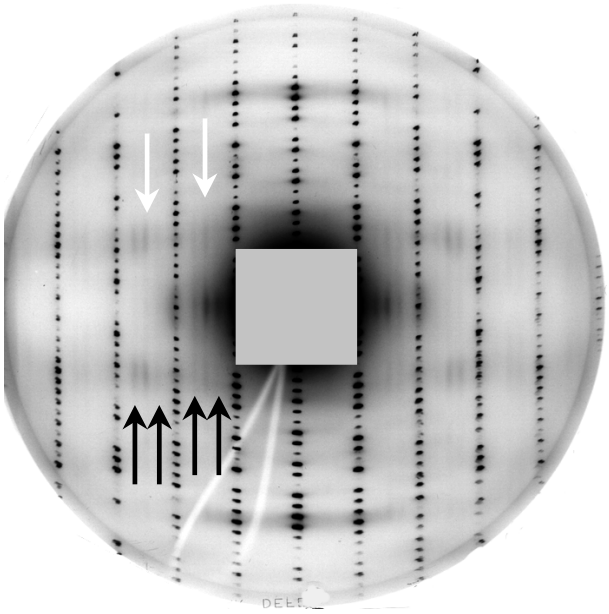

FIG. 3.14 – Cliché de précession du plan réciproque (hk0), obtenu à température ambiante sur le composé $\alpha'$-TTF[Pd(dmit)$_2$]$_2$. La direction **b** est horizontale. La flèche blanche indique le plan diffus situé à $\mathbf{q}_1 = 0,5\mathbf{b}^*$ et les deux flèches noires les plans diffus situés à $\mathbf{q}_2 = \pm 0,31\mathbf{b}^*$ (S. Ravy, résultats non publiés.).

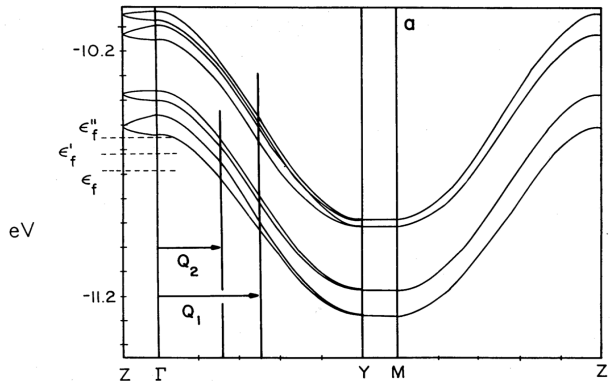


FIG. 3.15 – Structure de bande des feuillets de Pd(dmit)$_2$ dans $\alpha'$-TTF[Pd(dmit)$_2$]$_2$. Les points Γ, Y, Z et M se réfèrent respectivement aux vecteurs d'onde (0, 0), (b*/2, 0), (0, c*/2) et (0, c*/2). Les 4 bandes supérieures sont construites sur les LUMO, les autres sur les HOMO des molécules Pd(dmit)$_2$. Les niveaux de Fermi notés $\epsilon_f$, $\epsilon'_f$ et $\epsilon''_f$, sont ceux correspondant aux transferts de charge de 0, 1/2 et 1 respectivement (d'après [6]).

à $2\mathbf{q}_2 = \pm 0,62\mathbf{b}^*$ et $\mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2 = 0,81\mathbf{b}^*$ et $0,19\mathbf{b}^*$. Dans le composé TTF[Ni(dmit)$_2$]$_2$, la situation est bien plus simple : une seule série de plans diffus situé à $\pm 0,40\mathbf{b}^*$ est observée de l'ambiante à 40 K, température à laquelle des corrélations 3D apparaissent. Dans ce cas aussi, l'ordre n'est pas établi à grande distance.

Ces comportements étonnants sont difficilement explicables, surtout si on les compare aux composés unidimensionnels de la famille de TTF-TCNQ, pour lesquels seuls des plans diffus à $2k_F$ et à $4k_F$ étaient observés. La solution à cette énigme est venue des calculs de structure de bandes réalisés par E. Canadell [6, 7]. Ces calculs ont été réalisés dans l'approximation des liaisons fortes, en utilisant la méthode de Hückel étendue pour calculer les orbitales moléculaires. La clef pour comprendre ces systèmes est de remarquer que les niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO de la molécule M(dmit)$_2$ ont une différence d'énergie bien plus faible (0,4 eV) que ceux des autres molécules organiques. En effet, pour des raisons de symétrie, l'orbitale $d$ du métal ne contribue que très peu à ces deux orbitales [6, 7]. Comme le recouvrement moléculaire est bon le long des chaînes, la dispersion des bandes est supérieure à cette différence d'énergie, comme le montre la figure 3.15.

Cette situation unique dans un conducteur organique fait que les bandes formées à partir des HOMO peuvent se vider, situation étonnante pour une molécule acceptrice. Notons que les calculs précédents ne permettent pas de déterminer le transfert de charge entre les TTF et les Pd(dmit)$_2$ afin d'interpréter définitivement nos expériences. Les vecteurs expérimentaux $\mathbf{Q}_1 = \mathbf{q}_1/2$ et $\mathbf{Q}_2 = \mathbf{q}_2/2$ sont indiqués sur la figure 3.15. À partir de cette figure, on voit qu'une interprétation possible des instabilités de Peierls est de considérer que les 4 bandes LUMO sont emboîtées par le vecteur $\mathbf{q}_1$ et la paire supérieure des bandes HOMO par $\mathbf{q}_2$. La paire inférieure des bandes HOMO serait alors emboîtées par le vecteur $\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2$. La conservation de la charge[14] indique alors un transfert de charge de $\rho$=1 ce qui permet d'emboîter les bandes des TTF par le vecteur $\mathbf{q}_1$. Une autre possibilité est d'emboîter les 4 LUMO par le vecteur $\mathbf{q}_1$, les 4 HOMO par le vecteur $\mathbf{q}_2$ ce qui donnerait un transfert de charge de 0,76. Le vecteur $2\mathbf{q}_2 = 0,62\mathbf{b}^* = \mathbf{b}^* - 0,38\mathbf{b}^*$ permettrait donc d'emboîter les bandes venant des TTF. Ces deux solutions sont en accord avec les calculs à $\pm$0,05 eV près, ce qui est très bon. On comprend ainsi comment rendre isolant ce système multi-bande complexe avec seulement deux distortions structurales et leurs harmoniques.

Dans le cas du TTF[Ni(dmit)$_2$]$_2$, seule les bandes LUMO subiraient la distortion de Peierls, ce qui conserverait bien le caractère métallique du matériau à basse température.

Terminons en remarquant que dans ces systèmes, le diagramme de phases montre que la supraconductivité est en compétition avec l'état ODC et non pas avec l'état ODS, comme dans les (TM)$_2$X. Ceci suggère plutôt un mécanisme d'appariement classique impliquant les phonons.

Ces calculs de structure de bandes, outre le fait de démêler une situation expérimentale apparemment inextricable, ont également permis de comprendre les propriétés d'autres sels à base de M(dmit)$_2$ [7, 10]. À notre avis, l'accord entre les résultats de ces calculs et nos expériences est une des meilleures confirmations de l'importance des calculs de liaisons fortes dans les matériaux moléculaires. Ces calculs restent encore d'actualité, car même si les calculs *ab initio* sont maintenant faisables sur des composés inorganiques assez simples [36], ils ne donnent pas de résultats satisfaisant sur les systèmes organiques [202].

[14] Si on note $k_F^L$, $k_F^H$ et $k_F^T$ les vecteurs de Fermi réduits des bandes formées à partir des LUMO des Pd(dmit)$_2$, les HOMO des Pd(dmit)$_2$ et des TTF respectivement, la conservation de la charge implique que

$$4(4k_F^L) + 4(4k_F^H) + 2(4k_F^T) = 8 \tag{3.16}$$

car 8 trous viennent des 4 sous-bandes LUMO.

### 3.4.4 Les sels mixtes de TMDTDSF

La molécule TMDTDSF (tétraméthyldithiadisélénafulvalène) est une molécule hybride des molécules TMTSF et TMTTF [205] (voir Fig. 3.3). Cette molécule a permis de synthétiser les matériaux $(TMDTDSF)_2X$, avec X=$PF_6$, $AsF_6$, $SbF_6$, $ReO_4$, $BF_4$ et $ClO_4$, isostructuraux des sels $(TM)_2X$, dans l'espoir de faire le « lien » entre les deux familles. Dans notre étude, nous nous sommes d'abord attachés à caractériser le désordre existant dans ces composés [17, 80]. En effet, les molécules de TMDTDSF n'étant pas centrosymétriques, elles peuvent occuper deux positions dans la maille. En étudiant la diffusion diffuse de Laue, nous avons montré que dans tous les systèmes, les deux orientations des molécules ne sont pas corrélées de site à site et sont équiprobables. De plus, nous avons montré qu'il existe un effet de taille entre les molécules premières et deuxièmes voisine de l'ordre de 0,1 Å et 0,03 Å respectivement.

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter l'étude des sels d'anions octaédriques. La présentation des sels à anions tétraédriques et de leurs effets de désordre est reportée au chapitre 6.2.3.

Dans $(TMDTDSF)_2PF_6$, nous avons observé des lignes diffuses à $2k_F$, comme dans les sels soufrés et séléniés. La figure 3.11 montre la variation en température de l'intensité au pic de ces lignes diffuses et de leur largeur. Celles-ci sont visibles à partir de 150 K. Leur intensité diminue fortement au-dessous de 20 K, et peut être correlée à la divergence des fluctuations ODS observées par RMN [206]. Cependant, ces lignes ne disparaissent pas et ne se condensent pas en réflexions satellites. À plus basse température (7 K), un ordre magnétique 3D de type ODS est stabilisé [205].

Les fluctuations $2k_F$-OML que nous observons dans ce composé sont donc intermédiaires entre celles observées dans $(TMTSF)_2PF_6$, qui disparaissent au-dessous de 30 K, et celles de $(TMTTF)_2PF_6$, qui divergent à 15 K. Dans $(TMTSF)_2AsF_6$, des lignes diffuses beaucoup plus faibles ont été observées alors qu'aucune ligne n'a été observée dans $(TMTSF)_2SbF_6$. Remarquons que les lignes diffuses apparaissent à une température supérieure à la température de localisation $T_\rho$ ~100 K de $(TMDTDSF)_2PF_6$ [206]. Ces fluctuations ont donc un caractère « mixte » onde de densité de charge/spin Peierls.

Ce comportement permet donc de voir l'évolution entre les fluctuations de type $2k_F$-OML et de type spin-Peierls. Dans le modèle de Hubbard, cela signifie que lorsque $U$ augmente (ce qui est le cas quand on passe de la série soufré à la série séléniée), les fluctuations $2k_F$-OML diminuent progressivement alors que la localisation de charge correspondant à une $4k_F$-OML se développe (voir Fig. 3.7). Lorsque les charges sont localisées, les fluctuations $2k_F$-OML sont devenues de type spin-Peierls : c'est la même fonction de réponse qui explique les instabilités de type $2k_F$-OML et spin-Peierls dans les systèmes 1D.

# Chapitre 4

# Désordre orientationnel dans le $C_{60}$

## 4.1 Structure

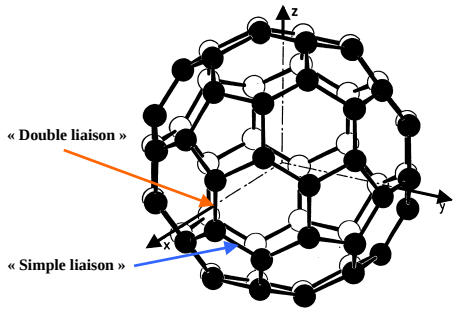


FIG. 4.1 – Molécule de $C_{60}$ dans son orientation standard.

La molécule de $C_{60}$ a été découverte en 1985, par Harold Kroto, Richard Smalley, Robert Curl et deux « post-docs », Jim Heath et Sean O'Brian [207]. C'est une découverte accidentelle dans le sens où les auteurs ne recherchaient pas cette molécule, mais étudiaient les poussières interstellaires en cherchant à reproduire sur terre les conditions régnant dans l'espace [208]. Cependant, il a fallu attendre 1990 pour que la molécule de $C_{60}$, et plus généralement les fullerènes, puissent être synthétisées en quantité. Ce résultat fut obtenu par Krätschmer *et coll.* [209], qui montrèrent que les fullerènes pouvaient être obtenues par décharge électrique entre électrodes de carbone, sous pression de gaz inerte. Des conférences sont maintenant dédiées aux fullerènes, qui ont donné naissance aux nanotubes de carbones et à une nouvelle chimie.

La molécule de $C_{60}$ (fig. 4.1) a la forme d'un icosaèdre tronqué, polyèdre possédant 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales. Les 60 atomes de carbones, localisés aux sommets de ce polyèdre, sont tous équivalents par symétrie. Par contre deux types de liaisons carbone-carbone existent dans la molécule : 30 liaisons courtes, joignant deux hexagones (dont la longueur, 1,40 Å, est proche de celle d'une double liaison C=C), et 60 liaisons longues (similaires aux liaisons simples C-C). Le $C_{60}$ cristallise en un solide de structure cubique faces centrées (groupe spatial $Fm\overline{3}m$). Cette symétrie est le résultat du désordre

orientationnel dynamique existant dans la structure à 300 K, phénomène qui fait du $C_{60}$ pur un cristal plastique. À cette température, les molécules se réorientent rapidement autour de leur centre de gravité. Le caractère dynamique de ces mouvements apparaît sur les spectres RMN, où une seule raie est visible à cause du rétrécissement par mouvement. À $T_0$=260 K, une transition de phase du premier ordre stabilise une phase ordonnée cubique simple, de groupe d'espace $Pa\overline{3}$, dans laquelle les quatre molécules inéquivalentes de la maille sont dans des orientations différentes. Les molécules continuent cependant à se réorienter et passent dynamiquement d'une orientation dite P, où les pentagones de la molécule pointent vers les doubles liaisons de leur 12 voisines, à une orientation dite H, où ce sont les hexagones qui pointent vers les doubles liaisons des molécules voisines.

## 4.2 Résultats

En collaboration avec P. Launois et R. Moret, nous avons réalisé une étude complète de la diffusion diffuse des rayons X dans la phase plastique du $C_{60}$. En effet, l'analyse des taches de Bragg donne accès aux probabilités d'orientation *moyennes* des molécules alors que celle de la diffusion diffuse permet d'obtenir la fonction de corrélation orientationnelle de paire des molécules. Les résultats que nous avons obtenus, publiés dans les refs. [16, 23, 24, 26, 29] et dans les rapports de conférences [62, 63, 65, 69], sont résumés dans la publication 2 [77] présentée dans la suite. Les résultats essentiels sont les suivants :

- Nous avons montré l'existence de plusieurs maxima de diffusion diffuse aux points X=(1,0,0), L=(1/2,1/2,1/2) et Γ=(0,0,0) de la zone de Brillouin. Comme seuls les points X correspondent aux positions des taches de Bragg de la phase basse température, plusieurs instabilités — ou ordres locaux — sont donc en compétition.

- Pour la première fois, nous avons entièrement analysé la diffusion diffuse en utilisant et developpant la théorie champ moyen de K. H. Michel et K. Parlinski [210], basée sur le formalisme des fonctions adaptées à la symétrie.

- Nous avons testé différents modèles d'interactions intermoléculaires. De manière surprenante, tous les modèles rendent compte des maxima de diffusion en X, L et Γ. Le modèle empirique de Lamoen-Michel [211], basé sur des interactions de type Born-Mayer et van der Waals (vdW) entre des sites d'interactions placés sur les atomes, sur les simples liaisons et sur les doubles liaisons, donne les meilleurs résultats, comme le montre la figure 4.2, ainsi que le modèle semi-empirique de Savin-Harris-Yildirim [212], basé sur des interactions vdW et des interactions Coulombienne traitées dans l'approximation LDA (Local Density Approximation). Néanmoins aucun modèle d'interaction intermoléculaire ne rend compte de l'intensité des taches de Bragg, de l'intensité de la diffusion diffuse et de la dispersion des phonons.

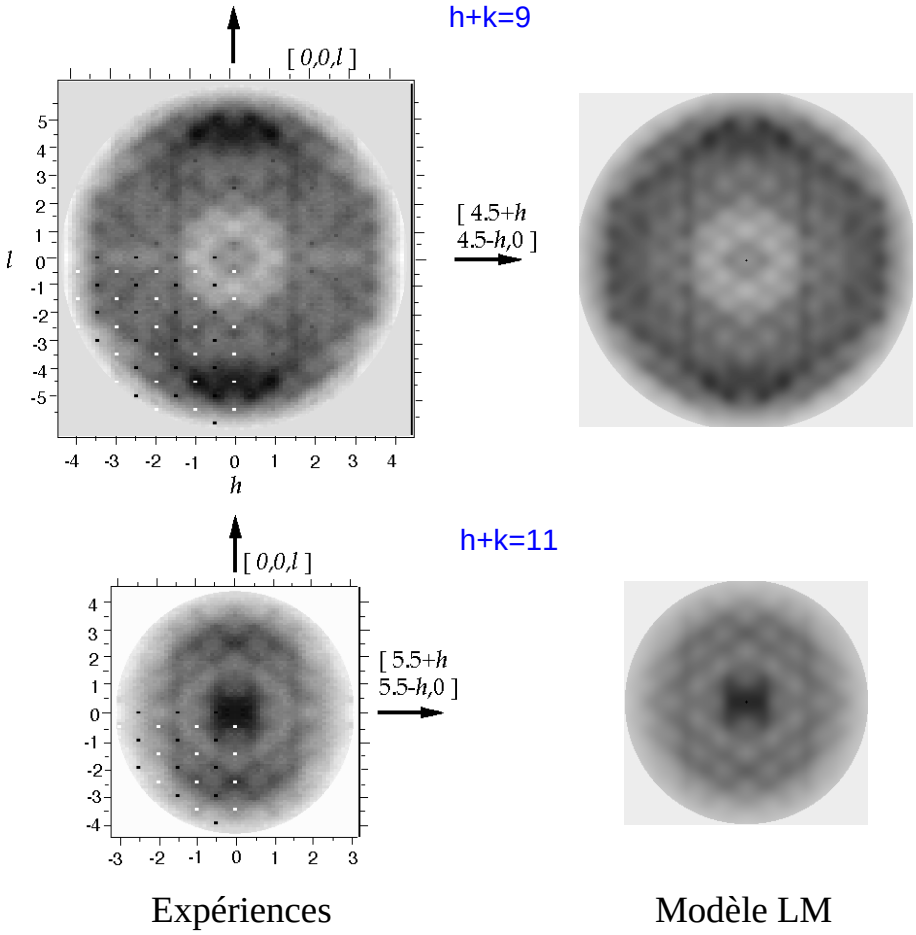


FIG. 4.2 – À gauche, diffusion diffuse mesurée dans les plans h+k=9 et h+k=11 du $C_{60}$. Les points X sont indiqués en noir, les points L en blanc. À droite, simulation de la diffusion diffuse à partir des interactions intermoléculaires du modèle de Lamoen-Michel (LM).

# Chapitre 5

# Étude des alliages de surface Mn/Ni(001)

De 1995 à 1997 j'ai travaillé aux États-Unis dans le groupe de Brian Tonner, à l'université du Wisconsin, Milwaukee. Ce groupe travaillait sur des couches minces magnétiques par des méthodes de spectrométries électroniques : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), XPD (X-ray Photoelectron Diffraction), XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism). Nous avions facilement accès à un laboratoire d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) et à deux lignes de lumière sur le SRC (Synchrotron Radiation Center) de Stoughton, Wisconsin, et l'ALS (Advanced Light Source) de Berkeley, Californie. Cette expérience m'a permis de me confronter à d'autres situations expérimentales utilisant la diffraction et aux problèmes structuraux complexes des surfaces.

## 5.1 Diffraction de photoélectrons

Les expériences de diffraction de photoélectrons sont basées sur les techniques de spectroscopie électronique XPS que nous avons déjà succinctement décrites au paragraphe 2.4 [213]. Dans un bâti ultra-vide, un faisceau de rayons X éclaire la surface d'un échantillon. Les photons X arrachent les électrons de cœur des atomes de l'échantillon qui acquièrent l'énergie $E = \hbar\omega - E_L - \Phi$. Ces photoélectrons diffractent élastiquement sur les atomes de leur voisinage avant de s'échapper de l'échantillon. En laboratoire, les rayons X sont classiquement fournis par des tubes au Mg ou à l'Al ($\hbar\omega$=1253,6 eV ou 1486,6 eV respectivement), ou à plus basse énergie par une lampe à He (21,2 eV).

La probabilité d'éjection des électrons, au sens quantique, dépend à la fois de l'environnement de l'atome émetteur et de l'énergie des rayons X incidents, qui changent tous deux les interférences subies par l'électron. Ce processus de diffraction est donc à la base de nombreuses techniques pour analyser la matière. Vu du côté du rayonnement, ces interférences provoquent des oscillations dans la section efficace d'absorption des rayons X en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ : c'est l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Vu du côté des électrons, le même type d'oscillations est observé, en « négatif », sur l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie. Ces interférences sont aussi responsables des variations de l'intensité des photoélectrons en fonction de l'angle d'observation à énergie d'excitation constante : ce phénomène est la base de l'XPD ou ARXPS (Angle Resolved XPS). L'analyse angulaire de l'intensité des photoélectrons ajoute donc une possibilité supplémentaire

pour étudier l'environnement atomique que ne permet pas l'EXAFS. Il est important de noter que les photoélectrons d'énergie comprise entre 10 eV et 1000 eV ont un libre parcourt moyen de l'ordre de 10 Å. Ceci explique que l'EXAFS est une technique *locale* et que l'XPS un technique de *surface*.

Pour réaliser une expérience de diffraction de photoélectrons, il faut mesurer l'intensité de ceux-ci en fonction de l'angle entre la surface de l'échantillon et la direction de détection (en général un analyseur hémisphérique). Les deux angles utilisés sont l'angle polaire $\theta$ et l'angle azimutal $\phi$ indiqué sur la figure 5.1. Un spectre d'XPS typique est représenté dans l'encadré du haut de la figure 5.1. Sur ce spectre, deux zones de même largeur sont sélectionnées : l'une, en orange, se situe autour du pic dont on veut mesurer les variations (ici, le pic correspondant aux électrons 3p du Mn) et l'autre en rouge autour d'une zone du fond continu inélastique. L'intensité intégrée de ces deux zones est mesurée en fonction des deux angles $\theta$ et $\phi$. La différence entre les deux intensités intégrées est représentées sur un diagramme ($\theta$, $\phi$) comme indiqué dans l'encadré du bas de la figure 5.1, les plus fortes intensités étant en blanc.

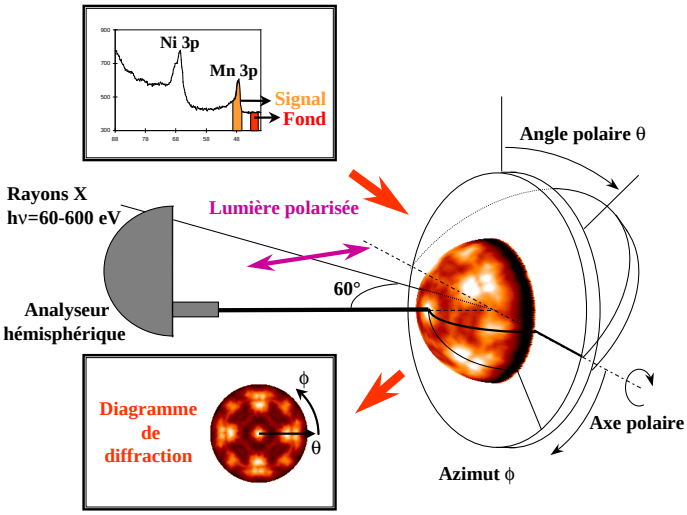


FIG. 5.1 – Représentation schématique du principe d'une expérience d'XPD, inspiré du montage expérimental de la ligne lumière BM7 de l'ALS.

Rappelons qu'il existe des différences importantes entre les processus de diffusion des électrons et des rayons X.

- Les sections efficaces de diffusion des électrons sur les atomes sont environ 1000 fois plus grandes que celles des rayons X. Ceci rend le calcul de l'intensité diffusée par l'approximation cinématique très imprécis. La diffusion multiple doit être prise en compte.
- Le processus de diffusion d'un électron se fait avec un déphasage (la différence entre les phases de la fonction d'onde électronique avant et après la diffusion) qui dépend de l'angle de diffusion et de l'énergie de l'électron. Ce phénomène complique encore les calculs d'intensité par rapport à la diffusion des rayons X, pour laquelle le déphasage ne dépend pas de l'angle de diffusion et ne s'écarte de $\pi$ qu'au voisinage des seuils d'absorption des atomes.

- Les facteurs de diffusion atomiques ne sont pas simplement proportionnels à la transformée de Fourier de la densité électronique atomique. À haute énergie ($\sim$ 1000 eV), le facteur de diffusion atomique n'est important qu'aux petits angles de diffusion : la diffusion vers l'avant domine. Lorsque l'énergie diminue, la variation du facteur de diffusion en fonction de l'angle de diffusion est complexe et la diffusion vers l'arrière devient comparable à la diffusion vers l'avant.

Les diagrammes d'XPD dépendent donc fortement de l'énergie des photons incidents. À haute énergie, la prédominance de la diffusion vers l'avant renforce la diffusion dans la direction des rangées atomiques (voir fig. 5.4). Ce processus, parfois appelé « effet de focalisation » , permet de déterminer assez simplement la couche de l'atome émetteur, comme nous le verrons plus loin. À basse énergie, la diffusion est plus isotrope et l'effet de focalisation disparaît. Les diagrammes sont alors plus difficile à interpréter et des simulations sont nécessaires. Remarquons cependant que ces expériences sont aussi plus sensibles à la surface, car le libre parcourt moyen des électrons de basse énergie est très faible ($<$ 10 Å).

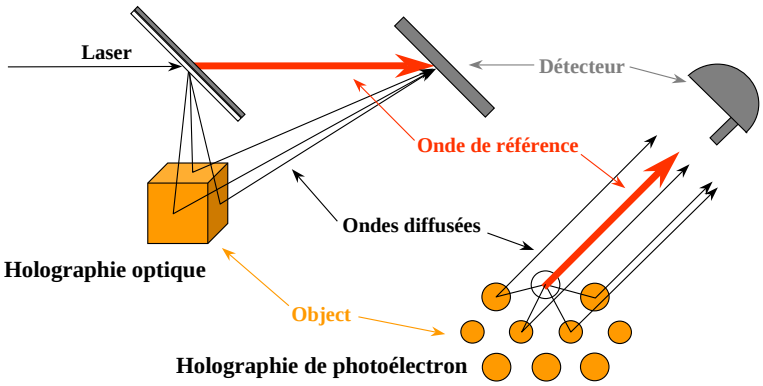


FIG. 5.2 – Analogie entre l'holographie optique et l'holographie de photoélectron.

Les diagrammes XPD sont parfois appelés hologrammes par abus de language, comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe 2.4. La première mention de l'analogie entre l'holographie optique et l'XPD se trouve dans [94]. Cette analogie est rappelée sur la figure 5.2. Elle permet simplement de comprendre que l'analyse de la diffraction holographique, pour reprendre le terme de J.M. Cowley, sera d'autant plus apte à rendre compte de l'environnement de l'atome que le photoélectron « explorera » le mieux possible cet environnement, c'est-à-dire si la diffusion est isotrope et donc si les électrons ont une énergie faible. Les premier calculs concernant la possibilité d'obtenir l'environnement d'un atome par transformée de Fourier inverse du diagramme de diffraction XPD ont été réalisés par Barton [95]. Ce sont Harp *et coll.* qui ont obtenus expérimentalement les premières images holographiques par XPD [214]. Dans la suite de ce chapitre nous allons décrire les expériences d'XPD que nous avons réalisées sur des couches magnétiques de Mn sur Ni(001).

## 5.2 Étude des couches magnétiques de Mn/Ni(001)

Les couches de MnNi ont été étudiées dans l'espoir d'obtenir des couches ayant de bonnes propriétés magnétiques, grâce au moment magnétique important du Manganèse. En effet,

O'Brien *et coll.* ont montré par XMCD [215] que sur différents métaux comme le Ni ou le Cu, le Mn est dans son état fondamental de Hund, avec un moment magnétique de spin de l'ordre de $4\mu_B$. Ceci a été vérifié en particulier sur les structures c(2 × 2) des alliages de surface Mn/Cu(100) et Mn/Ni(100).

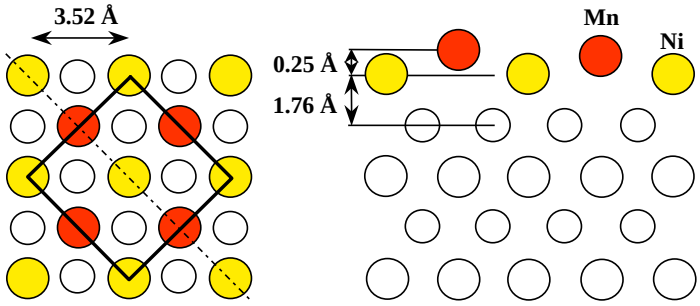


FIG. 5.3 – Structure d'une monocouche d'alliage de surface c(2 × 2)Mn/Ni(100). Les atomes de Ni du volume sont en blanc, ceux de la monocouche en jaune et les atomes de Mn en rouge.

La structure de ces alliages de surface, indiquée figure 5.3 pour une monocouche, a été étudiée par diffraction d'électrons lents [217]. D'autre part, les expériences de XMCD [215] ont permis de montrer que les couches Mn/Cu(100) n'ont pas d'ordre magnétique à grande distance, mais que dans le cas de Mn/Ni(001), les moments magnétiques du Mn sont alignés ferromagnétiquement avec ceux du Ni. Ces résultats paraissaient surprenants car l'alliage de volume MnNi est connu pour être antiférromagnétique.

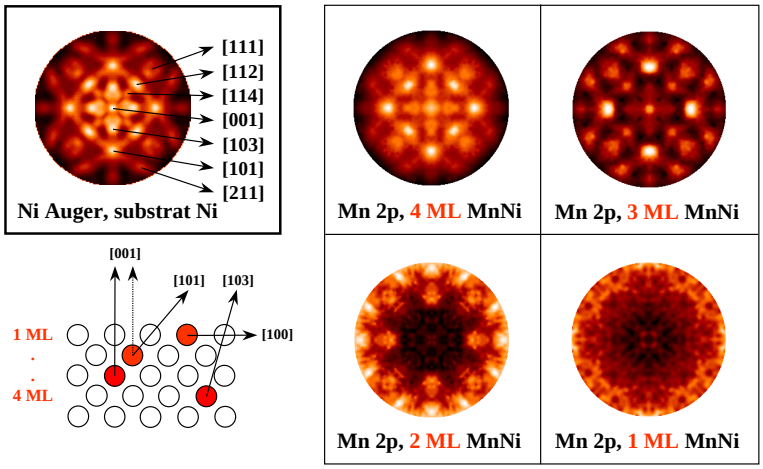


FIG. 5.4 – Diagrammes d'XPD des électrons 2p du Mn, pour diverses couches (ML) de Mn sur Ni(001). Le diagramme en haut à gauche est celui du Ni(001), obtenu à partir d'électrons Auger du Ni. Le schéma du bas représente une coupe de la structure selon $[0, \bar{1}, 0]$.

Nous avons donc entrepris de réexaminer cet alliage de surface par diffraction de photoélectrons. Une étude préliminaire a été réalisée au laboratoire d'ESCA. Nous avons utilisé

un substrat électropoli de Ni(100), nettoyé classiquement en alternant des cycles de bombardements à l'Argon suivi de recuits à 600 °C. Les couches de Mn ont été préparées par évaporation de copeaux de Mn, placés dans un creuset en alumine. La surstructure c(2×2) s'obtient après recuit à environ 400 °C. Nous avons obtenu jusqu'à 4 monocouches de Mn/Ni en épaisseur. Ces couches ont été étudiées par XPD en utilisant la raie Mg$K\alpha$ ($\hbar\omega$=1253.6 eV).

La figure 5.4 présente les diagrammes obtenus. Grâce à la symétrie 4mm de la surface, $1/8^e$ des diagrammes ont été effectivement mesurés, le reste étant obtenu par symétrisation. Sur le diagramme du Ni(001) pur, les directions correspondant aux maxima d'intensité sont indiquées. Ces maxima sont dus à l'effet de focalisation mentionné précédemment. Sur les diagrammes d'XPD des électrons 2p du Mn, on peut voir clairement apparaître les maxima successifs dus aux rangées situées au-dessus de l'atome émetteur. Ainsi, pour une seule couche d'alliage, on devine sur les bords du diagramme les maxima dus aux directions $[1,0,0]$. Pour deux couches, les directions $[1,1,0]$, $[1,1,1]$ et $[2,1,1]$ apparaissent nettement, ainsi que les directions $[0,0,1]$ pour 3 couches et les directions $[1,0,3]$ pour quatre couches. Ces résultats ne nous ont cependant pas permis de trouver la position du Mn au-dessus de la surface. En effet, pour une monocouche on observe très peu de variation d'intensité dans le diagramme car il n'y a aucun atome au-dessus de l'atome émetteur.

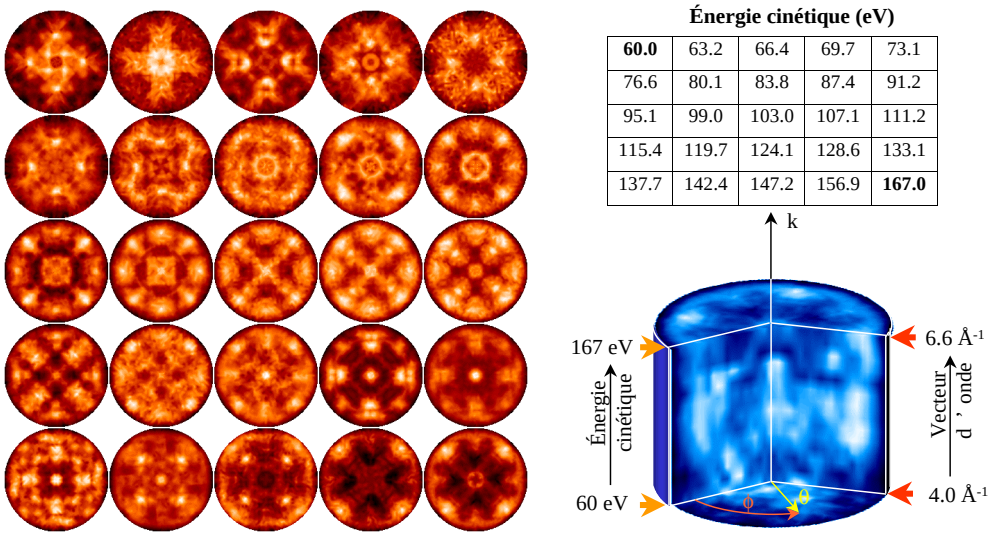


FIG. 5.5 – Diagrammes d'XPD des électrons 3p du Mn, pour une monocouche de Mn sur Ni(001). Les énergies cinétiques des photoélectrons sont indiquées dans le tableau. Le « volume de diffraction » représenté en bleu a été obtenu en empilant les diagrammes précédents.

Nous avons donc réalisé une expérience similaire à plus basse énergie sur la ligne de lumière BM7 de l'Advanced Light Source, optimisée pour des énergies de photons dans la gamme 60-1000 eV. La géométrie de cette ligne est indiquée schématiquement sur la figure 5.1. Comparée au montage expérimental d'ESCA, le montage de cette ligne utilise une surface en position verticale à $\theta$=0 et un rayonnement polarisé linéairement dans le plan horizontal. Les diagrammes de diffraction de photoélectrons ont été obtenus en mesurant le spectre de photoémission des raies Mn 3p, Ni 3p et du fond. Un quart du diagramme a été mesuré de $\theta$= 0° à 80°, puis symétrisé pour obtenir le diagramme complet. Nous avons mesuré 25 diagrammes de diffraction à partir des photoélectrons 3p du Mn afin d'obtenir

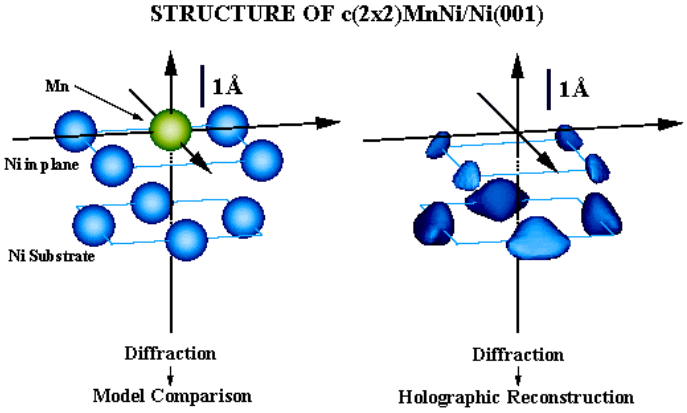


FIG. 5.6 – Représentation schématique de l'environnement d'un atome de Mn (en vert) d'une monocouche de Mn/Ni. La figure de droite est le résultat de la transformée holographique décrite dans le texte (d'après [h1]).

un « volume de diffraction » pouvant être inversé. La figure 5.5 montre ces 25 diagrammes, mesurés avec des photons d'énergie allant de 111.2 eV à 218.2 eV. Le pas en énergie de ces diagrammes correspond à des pas en vecteur d'onde de 0.1 $\text{Å}^{-1}$. Le volume de diffraction reconstitué est indiqué en bleu sur la figure.

Ce volume correspond à des énergies allant de 60 eV à 167 eV. Aux plus basses énergies de ce volume, les photoélectrons sont très sensibles à la surface de l'échantillon, c'est-à-dire à la monocouche. Pour les plus hautes énergies, les effets de diffusion vers l'avant commencent à se faire sentir, mais sont loin encore de donner des diagrammes comme ceux de la figure 5.4, mesurés à une énergie cinétique de $\sim$ 630 eV.

Ces données ont été exploitées de deux manières : en réalisant une inversion holographique du volume de diffraction en suivant l'algorithme de Barton [95] et en simulant 4 diagrammes basse énergie par des calculs de diffusion multiple.

### 5.2.1 Holographie de l'environnement du Mn

Pour obtenir la transformée holographique $A(\mathbf{r})$ du volume de diffraction nous avons utilisé l'algorithme de Barton [np2] :

$$A(\mathbf{r}) = \iiint_{k_x,k_y,k} \chi(k_x,k_y,k) exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - kr) dk_x dk_y dk \tag{5.1}$$

où $\chi(k_x,k_y,k)$ est obtenue à partir du volume de diffraction en soustrayant un fond linéaire. Dans le cas de nos données synchrotron nous avons calculé l'image holographique à partir de la formule :

$$A(\mathbf{r}) = \iiint_{\theta,\phi,k} \chi(\theta,\phi,k) exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - kr) E_{out} \sin\theta \frac{1}{\theta_{out}} \frac{\cos\theta_{out}}{\cos\theta} d\theta d\phi dk \tag{5.2}$$

où l'angle $\theta_{out}$ est l'angle de diffusion à l'extérieur du métal, légèrement différent de l'angle $\theta$ à l'intérieur à cause de la réfraction des électrons lents. Les coefficients introduits dans l'équation 5.2 tiennent compte de cet effet et des particularités géométriques de l'expérience.

Le résultat de cette transformation est indiqué fig. 5.6, sous la forme d'une courbe isointensité. Les maxima, représentés en bleu, correspondent à peu près aux positions attendues

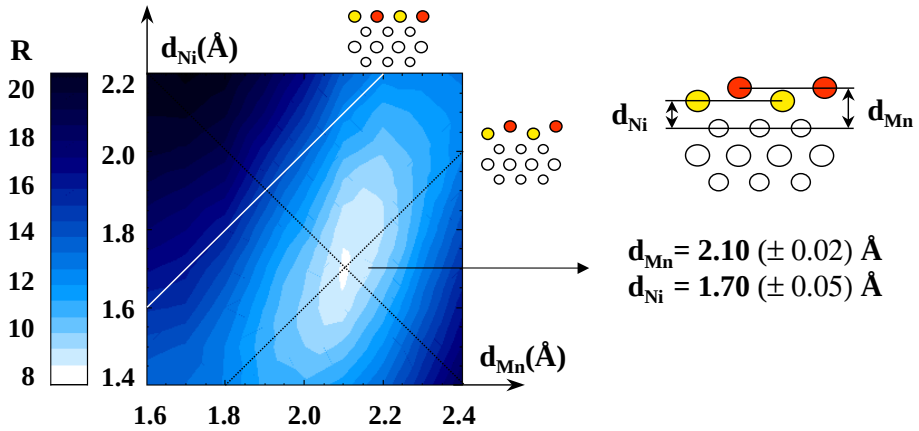


FIG. 5.7 – Représentation du facteur de confiance R en fonction des deux paramètres structuraux $d_{Ni}$ et $d_{Mn}$.

pour les atomes de Ni premier voisin. Néanmoins, cette reconstruction est par trop imprécise pour pouvoir localiser l'atome de Mn dans la couche d'alliage.

### 5.2.2 Simulation des diagrammes XPD

Nous avons donc simulé les diagrammes de diffraction basse énergie qui sont les plus sensibles à la surface [64]. Les calculs utilisés s'appuient sur l'algorithme des couches concentriques (concentric shell algorith-CSA) [219]. Nous avons ajusté les 4 diagrammes de plus faible énergie à nos calculs en fonction de deux paramètres structuraux, les distances $d_{Ni}$ et $d_{Mn}$ entre les atomes de Ni et Mn de la monocouche et les atomes du substrat de Ni (voir fig. 5.7). Le facteur de confiance R, défini par :

$$R = \frac{1}{N_{pts}} \sum_{4diag.,500pts} (\chi_{mes.} - \chi_{calc.})^2 \tag{5.3}$$

est indiqué en fonction de ces deux distances sur la fig. 5.7. On voit clairement que le Mn sort du plan d'une valeur égale à $d_{Mn} - d_{Ni}$=0,4 Å, légèrement supérieure à celle obtenu par diffraction d'électrons lents (0,25 Å). On remarque également que la précision du calcul est meilleure sur la position de l'atome émetteur, que sur la position des atomes de Ni. Les simulations des 4 diagrammes correspondant à la valeur de R minimum ainsi que les diagrammes expérimentaux sont représentés fig. 5.8.

## 5.3 Diffraction des rayons X en incidence rasante

Les expériences précédentes montrent donc que dans les monocouches de Mn/Ni, les atomes de Mn sortent légèrement de la surface. Cependant, pour les couches plus épaisses, il est difficile de s'assurer que les atomes de Mn et de Ni sont ordonnés. Nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X en incidence rasante au LURE en collaboration avec M. Sauvage et Y. Garreau [np3]. Le principe de ces expériences est de mesurer l'intensité diffractée le long d'une « tige de diffraction » normalement à la surface condidérée [85]. Nous avons mesuré la variation de l'intensité de la tige (1/2, 1/2, $l$) en fonction de la composante du vecteur de diffusion normale à la surface (Fig. 5.9), pour un alliage de surface Mn/Ni

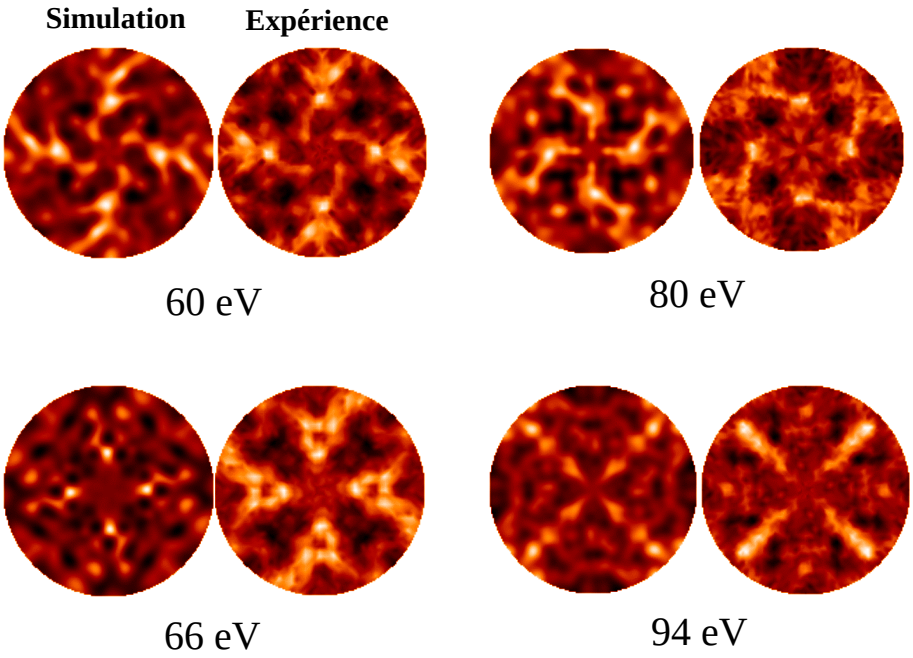


FIG. 5.8 – Simulations et diagrammes XPD expériementaux pour les 4 plus basses énergies du volume de diffraction.

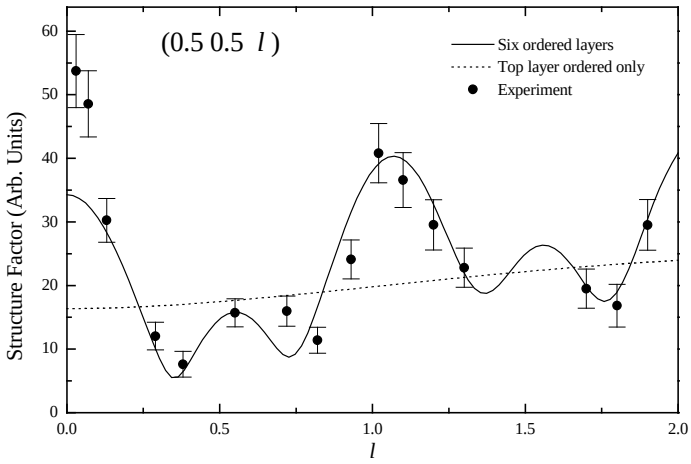


FIG. 5.9 – Facteur de structure de la tige de surstructure (1/2, 1/2, $l$) en fonction de $l$ d'un alliage de Mn/Ni de 6 couches. La courbe en pointillés est obtenue pour un alliage dont seul la dernière couche est ordonnée et la courbe en trait plein correspond à un alliage dont les six couches sont ordonnées.

de 6 couches. Le calcul montre immédiatement que l'alliage est ordonné dans son volume. De plus, le meilleur ajustement montre que le Mn de la dernière couche sort du plan d'une quantité de 0.2 Å. Ces résultats sont donc également en accord avec le modèle précédent.

## 5.4 Conclusion

En conclusion, ces expériences ont permis de déterminer la structure d'un alliage de surface Mn/Ni(001). En particulier, il a été confirmé par plusieurs techniques que le Mn sort de la surface d'une quantité que l'on peut estimer à 0,3 ± 0,1 Å. Cette « ondulation » de la surface tiendrait au grand moment magnétique de l'atome de Mn. En effet, des calculs de bande [217] montrent que si la couche était paramagnétique, la bande $d$ venant du Mn serait à moitié pleine et tous les états liants occupés. En relâchant la contrainte du paramagnétisme, le système devient ferromagnétique, Mn acquiert un moment de l'ordre de 3,5 $\mu_B$, et la bande $d$ majoritaire se remplit presque complètement. Cela implique que les états liants et antiliants ont le même taux d'occupation et que l'atome « ferromagnétique » est plus gros que l'atome « paramagnétique » . Pour relaxer la contrainte venant de cette augmentation de taille, l'atome de Mn va sortir de la surface, ce qui d'après ces calculs va encore augmenter son moment magnétique.

Enfin, ces études montrent que la structure des surfaces est bien plus délicate à obtenir que la structure d'un cristal volumique et demande de croiser plusieurs techniques expérimentales.

# Chapitre 6

# Effets de désordre

## 6.1 Introduction

L'étude de l'effet des défauts et des impuretés sur les propriétés physiques des matériaux est un des problèmes fondamentaux de la physique de la matière condensée. Dans ce chapitre, nous nous contenterons d'aborder l'influence des défauts sur les transitions de phases et les états ordonnés que nous avons déjà rencontrés dans les chapitres précédents.

### 6.1.1 Les modèles de champs aléatoires

Il est intéressant de commencer ce chapitre en rappelant quelques propriétés du modèle d'Ising en champ aléatoire [103], qui sert de base à toute discussion sur les effets de désordre. On considère l'Hamiltonien d'Ising en présence de champs $h_i$ couplés au paramètre d'ordre de la manière suivante :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_i h_i S_i \tag{6.1}$$

Les champs $h_i$ sont supposés être aléatoirement répartis dans le réseau de telle manière que :

$$< h_i h_j >= \delta_{ij} h_0^2 \tag{6.2}$$

Les constantes $J_{ij}$ peuvent elles aussi être aléatoires : on parle alors de modèle d'Ising à liaisons (ou liens) aléatoires, utilisé par exemple pour décrire les verres de spins [220]. Dans ce cas, les couplages $J_{ij}$ sont aléatoirement positifs (ferromagnétiques) ou négatifs (antiferromagnétiques) et engendrent une « frustration ». Nous avons utilisé le modèle de champ moyen de Sherrington et Kirkpatrick [221] pour interpréter certaines expériences (voir paragraphe 6.2.1).

Le modèle d'Ising en champ aléatoire peut servir à interpréter différents types de systèmes, allant des systèmes Ising désordonnés aux systèmes à ODC en présence d'impuretés. Dans ce dernier cas cependant, la dimension du paramètre d'ordre $d$ est égale à 2, contrairement au cas Ising ($d$=1). Dans la discussion qui suit, nous nous limiterons au cas ou les couplages n'existent que pour les premiers voisins $J_{ij} = \delta_{i+1,j} J$. La première caractéristique de ce genre de modèle est de mettre en compétition deux énergies : l'énergie d'échange $J$, qui favorise l'ordre à grande distance, et l'énergie de champ qui favorise l'ordre local des spins. On distingue alors deux limites :

- La limite $h_0 \gg J$, qui correspond à un couplage aux champs *fort*, situation dans laquelle chaque champ polarise un domaine autour de lui. Tout ordre à grande distance est alors impossible : il ne peut y avoir transition de phase.
- La limite de couplage faible $h_0 \ll J$, pour laquelle l'existence d'une transition de phase dépend de la dimension $D$ du système et de celle $d$ du paramétre d'ordre [223].

Dans le cas Ising $d = 1$, Imry et Ma [223] ont montré que si $D \leq 2$ le système gagne de l'énergie à se scinder en domaines de taille finie, l'énergie perdue aux parois étant compensée par l'énergie de champ gagnée en ajustant la position et la forme du domaine à la distribution des champs aléatoires. Si $D > 2$, la création de tels domaines n'est pas avantageuse et l'ordre à grande distance est établi. La démonstration d'Imry et Ma a été améliorée [224] et le résultat est maintenant accepté : pour le modèle d'Ising, la dimension critique en-dessous de laquelle il n'y a pas de transition est $D_c^1 = 2$.

Dans le cas d'un paramètre d'ordre de dimension 2, comme les spins « XY », le même raisonnement peut être fait [223] et donne une dimension critique égale à $D_c^2 = 4$, ce qui implique qu'on ne peut observer de transitions de phases dans des systèmes désordonnés réels. Le cas $d = 2$ correspond également à celui des ODC incommensurables, qui ont étées et sont encore plus étudiées en diffraction.

Dans la phase ODC, la densité de charge est donnée, rappelons-le, par l'équation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \delta\rho \sin(2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r})). \tag{6.3}$$

Le modèle d'accrochage des ondes de densité de charge le plus utilisé est le modèle dit FLR [225, 226] (pour Fukuyama, Lee, Rice). Ce modèle considère qu'à basse température, seules les variations spatiales de la phase $\varphi(\mathbf{r})$ sont à prendre en compte dans la fonctionnelle énergie. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les excitations d'amplitude de l'ODC (les amplitudons) ont des énergies bien plus grandes que les excitations de phase (les phasons). Ceci a été montré expérimentalement par des expériences de diffusion inélastiques des neutrons sur les bronzes bleus [132]. L'onde de densité de charge peut alors être assimilée à un milieu élastique, caractérisé pour simplifier par deux constantes élastiques $C_\parallel$ et $C_\perp$, dans la direction des chaînes et orthogonalement à celles-ci.

La partie élastique de l'Hamiltonien s'écrit :

$$\mathcal{H}_{el} = \int d^3\mathbf{r} \left( C_\parallel/2 \left(\partial_x \varphi\right)^2 + C_\perp/2 \left(\partial_\perp \varphi\right)^2 \right). \tag{6.4}$$

et le terme d'interaction de l'onde de densité de charge avec l'impureté s'exprime de manière générale par :

$$\mathcal{H}_{imp} = \sum_m \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)\rho(\mathbf{r}), \tag{6.5}$$

ou $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ est le potentiel d'interaction avec une impureté au site $\mathbf{r}_m$. Dans le modèle FLR, on considère que le potentiel d'interaction est à courte portée :

$$v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) = U\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m), \tag{6.6}$$

ce qui permet d'exprimer l'Hamiltonien total comme :

$$\mathcal{H} = \int d^3\mathbf{r} \left( C_\parallel/2 \left(\partial_x \varphi\right)^2 + C_\perp/2 \left(\partial_\perp \varphi\right)^2 \right) + \sum_m \delta\rho U \cos[2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}_m + \varphi(\mathbf{r}_m)]. \tag{6.7}$$

Comme pour le problème d'Ising en champs aléatoires, la théorie FLR distingue alors deux cas limites d'accrochage, selon la prépondérance du terme élastique ou du terme d'interaction dans l'hamiltonien. Lorsque l'énergie d'interaction entre l'impureté et l'onde de

densité est grande devant l'énergie élastique, la phase de l'ODC $2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r})$ prend la même valeur sur tous les sites d'impuretés. Le gain d'énergie d'interaction est néanmoins supérieur à la perte d'énergie élastique nécessaire pour accorder la phase d'une impureté à l'autre. L'accrochage est alors dit *fort*.

Lorsque les constantes élastique sont plus importantes, cette situation d'accrochage fort n'est plus la situation d'énergie la plus basse et comme pour le modèle d'Ising, le système se scinde en domaines contenant un grand nombre d'impuretés à l'intérieur desquels la phase est constante : les domaines de Lee-Rice. L'accrochage est *faible*.

Cette description s'est cependant révélée incomplète. En effet dans un système 3D, il est apparu que la région autour du défaut dans laquelle la phase varie doit être la plus petite possible [227]. Aussi, des travaux théoriques ont envisagé la possibilité d'avoir à la fois des déformations de phase à grande et à petite échelles [227–229]. D'autres auteurs [230, 231] ont souligné la prédominance des oscillations de Friedel au voisinage de l'impureté, qui se raccordent avec l'ODC plus loin du défaut. L'image pouvant être tirée de ces travaux est celle de domaines centrés sur l'impureté où l'ODC est fortement perturbée, coexistant avec de plus grandes régions faiblement accrochées. Remarquons cependant qu'aucun de ces travaux n'a considéré les déphasages d'une oscillation de Friedel, qui brisent pourtant fortement la cohérence de l'ODC. Nous en reparlerons au paragraphe 6.2.3.

Enfin, signalons que le problème d'accrochage des ODC présente des similarités avec celui de l'accrochage des vortex dans les supraconducteurs. En effet, l'Hamiltonien de départ est le même que celui du problème des ODC, et de récentes études ont montré que l'état fondamental d'un tel système est un « verre de Bragg » [232, 233]. Dans ce nouvel état, la position des vortex (pour nous la phase de l'ODC) garde un quasi-ordre à grande distance pour des distances plus grandes que la taille des domaines de Lee-Rice[1]. Cette phase posséde la caractéristique de ne pas avoir de dislocations.

Les conséquences de ces théories sur les expériences de diffraction sont importantes. En effet, deux articles abondamment cités [234, 235], prédisent *à partir* des équations FLR que la forme de raie des réflexions satellites au vecteur d'onde $2\mathrm{k}_F$ doit être Lorentzien carré. Cependant, il est apparu que ces résultat étaient erronés. Les travaux plus récents [232, 233] indiquent que la forme de raie devrait suivre une loi de puissance (quasi-ordre à grande distance) suffisamment près des réflexions satellites, conséquence directe de l'absence de dislocations. Ce problème de forme de raie se complique par le fait que dans le cas d'un système constitué de domaines de taille $R_{LR}$, la fonction de corrélation phase-phase est exponentielle et donne des pics de profil Lorentzien carré [103, 236]. Comme on peut s'y attendre, cette forme de raie « passe-partout » est toujours observée, sauf dans les cas que nous allons discuter dans la suite.

Notre approche du problème a consisté à étudier des systèmes ODC avec une forte concentration d'impureté, afin de maximiser les effets de diffraction venant de l'entourage des impuretés, comme les effets de diffraction holographique.

### 6.1.2 Les lignes de désordre

Pour finir cette présentation succincte des effets de désordre, abordons un sujet peu étudié, qui concerne l'effet des interactions en compétition sur les fluctuations prétransitionnelles. On sait que si les couplages microscopiques $J_{ij}$ sont complètement frustrés, il n'y a pas de transition de phases. Lorsque ces interactions sont en compétition sans être totalement frustrées, le système présente un ordre à grande distance qui peut être in-

[1] Dans un système possédant un quasi-ordre à grande distance les fonctions de corrélation position-position décroissent en loi de puissance.

commensurable. La compétition des interactions peut également se refléter dans les fluctuations prétransitionnelles, qui peuvent changer de nature à certaines températures dites températures ou « points de désordre ». Des calculs exacts [237] ou champ moyen [238] prouvent en effet l'apparition de « lignes de désordre » dans les diagrammes de phases généralisés $(J, T)$, qui séparent des domaines dans lesquelles les fluctuations sont qualitativement différentes.

Lorsque plusieurs ordres à grande distance existent dans de tels diagrammes, les lignes de transition de phases qui les séparent ne peuvent être que du premier ou de second ordre. Par analogie, on peut alors se poser la question de savoir comment un ordre local peut se transformer en un autre ordre local. Pour rendre la discussion plus simple, considérons deux phases ordonnées, caractérisées par les vecteurs d'ondes réduits $\mathbf{q}_1$=(0,1/2) et $\mathbf{q}_2$=(1/2,1/2), représentés sur la figure 6.1. Les expériences que nous avons réalisées nous permettent de dégager phénoménologiquement trois processus de transformation de l'ordre local de $\mathbf{q}_1$ en $\mathbf{q}_2$. Ces processus peuvent impliquer :

- Une ligne de désordre de première espèce. Le pic de diffusion diffuse maximum en $\mathbf{q}_1$ passe d'un forme Lorentzienne à une forme Lorentzienne carré au point de désordre de première espèce, puis se dédouble en deux maxima glissant vers le point $\mathbf{q}_2$. La ligne sur laquelle le pic de diffusion se dédouble est appelé ligne de Lifschitz.

- Une ligne de désordre de second espèce. Le pic de diffusion diffuse en $\mathbf{q}_1$ s'élargit jusqu'à ce que le système se désordonne partiellement au point de désordre de second espèce, puis le pic en $\mathbf{q}_2$ se développe.

- Une coexistence des fluctuations. Le pic en $\mathbf{q}_1$ diminue progressivement alors que le pic en $\mathbf{q}_2$ augmente de même. Une ligne sur laquelle les pics ont la même intensité peut alors être définie dans le diagramme de phases, mais elle ne correspond pas à un désordre particulier du système. Il n'y a pas de ligne de désordre.

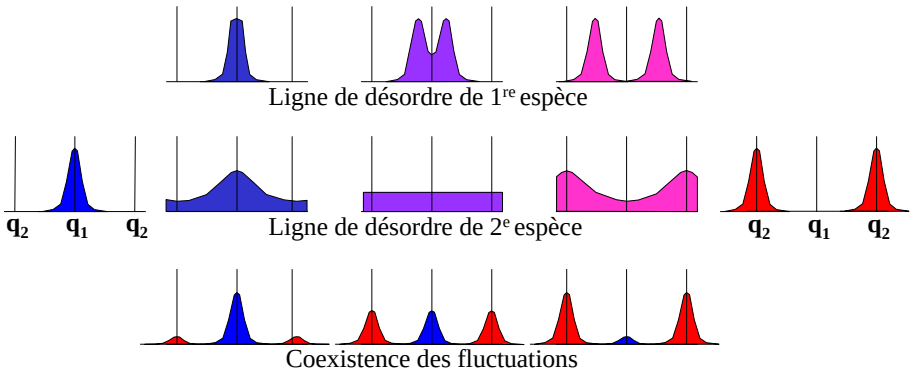


FIG. 6.1 – Allure schématique de la diffusion diffuse pour les trois scénarios envisagés pour passer d'un ordre local de vecteur d'onde $\mathbf{q}_1$ à un ordre local de vecteur d'onde $\mathbf{q}_2$.

La définition de ces processus s'inspire des solutions exactes de le Réf. [237]. Il n'existe pas à notre connaissance d'expérience de diffraction mettant clairement en évidence un point de désordre. Nous avons cependant rencontré des exemples de diffusion diffuse dont la forme atypique nous a paru s'interpréter élégamment dans ce cadre théorique. Ces exemples sont

décrits au paragraphe 6.2.2. Le dernier cas correspond aux compétitions entre différents ordres d'anions rencontrés dans les sels de Bechgaard désordonnés, dont il est question dans le paragraphe 6.2.1.

## 6.2 Résultats

Nous avons étudié les effets de désordre dans un certains nombre de composés 1D ou quasi-1D. Nos contributions principales ont été :

- L'étude des effets de désordre dans les composés $(TMDTDSF)_2X$ [17,18,51,80], les solutions solides $(TMTSF)_2(ReO_4)_{1-x}(ClO_4)_x$ [31,54,61,81] et les alliages $(TMTSF)_{1-x}$ $(TMTTF)_xReO_4$ [21,81]. Ces effets ont été interprétés grâce aux notions de champs et de liaisons aléatoires.

- L'étude du désordre dans les composés de pérylènes substitués [9,22,81] et sa modélisation grâce à la notion de ligne de désordre [20].

- L'effet d'accrochage des ondes de densité de charge dans les composés de la famille de TTF-TCNQ. L'accrochage des ODC dans ces systèmes donne lieu à des effets de diffraction holographiques spectaculaires, visibles sous la forme de « lignes blanches » à $2k_F$ ou $4k_F$ dans les clichés de diffusion [15,30,58].

- La mise en évidence d'oscillations de Friedel dans la phase ODC du bronze bleu de Molybdène dopé au Vanadium. Dans ce cas, les réflexions satellites à $2k_F$ présentent des asymétries de profil qui sont la signature des déphasages des oscillations de Friedel autour du V [35,71,72,82].

### 6.2.1 Effets de désordre dans les sels $(TM)_2X$

Le point de départ pour interpréter nos résultats consiste à remarquer que dans un composé qui présente un désordre soufre-sélénium, le potentiel dans lequel est plongé l'anion n'est plus nécessairement symétrique, comme dans les situations ordonnées des composés purs (voir Fig. 6.2). Dans un sel possédant un tel désordre, un certain nombre d'anions sont placés dans un potentiel asymétrique, clairement modélisable par un champ aléatoire. Par ailleurs, lorsque les vecteurs d'onde de mise en ordre d'anion sont différents quand on passe de la série soufrée à la série séléniée, le modèle des liaisons aléatoires est plus adapté à décrire les expériences.

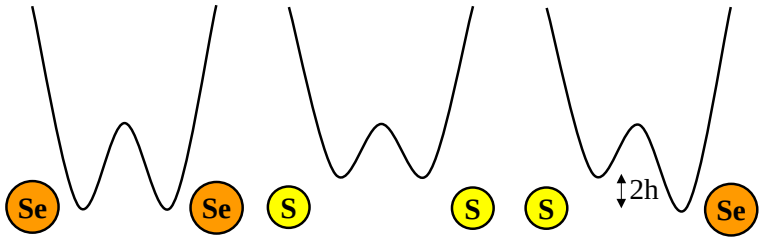


FIG. 6.2 – Représentation schématique du potentiel subi par un anion, dans un environnement Se-Se (gauche), S-S (centre) ou S-Se (droite) (voir aussi Fig. 3.12, page 37).

### Mise en ordre d'anion dans les sels $(TMDTDSF)_2X$

Le tableau de la page 37 indique les observation faites dans les sels $(TMDTDSF)_2X$ pour les anions non-centrosymétriques. Dans le cas de l'anion $ReO_4$, une transition de phases est observée à une température moyenne entre les $T_{AO}$ des sels soufrés et séléniés. Comme les vecteurs d'ondes sont les mêmes, nous sommes dans un cas ou seuls les champs aléatoires interviennent. L'observation d'une transition de phase implique que la variance du champ aléatoire $h_0$ est faible devant le couplage $J$ : $h_0 < J$. Dans le cas de l'anion $BF_4$ par contre, l'effet des champs aléatoires est fort car on n'observe qu'une quasi-transition de phase, *i.e.* l'absence d'ordre à grande distance malgré un comportement « classique » du paramètre d'ordre. Les constantes vérifient $h_0 > J$. Enfin pour l'anion $ClO_4$, seul un ordre local en (1/2,1/2,1/2) est observé sans qu'il y ait de quasi-transition. Ceci peut s'expliquer par l'effet conjugué des liaisons et des champs aléatoires.

### Mise en ordre d'anion dans les solutions solides $(TMTSF)_2(ReO_4)_{1-x}(ClO_4)_x$ [31,81]

Dans ces solutions solides, nous avons d'abord vérifié le caractère aléatoire du désordre de substitution des anions $ReO_4$ et $ClO_4$ en étudiant la diffusion de Laue. Nous avons ensuite étudié la compétition entre l'ordre à $\mathbf{q}_1$=(1/2,1/2,1/2) du sel de $ReO_4$ et l'ordre à $\mathbf{q}_2$=(0,1/2,0) du sel de $ClO_4$. Le résultat de cet étude est résumé sur la figure 6.3 ci-dessous.

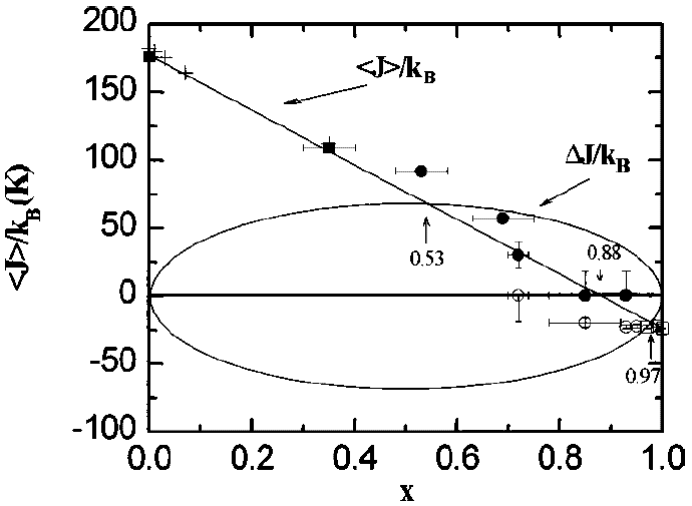


FIG. 6.3 – Diagramme de phases (T,x) des solutions solides $(TMTSF)_2(ReO_4)_{1-x}(ClO_4)_x$. Pour les raisons expliquées dans le texte, les températures de transition de phases ont été choisies positives du côté riche en $ReO_4$ et négatives pour le côté riche en $ClO_4$. Les carrés correspondent à des transitions de phases, alors que les ronds indiquent un ordre à courte portée.

Des transitions de phases menant à un ordre à grande distance sont observées dans les zones riches en $ReO_4$ ($x < 0,5$) ou en $ClO_4$. Pour ce dernier en particulier, l'ordre à grande distance disparaît rapidement pour une concentration x=0,97. Pour des concentrations $0,72 < x < 0,97$, on observe une *coexistence* des deux ordres à courte portée.

De manière surprenante, ce diagramme de phases est bien reproduit par la modèle d'interactions aléatoires de Sherrington et Kirkpatrick [221]. Dans ce modèle d'Ising, les constantes

de couplage sont prise égales aux température de transition de phases, en considérant les constantes positives si l'ordre est de type « antiferro. » (cas du $ReO_4$), et négative si l'ordre est de type « ferro. » (cas du $ClO_4$). On définit ainsi $J_1$=176 K et $J_2$=-24 K. L'interaction moyenne pour une concentration $x$ vaut alors :

$$\langle J\rangle/k_B \equiv (1-x)J_1 + xJ_2 = 176 - 200x \tag{6.8}$$

et la variance $\Delta J$ :

$$\Delta J/k_B \equiv \sqrt{\frac{x(1-x)}{2}}|J_2 - J_1| = 200\sqrt{\frac{x(1-x)}{2}} \tag{6.9}$$

La modèle de Sherrington-Kirkpatrick prévoit une transition de phase si $|\langle J\rangle| > \Delta J$ et une phase vitreuse si $|\langle J\rangle| < \Delta J$.

Les deux courbes $\langle J\rangle/k_B(x)$ et $\Delta J/k_B(x)$ sont représentées sur la figure 6.3. Leurs points d'intersection $x_1$=0.53 et $x_2$=0.97, entre lesquels un ordre à courte distance est prévu, correspondent remarquablement bien avec les valeurs expérimentales.

### 6.2.2 Étude du désordre dans les sels de pérylène substitués : Publication 3 [22]

Les molécules de pérylène substitués CPP et TMP (voir fig. 1 de la publication 3), permettent d'obtenir des sels de radicaux cations de formule $(M)_2X$-S, où M=CPP ou TMP, X=$PF_6^-$ ou $AsF_6^-$ et S est une molécule de solvant de type $CH_2Cl_2$ [9,22,45]. Ce sont des sels isostructuraux formés d'empilements de radicaux cations M et de chaînes d'anion/solvant (A/S) situées dans des canaux entre les chaînes organiques. Les sels de CPP et de TMP diffèrent cependant par leurs propriétés physiques : à température ambiante, les sels de CPP sont légèrement plus conducteurs (50 $(\Omega\text{cm})^{-1}$) que les sels de TMP (5 $(\Omega\text{cm})^{-1}$). De plus le nombre de raies RMN du $^{13}C$ est double dans les sels de TMP.

Les chaînes A/S peuvent occuper deux positions dans la maille, selon l'occupation d'un site par un anion ou un solvant. Nous avons trouvé que dans les sels de TMP, les chaînes sont très désordonnées, comme le montrent les clichés de diffusion diffuse des figures 5-a et 7-a de la publication 3, obtenus sur $(TMP)_2PF_6$-$CH_2Cl_2$ et $(TMP)_2AsF_6$-$CH_2Cl_2$ respectivement. Dans le composé à base de CPP, par contre, les chaînes A/S sont ordonnées.

Nous avons modélisé le désordre des chaînes A/S par un modèle d'Ising, dans lequel les variables de pseudo-spins représentent les deux positions des chaînes A/S. Nous avons considéré des interactions entre premiers et seconds voisins sur le réseau triangulaire formé par les chaînes, comme indiqué figure 12 de la publication 3. Ce sont les compétitions entre les trois énergies d'interaction qui permettent de reproduire assez fidèlement les clichés de diffusion diffuse, comme on le voit sur les figures 5 et 7.

Une étude plus complète de ce modèle a prouvé de plus que ce type de désordre n'est observé qu'au voisinage de lignes de désordre de première et de seconde espèces, dont nous avons déterminé les positions dans un diagramme de phases (Fig. 11, publication 3)

L'absence de désordre dans les systèmes à base de CPP est due au caractère métallique des chaînes de molécules, qui écrantent les interactions compétitives entre chaînes A/S. L'ensemble de cette étude nous a également permis de suggérer l'existence d'une $4k_F$-ODC complexe dans les systèmes $(TMP)_2X$-S. Ainsi, des molécules de structure extrêmement voisines peuvent stabiliser des états fondamentaux différents, ce qui met encore une fois en relief la grande sensibilité des systèmes unidimensionnels à de petites variations des grandeurs électroniques.

### 6.2.3 Accrochage des ondes de densité de charge

Comme nous l'avons vu précédemment, les cristaux de basse dimension électronique subissent en général une transition de Peierls, en-dessous de laquelle l'état onde densité de charge est stabilisé. Cet état a été observé et étudié depuis une vingtaine d'année dans des matériaux organiques, comme ceux de la famille de TTF-TCNQ [123], ou des matérieux inorganiques, comme les dichalcogénures (1T-$TaS_2$) [118] ou les trichalcogénures ($NbSe_3$, $TaS_3$) de métaux de transition [109], les bronzes de molybdène ($K_{0.3}MoO_3$) [107] ou de tungstène [121]. Dans l'état onde de densité de charge, les propriétés de conduction changent dramatiquement : lorsque le champ électrique appliqué dépasse un champ seuil, un courant non-ohmique est observé [131]. Cette conductivité non-linéaire, découverte dans $NbSe_3$ [222], a également été observée dans les bronzes bleus, TTF-TCNQ, et même dans dans l'état ODS des sels de Bechgaard comme (TMTSF)$NO_3$ [178]. L'origine physique de ce courant supplémentaire est le glissement de l'onde de densité. C'est un effet collectif, car toute l'ODC se déplace en bloc. L'existence du champ seuil quant à elle, est due à l'accrochage de l'ODC sur les impuretés ou les défauts, qui existent dans tous les cristaux. Cependant, la structure macroscopique et microscopique de l'onde de densité de charge « accrochée » n'est pas bien connue.

Il est maintenant bien établi que dans les matériaux à ondes de densité de charge, l'ordre à grande distance est détruit par les impuretés, comme le prévoient les théories présentées ci-dessus. Les expériences de diffraction montrent en effet que l'introduction d'impuretés élargit les réflexions satellites à $2k_F$, que ce soit dans le bronze bleu [239,241] ou dans $NbSe_3$ [242–245]. Cependant, le problème de la structure microscopique des ODC au voisinage des défauts n'a pas été abordé dans ces expériences. Nous pensons avoir obtenu des informations sur ce problème dans deux cas :

- Les solutions solides du type $(TTF)_x(TSeF)_{1-x}$-TCNQ, dans lesquels l'apparition de « lignes blanches » dans les clichés démontre l'existence d'un accrochage fort autour des molécules minoritaires.
- Le bronze bleu de molybdène dopé au Vanadium, dans lequel l'observation d'asymétrie sur les profil de réflexions à $2k_F$ démontre l'existence d'oscillation de Friedel dans la phase ODC.

#### Accrochage des ondes de densité de charge dans les solutions solides des séries $(TTF)_x(TSeF)_{1-x}$-TCNQ et $(HMTTF)_x(HMTSeF)_{1-x}$-TCNQ

Nous avons étudié des solutions solides $(TTF)_x(TSF)_{1-x}$-TCNQ et $(HMTTF)_x(HMTSF)_{1-x}$-TCNQ par la méthode de « Laue monochromatique »[2] [15,30,58]. La figure 6.4 montre un ensemble de clichés d'un composé pur dans son régime de fluctuations unidimensionnelles et du même composé dopé. Pour TTF-TCNQ, on voit clairement les lignes diffuses à $2k_F$=0,295$b^*$ et à $4k_F$=0,59$b^*$. Ces lignes à $2k_F$ et à $4k_F$ sont visibles entre 52 K et 150 K et entre 45 K et 300 K respectivement [123]. Dans la solution solide $(TF)_{x=0,03}$, ces lignes diffuses sont également observées. Mais contrairement au composé pur, la ligne diffuse à $+4k_F$ apparaît en *blanc* sur le cliché[3]. Par contre, les lignes diffuses à $2k_F$ ne présentent pas cet effet. Dans $(HM)_{x=0,05}$, les lignes blanches sont également visibles à $+2k_F$. Notons que cet effet d'asymétrie a également été observé sur les lignes à $2k_F$ *et* à $4k_F$ dans la solution solide riche en HMTTF, $(HM)_{0,87}$ [58]. Les clichés obtenus sur les solutions solides présentent

[2] Ces formules seront abrégées en $(TF)_x$ et $(HF)_x$ dans la suite

[3] Bien qu'il soit plus facile d'utiliser la notation $\pm 4k_F$ pour décrire les clichés de la Fig. 6.4, il faudrait qualifier une ligne blanche par sa position *angulaire* par rapport à la tache de Bragg la plus proche. En effet, comme la loi de Friedel est vérifiée, une ligne diffuse située aux petits angles est à $+4k_F$ d'un côté de l'origine mais à $-4k_F$ de l'autre côté.

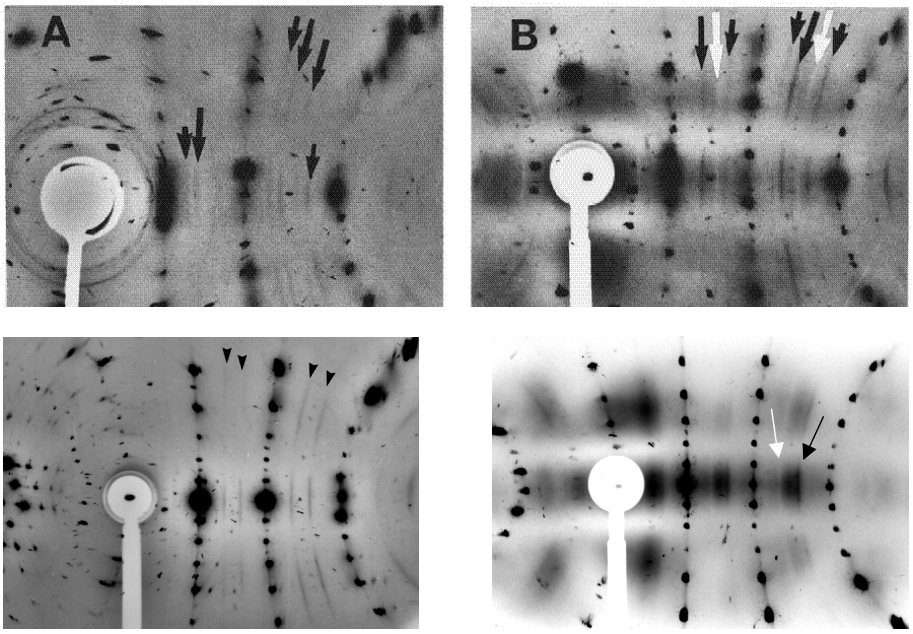


FIG. 6.4 – Clichés de diffraction ($\lambda_{CuK\alpha}$) obtenus sur : en haut, TTF-TCNQ à 60 K (à gauche), $TTF_{0,97}TSF_{0,03}$-TCNQ à 40 K (à droite) et en bas, HMTSF-TCNQ à 25 K (à gauche), $HMTTF_{0,05}HMTSF_{0,95}TCNQ$ à 20 K (à droite).

également un fond diffus en trois larges bandes horizontales. Cette diffusion diffuse est la diffusion de Laue due au désordre de substition entre les molécules soufrées et séléniées. Comme les molécules contiennent 4 éléments chalcogènes (S ou Se), la différence entre les facteurs de structure des deux molécules est très grande, ce qui explique la forte intensité de la diffusion de Laue. Enfin, remarquons que dans toutes nos expériences, les lignes blanches ont été observées du côté des grands angles de diffusion. Comme nous allons le voir, cet effet « ligne blanche » est dû au fait que les distortions de réseau à $2k_F$ ou $4k_F$ sont *accrochées* aux impuretés. C'est une conséquence directe de la diffraction holographique que nous avons décrite au chapitre 2.

Remarquons déjà que cet effet permet immédiatement de déterminer sur quel type de chaîne (donneuse ou acceptrice) se situent les instabilités structurales. L'observation des lignes blanches prouve que la chaîne HMTSF subit l'instabilité à $2k_F$, que la chaîne HMTTF subit *à la fois* l'instabilité à $2k_F$ et à $4k_F$ et que la chaîne TTF subit l'instabilité à $4k_F$. Une telle évolution confirme que les répulsions Coulombiennes sont plus importantes dans les composés soufrés parce que les molécules sont moins polarisables suivant la séquence HMTSF-HMTTF-TTF. Dans le cas des solutions solides $(TF)_x$, l'absence de ligne blanche à $2k_F$ vient du fait que cette instabilité prend naissance sur les chaînes de TCNQ.

Sur toute la gamme de température étudiée (300 K-25 K), les lignes blanches restent sous la forme de lignes, ce qui signifie que l'ordre 3D n'est jamais stabilisé, comme dans tout les composés à ODC en présence d'impuretés. De plus, la largeur des lignes est plus grande que la largeur instrumentale, ce qui veut dire que l'ordre ODC est limité dans la direction de la chaîne. À partir de la largeur des lignes diffuses de $(TF)_{x=0,03}$ on trouve une longueur de corrélation de $\xi \sim 40\pm7$ Å au-dessous de 50 K. Dans $(HF)_{x=0,05}$, cette longueur de corrélation vaut $\xi \sim 60$ Å. L'ODC est donc cohérente dans une région de taille inférieure

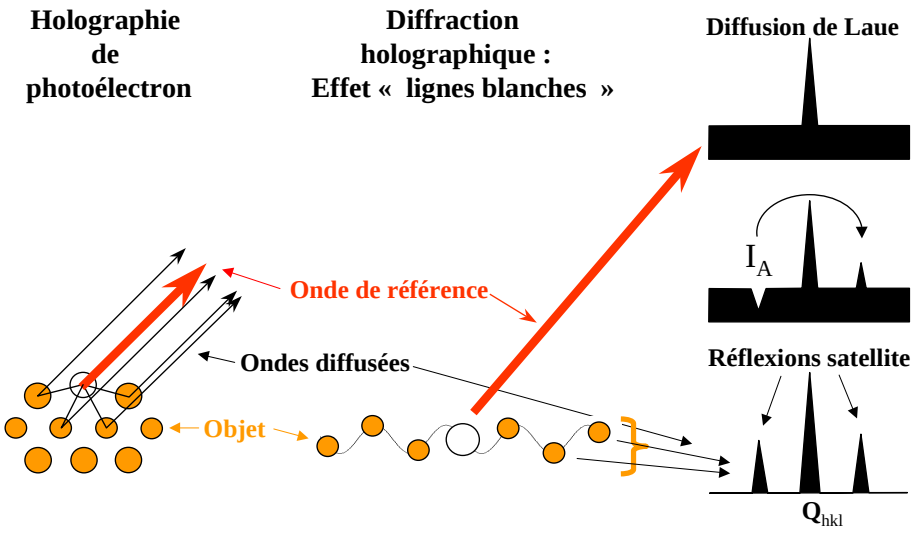


FIG. 6.5 – Représentation schématique de l'effet de diffraction holographique donnant les « lignes blanches » . L'analogie avec la diffraction de photoélectrons est rappelée.

ou comparable à la distance entre impuretés, qui vaut respectivement $\sim$ 78 Å et 125 Å dans $(\mathrm{HF})_{x=0,05}$ et $(\mathrm{TF})_{x=0,03}$. Ces derniers résultats, associés à l'observation des lignes blanches, prouvent indiscutablement que dans ces solutions solides l'accrochage des ODC est *fort*. Nous pensons que ces résultats constituent une des preuves les plus solides de l'existence de ce phénomène. Venons-en maintenant à l'interprétation de cet effet d'asymétrie.

Bien que nous ayons considéré des modèles plus compliqués [15], nous pouvons expliquer très simplement l'effet « ligne blanche » de la manière suivante. On considère une solution solide 1D de molécules dans laquelle chaque impureté en position $\mathbf{r}_i$ accroche une distortion de réseau donnée par :

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_0 \sin(2\mathbf{k}_F \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \varphi_0). \tag{6.10}$$

Dans ce formalisme, $\varphi_0$ est la phase de la distortion *sur les sites* des impuretés. En utilisant le formalisme développé au paragraphe 2, on trouve que l'expression donnant l'intensité de la diffusion diffuse consiste en une somme de trois termes :

- La diffusion de Laue (éq. 2.15), proportionnelle à la différence des facteurs de structure moléculaires au carré $\Delta F^2$ et la concentration d'impureté $x$.
- La diffusion due à la modulation à $2k_F$ (éq. 2.16), proportionnelle au facteur de structure moyen au carré $\overline{F}^2$ et à l'amplitude de l'onde de déplacement au carré $u_0^2$.
- Le terme de diffusion holographique $I_A$ (éq. 2.17) qui, dans notre cas, s'exprime :

$$I_A(\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_{hkl} \pm 2\mathbf{k}_F) \sim \mp\overline{F}\Delta F(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_0) \cos\varphi_0. \tag{6.11}$$

Le terme $I_A$, qui est impair en $2\mathbf{k}_F$, « transfère » l'intensité d'un côté à l'autre des taches de Bragg comme indiqué sur la figure 6.5. $I_A$ présente de plus une caractéristique importante : il est proportionnel au cosinus de la phase d'accrochage $\varphi_0$, qui devient donc mesurable. En prenant garde à éviter les erreurs de signes... nous avons pu déterminer les *phases* $\varphi_0$ des ODC accrochées sur les impuretés. Ces résultats sont indiqués sur la figure 6.6. Pour les composés riches en molécules soufrées $\varphi_0$=0, tandis que pour les composés riches en molécules séléniées $\varphi_0$=$\pi$. La densité électronique $\rho(x)$ étant en quadrature avec

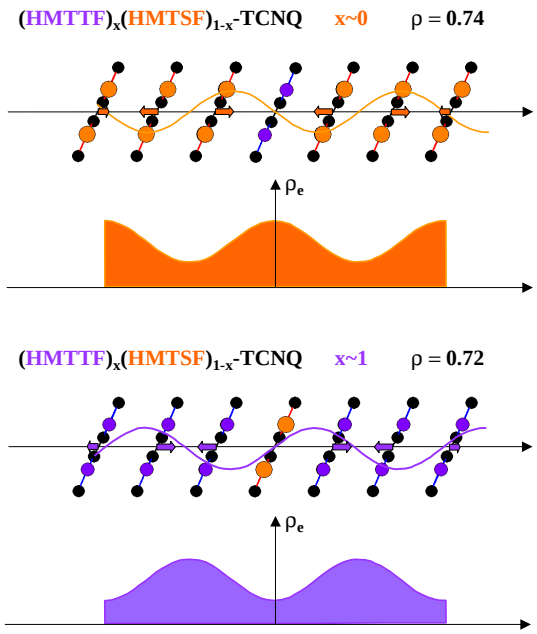


FIG. 6.6 – Représentation schématique des déplacements des molécules au voisinage de l'impureté, d'après les expériences. Les courbes colorées montrent les variations correspondantes de la densité de charge.

la modulation de déplacement $u(x)$,[4] on peut déduire de ces résultats la phase de $\rho$ sur l'impureté. Les densités électroniques sont également indiqué fig. 6.6.

Les résultats ci-dessus amènent les réflexions suivantes.

- Au voisinage des impuretés, la distortion de réseau se phase de manière à satisfaire l'effet de taille. Ainsi, si l'impureté est plus petite (plus grande) que les molécules hôtes, celles-ci s'en rapprochent (s'en éloignent). Ce processus permet de faciliter la relaxation des molécules hôtes au voisinage de l'impureté. Ce gain d'énergie élastique peut être considéré comme un mécanisme d'ancrage des ODC [30].
- L'ODC se phase de manière à diminuer la densité électronique sur les molécules les plus donneuses d'électron. Comme l'indiquent les transferts de charge (0,74/0,72) des composés purs (HMTSF/HMTTF)-TCNQ, les molécules séléniées sont meilleures donneuses d'électrons que les molécules soufrées. Ainsi, HMTSF donne des électrons lorsque la densité de charge est minimum sur la molécule, ce qui est observé. Ce mécanisme est analogue à celui des oscillations de Friedel, comme nous le verrons ci-dessous.

En conclusion, l'effet « ligne blanche » observé dans les conducteurs organiques de la famille de TTF-TCNQ permet de determiner la phase de l'ODC fortement accrochée sur les impuretés. La valeur de cette phase, qui ne peut être obtenue que grâce à cet effet, s'explique par deux mécanismes d'accrochage, l'accrochage élastique et l'accrochage électronique.

[4] Comme la densité électronique *augmente* lorsque deux molécules se rapprochent on a : $\rho \sim -\frac{du}{dx}$.

**Oscillation de Friedel dans les bronzes bleus $K_{0.3}(Mo_{0.972}V_{0.028})O_3$**

Nous avons étudiés des bronzes bleus de molybdène dopés au vanadium. Cette étude constitue une grande partie de la thèse de Stéphan Rouzière [35, 82] et nous n'en présenterons ici que les résultats principaux. La concentration de V a été choisie assez grande, 2,8%, afin de maximiser les effets de diffraction venant de l'impureté. Nous avons d'abord montré en étudiant la diffusion diffuse au voisinage des raies de Bragg que les atomes de vanadium provoquaient des distortions élastiques du réseau assez importantes dans la direction des chaînes **b**.

Le bronze bleu pur subit une transition de Peierls à $T_p$=183 K [107], caractérisée par l'apparition de réflexions satellites au vecteur d'onde réduit $\mathbf{q}_c$, dont la valeur à 15 K est (1, 0,748, 0,5) [246]. Dans le bronze dopé à 2,8%-V, nous observons à basse température des réflexions élargies, au vecteur d'onde réduit $\mathbf{q}_c$=(1, 1-$q_b$=0,68, 0,5), indiquant une perte de l'ordre ODC à grande distance [239]. Cette valeur est en accord avec la valeur attendue du changement de remplissage électronique, due à la substitution du $Mo^{6+}$ par 2,8% de $V^{5+}$.

Nous avons mesuré les profils de paires de réflexions satellites sur la ligne de lumière D2AM de l'ESRF. Le profil des raies (1, 9+$q_b$, 6,5) et (1, 11-$q_b$, 6,5) mesuré à 60 K est indiqué sur la Fig. 6.10. Ces raies présentent une asymétrie de profil, qui avait déjà été observée dans le réf. [239]. La largeur de ces pics dans la direction des chaînes donne une longueur de corrélation égale à 29 Å, ce qui permet de conclure qu'il y a une impureté Vanadium par domaine ordonné. Nous avons interprété ces expériences à partir de la notion d'oscillation de Friedel (OF) [240].

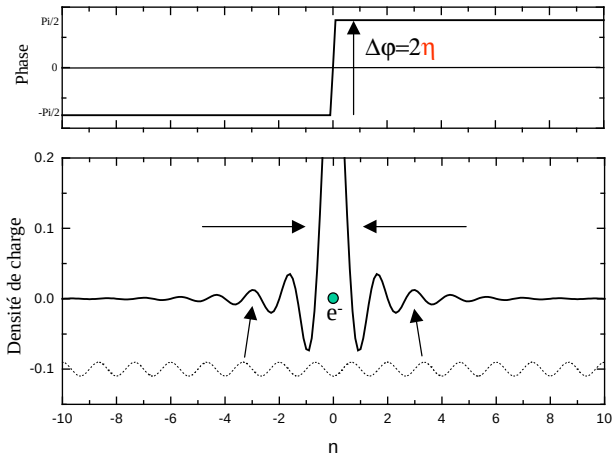


FIG. 6.7 – Représentation schématique d'une oscillation de Friedel 1D au voisinage d'une impureté de charge $e$. Le saut de phase dû au déphasage $\eta=\pi/2$ est indiqué en haut de la figure. L'effet de ce déphasage par rapport à une oscillation non déphasée (en pointillé) est souligné par les flèches.

En effet, contrairement aux cas précédents, l'impureté introduite dans le cristal est chargée. Le $V^{5+}$ fournit une charge négative par rapport aux atomes de $Mo^{6+}$. Cette charge doit donc être écrantée par un trou. Rappelons brièvement qu'une oscillation de Friedel est une oscillation de charge autour d'un atome étranger dans un métal [240]. La partie

oscillatoire $\delta\rho(r)$ de la charge prend la forme :

$$\delta\rho(r) \sim \frac{\cos(2k_F r + \eta)}{r^D}, \tag{6.12}$$

où D est la dimension de l'espace et $\eta$ est le déphasage des fonctions d'ondes électroniques au niveau de Fermi. La beauté de la notion d'oscillation de Friedel vient de la relation entre la charge Z à amener pour écranter celle du défaut et le déphasage $\eta$. Cette relation est donnée par la règle de somme de Friedel, qui s'écrit à une dimension :

$$Z = \frac{2}{\pi}\eta \tag{6.13}$$

La particularité d'un système 1D tient au fait que les phonons se couplent à de telles oscillations de charge, induisant une distortion statique qui s'écrit de manière générale :

$$\mathbf{u}(x) = \mathbf{u}_0 \frac{\exp(-|x|/\xi)}{|x|} \sin[2k_F x + \chi(x)]. \tag{6.14}$$

Dans cette formule, nous avons introduit une longueur d'amortissement $\xi$ créee par le désordre et la température, et une fonction de phase $\chi(x)$, dont les limites à l'infini sont $\chi(\pm\infty) = \pm\eta$. $\chi(x)$ passe d'un valeur à une autre sur une distance microscopique de l'ordre de la portée du potentiel de l'impureté. Une représentation d'une oscillation de Friedel à 1D est donnée figure 6.7. Notons que dans le cas d'une impureté comme le V, Z=1 et $\eta = \pi/2$, ce qui implique un saut de phase de $\pi$ pour la fonction $\chi(x)$. Un tel saut brise complètement la cohérence de l'ODC.

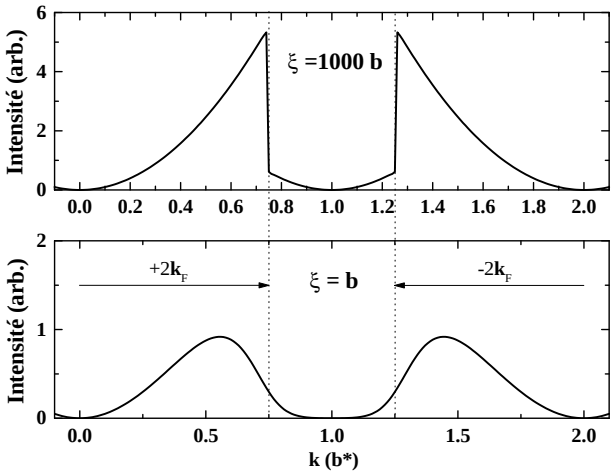


FIG. 6.8 – Transformée de Fourier de $\mathbf{u}(x)$ (éq. 6.14) pour $\xi/b$=1000 (haut) en $\xi/b$=1 (bas).

La transformée de Fourier (TF) de la fonction $\mathbf{u}(x)$ est calculable analytiquement [np1]. La fig. 6.8 représente le carré de cette TF, pour deux valeurs limites de $\xi$ et $\eta = \pi/2$. Il apparaît clairement que les pics obtenus à $\pm 2k_F$ ont un profil très asymétrique, à cause du *déphasage* $\eta$. Ce résultat incite à penser que les asymétries d'intensité observées sont bien dues aux oscillations de Friedel.

Comme nos expériences ont été réalisées dans la phase basse température du bronze bleu, une modélisation de la diffusion diffuse doit tenir compte des ODC. Le modèle que

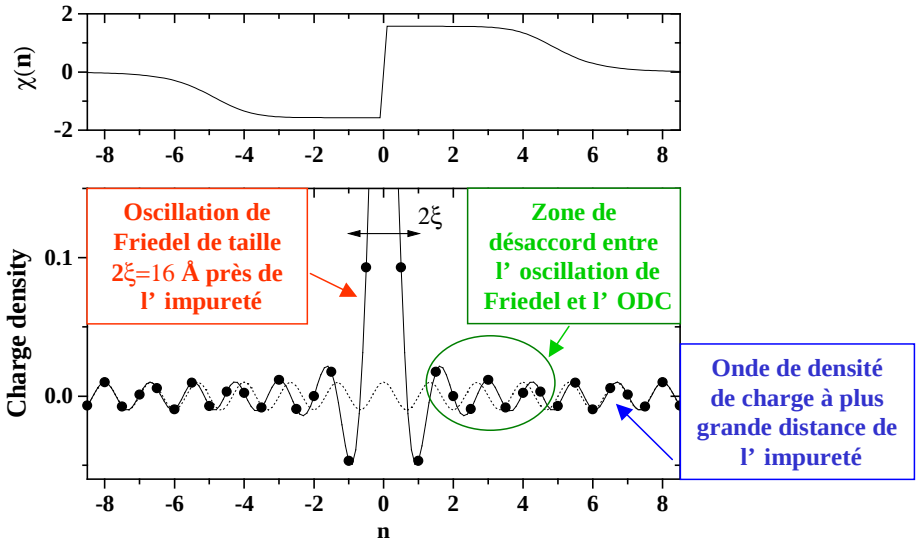


FIG. 6.9 – Représentation schématique de la densité de charge (bas) et de la phase (haut) utilisées pour ajuster les données de la Fig. 6.10.

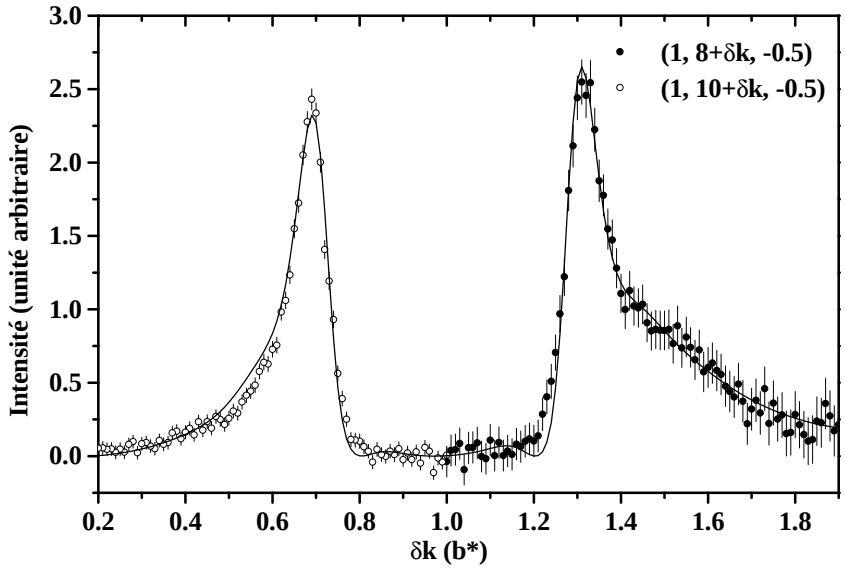


FIG. 6.10 – Profil haute résolution des pics $(1, 9 + q_b, 6.5)$ et $(1, 11 - q_b, 6.5)$ à 60 K. La ligne continue est le résultat d'un ajustement par le modèle d'oscillation de Friedel présenté Fig. 6.9.

nous avons utilisé s'inspire de plusieurs travaux théoriques, dans lesquels l'accrochage de l'ODC se fait par l'intermédiaire des oscillations de Friedel. Ce modèle est représenté sur la fig. 6.9. Autour de l'impureté, une OF est présente sur une petite longueur $\xi$. À plus grande distance de l'impureté, l'ODC domine l'oscillation de charge. L'intensité diffusée par une telle distortion de réseau complexe peut se décrire en disant que l'OF, étant proche du défaut, contribue à des vecteurs de diffusion assez éloignés des pics à $\pm 2k_F$ alors que l'ODC, plus loin du défaut, contribue à la diffraction plus près du pic.

Notre meilleur résultat, indiqué Fig. 6.10, rend bien compte des deux profils de raies. Toutefois, la considération de l'environnement d'une seule impureté est une modélisation assez grossière de la situation réelle. En effet, aucune statistique n'est introduite, ce qui influerait pourtant sur la forme de raie. Étant donné la difficulté à ajuster des formes de raies si inhabituelles, nous estimons cependant, que ce modèle physique rend bien compte de la l'accrochage de l'ODC autour du défaut chargé. En particulier, ce résultat indique que pour comprendre la structure des ODC en présence de défaut chargés, la prise en compte des déphasages des oscillations de Friedel est fondamentale, car ceux-ci brisent totalement la cohérence de l'ODC au voisinage du défaut. Il paraît donc peu probable qu'une structure du type verre de Bragg, dans laquelle les défauts de phase n'existent pas, puisse être observée dans un tel système. La théorie selon laquelle des déformations à grande et petite échelles seraient simultanément présentes ne semble pas non plus en accord avec nos données.

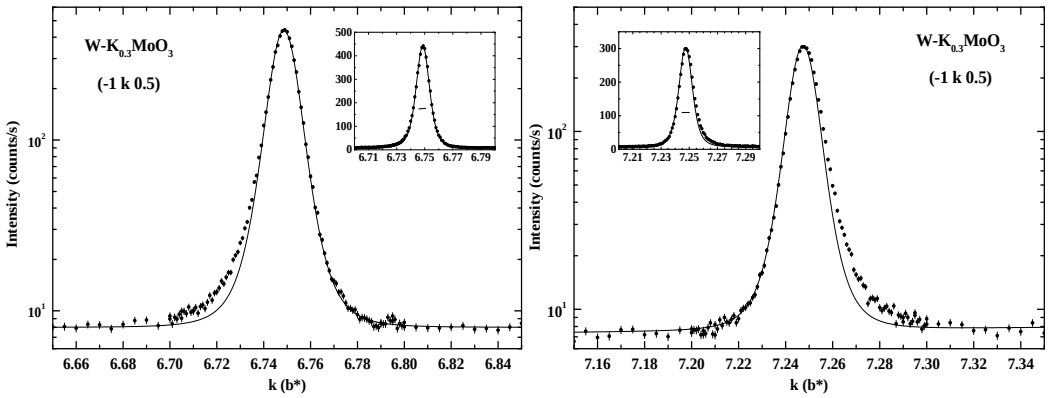


FIG. 6.11 – Profils des réflexions satellites $(\overline{1}, 6+2k_F, 0.5)$ (gauche) et $(\overline{1}, 8-2k_F, 0.5)$ (droite) dans les composé W-2% à T=30 K. L'échelle est logarithmique sur les figures mais normale dans les cartouches. La résolution (2R) est indiquée. Les courbes sont un ajustement par la convolution d'une Lorentzienne carré et de la résolution expérimentale.

Afin de montrer l'influence d'une impureté non chargée sur la structure d'une ODC, présentons un résultat obtenu sur le bronze bleu contenant 2% de tungstène. La figure 6.11 montre les profils de raies d'une paire de réflexions satellites à $\pm 2k_F$ obtenus à 30 K sur la ligne D2AM à l'ESRF. L'ordre à grande distance est également perdu, comme l'indique l'élargissement des raies. À partir des largeurs de raies dans les trois directions de l'espace et de la concentration d'atomes de W, on déduit qu'il existe environ 10 atomes de W par domaine ordonné. Ce résultat indique que l'accrochage des ODC dans ce composé serait *faible*. Le profil Lorentzien carré permet d'obtenir un bon ajustement des raies, ne serait-ce l'existence d'une légère asymétrie visible sur les deux pics.

Ces résultats montrent donc que l'ordre à grande distance de l'ODC est également détruit,

même quand l'impureté n'est pas chargée. Ceci se vérifie par le fait que la valeur du vecteur $2k_F$ est la même dans $K_{0.3}(Mo_{0.98}W_{0.02})O_3$ que dans le composé pur. De plus les asymétries indiquent qu'une distortion de la phase de l'ODC est présente dans ce composé, bien qu'avec ces expériences nous ne soyons pas capables de savoir si la distortion se situe au voisinage du défaut ou si elle est plus collective.

Les expériences sur le bronze dopé au W sont donc moins décisives en ce qui concerne le mécanisme d'accrochage des ODC. Néanmoins, la mise en évidence d'une distortion de l'ODC indique que l'Hamiltonien d'interaction doit prendre en compte un terme de diffusion vers l'avant, que nous avons négligé dans l'éq. 6.7. En effet, le terme d'interaction général (6.5) s'écrit

$$\sum_m \sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_m} \tag{6.15}$$

dans l'espace de Fourier. Pour une ODC, deux termes dominent cette équation :

- Le terme de diffusion vers l'arrière, à $\mathbf{q} \sim \pm 2\mathbf{k}_F$, le seul généralement considéré et qui est responsable de *l'accrochage de la phase* de l'ODC.
- Le terme de diffusion vers l'avant, à $\mathbf{q} \sim 0$, habituellement négligé et qui responsable des effets de *déformation de phase* que nous avons observés, y compris ceux dus aux oscillations de Friedel.

L'Hamiltonien total doit alors s'écrire :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \sum_m \delta\rho U \cos[2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{r}_m + \varphi(\mathbf{r}_m)] + \int \sum_m V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m) \partial_x \varphi / \pi d^3\mathbf{r}, \tag{6.16}$$

où $V(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m)$ est le terme d'interaction à longue distance [71]. Ce terme est responsable des variations de phase autour des impuretés. Les auteurs de la Réf. [232] ont considéré ce terme et montré qu'il n'intervient pas dans le comportement à grande distance des fonctions de corrélations de l'ODC dans le cas de potentiels d'impuretés faibles. Ce terme a cependant une conséquence directe sur les formes de raies observées expérimentalement.

Signalons pour terminer que nos conclusions sont cohérentes avec celles tirées d'expériences que nous avons réalisées sur les composés $NbSe_3$ dopés [33]. Lorsque l'impureté est chargée comme le Ti, l'accrochage est fort, avec une impureté par domaine ordonné, alors que dans le cas d'impuretés non chargées comme le Ta, les domaines de cohérence de l'ODC contiennent plusieurs impuretés. Dans ce dernier cas également, la structure de l'ODC près des défauts reste inconnue. Ce problème reste donc encore un défi expérimental.

# Chapitre 7

# Conclusion et perspectives

Les expériences présentées dans ce mémoire s'appuient toutes, de près ou de loin, sur le phénomène de diffusion des rayons X. Insistons encore sur le fait que ce phénomène physique est extrêmement bien compris et donne lieu à des processus d'interférences autorisant une analyse fine grâce à l'approximation cinématique. Ceci est illustré par exemple par l'analyse des profils complexes des bronzes bleus dopés V. J'ai eu l'occasion de vérifier en effet que lorsqu'une telle approximation n'est plus acceptable, les calculs deviennent bien plus lourds et donnent des résultats reproduisant moins fidèlement les expériences. On l'aura constaté en comparant les simulations de diffusion diffuse du chapitre 4 et les simulations des diagrammes de diffraction de photoélectrons du chapitre 5.

En ce qui concerne la diffusion diffuse, l'utilisation du rayonnement synchrotron (RS) ouvrira certainement de nouvelles perspectives. Outre son utilisation « classique » qui repose sur la possibilité d'obtenir à la fois intensité et résolution, un de ses apports futurs les plus intéressants se situe dans l'utilisation de la cohérence du faisceau de rayons X, qui ne peut s'obtenir de manière utilisable que dans des centres de troisième génération. La cohérence permet en effet de mesurer la « vraie » transformée de Fourier d'un système désordonné. Les applications sont nombreuses pour l'étude des systèmes dopés ou possédant des dynamiques lentes.

Le chapitre 3 a introduit une petite partie de la physique des systèmes de basse dimension. Celle-ci est encore loin d'être comprise. Dans le domaine des transitions structurales, nous avons vu que l'étude d'états mixtes ODS/ODC/OML reste un défi pour l'expérimentateur. Là encore, l'apport du RS devrait être important, car il permet de sonder par des techniques de résonance, à la fois les états électroniques, forcément modifiés par les ODC de site, et l'ordre à grande distance des états fondamentaux.

Bien sûr, le succès des techniques de diffusion diffuse repose sur leur capacité à informer sur des modifications structurales très faibles, dont l'importance sur les propriétés physiques est considérable. Les effets de diffusion dus aux zones de Guinier, les lignes diffuses dues aux instabilités des systèmes 1D permettent en effet d'expliquer des propriétés physiques fondamentales, qu'elles soient mécaniques (durcissement des alliages) ou électroniques (transition métal isolant). De ce point de vue, les expériences de laboratoire, qui peuvent être plus longues, restent largement compétitives par rapport aux sophistications des expériences sur RS. On rappellera pour s'en convaincre que la diffusion magnétique des rayons X a été découverte en utilisant un tube à rayons X *et* que son utilisation ultérieure a été développée sur RS.

L'étude du désordre dans les cristaux et en particulier celle de la structure à petite *et* à grande échelle d'un système désordonné est un des problèmes les plus difficiles pour les

expérimentateurs. Pour l'aborder, nous avons utilisé deux approches. Certains composés, comme le bronze bleu ou certains matériaux organiques, sont suffisamment bien compris pour être considérés comme des systèmes modèles. Dans ce cas, les expériences permettent de tester où d'améliorer les modèles théoriques. Ainsi, la mise en évidence des déphasages dus aux oscillations de Friedel oblige-t-elle à considérer différemment les modèles d'accrochage d'ODC. D'un autre côté, certains systèmes désordonnés présentent un comportement si complexe qu'ils ne peuvent pas être considérés comme des « bancs d'essai » de modèles théoriques. Au contraire, on utilisera alors les concepts théoriques pour dégager les grandeurs pertinentes à l'origine du désordre. On pensera par exemple à l'utilisation des notions de champs et de liaisons aléatoires, qui simplifient agréablement l'analyse des systèmes organiques désordonnés par ailleurs complexes.

Dans ce domaine aussi, l'apport du RS sera important tout comme les techniques de microscopie à champ proche qui ont déjà apporté de précieux renseignements sur l'étude de l'environnement de défauts.

# Bibliographie


[1] "Competition Between Organic Superconductivity and a Displacive Structural Modulation in (BEDT-TTF)$_2$ReO$_4$".
S. Ravy, R. Moret, J.-P. Pouget, R. Comes and S.S.P. Parkin, Phys. Rev. B **33**, 2049 (1986).

[2] "Anion Ordering Phase Diagram of (TMTSF)$_2$ReO$_4$".
R. Moret, S. Ravy, J.-P. Pouget, R. Comes and K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **57**, 1915 (1986).

[3] "X-ray Study of the Incommensurate Modulation of the Organic Superconductor $\beta-$(BEDT-TTF)$_2$I$_3$".
S. Ravy, J.-P. Pouget, R. Moret and C. Lenoir, Phys. Rev. B **37**, 5113 (1988).

[4] "Explanation of the Phase Diagram of $\beta-$(BEDT-TTF)$_2$I$_3$ Based on the Two Configurations of the Organic Molecule".
S. Ravy, R. Moret, J.-P. Pouget, Phys. Rev. B **38**, 4469 (1988).

[5] "Structural Evidence of Charge Density Waves in the Series of Molecular Conductors and Superconductors : TTF(M(dmit)$_2$)$_2$ (M=Pd, Ni)".
S. Ravy, J.-P. Pouget, L. Valade and J.-P. Legros. Europhys. Lett. **9**, 391 (1989).

[6] "On the Band Electronic Structure of X(M(dmit)$_2$)$_2$ (X=TTF, (CH$_3$)$_4$N ; M=Pd, Ni) Molecular Conductors and Superconductors".
E. Canadell, I.E.I. Rachidi, S. Ravy, J.-P. Pouget, L. Brossard and J.P. Legros, J. Phys. (France) **50**, 2967 (1989).

[7] "Concerning the Band Structure of D(M(dmit)$_2$)$_2$ (D=TTF, Cs,NMe$_4$ ; M=Pd, Ni) Molecular Conductors and Superconductors : Role of the M(dmit)$_2$ HOMO and LUMO".
E. Canadell, S. Ravy, J.-P. Pouget and L. Brossard, Solid State Commun. **75**, 633 (1990).

[8] "Short Range Modulation in the 10 K Organic Superconductor (BEDT-TTF)$_2$Cu(NCS)$_2$".
S. Ravy, J.-P. Pouget, C. Lenoir and P. Batail, Solid State Comm. **73**, 37 (1990).

[9] "Ring-Strain-Modified Properties of Substituted Perylene Radical-Cation Salts : A Solid State 13C CPMAS Study".
P. Michel, A. Moradpour, P. Penven, L. Firlej, P. Bernier, B. Levy, S. Ravy and A. Zahab. J. Am. Chem. Soc. **112**, 8285 (1990).

[10] "Structural and Electronic Properties of Cs[Pd(dmit)$_2$]$_2$".
A.E. Underhill, R.A. Clark, I. Mardsen, M. Allan, R. H. Friend, H. Tajima, T. Naito, M. Tamura, H. Kuruoda, A. Kobayashi, H. Kobayashi, E. Canadell, S. Ravy and J.-P. Pouget. J. Phys. : Condens. Matter **3**, 933 (1991).

[11] "Physical Properties and Phase Transitions in the (tTTF)$_2$X Series of Organic Conductors".
P. Vaca, C. Coulon, S. Ravy, J.-P. Pouget and J.-M. Fabre. J. Phys. I France **1**, 125 (1991).

[12] "Successive Phase Transitions in the Organic Conductor (TMTSF)$_2$PF$_2$O$_2$".
S. Ravy, J.-P. Pouget, R. Moret and F. Wudl. J. Phys. I France **1**, 703 (1991).

[13] "Low-Dimensional Molecular Conductors $(Per)_2M(mnt)_2$, M=Cu and Ni : Low- and High-Conductivity Phases".

V. Gama, M. Almeida, R. T. Henriques, I. C. Santos, Â. Domingos, S. Ravy and J. P. Pouget. J. Phys. Chem. **95**, 4263 (1991).

[14] "Some General Conditions for Hidden Fermi Surface Nesting".

M.-H. Whangbo, J. Ren, W. Liang, E. Canadell, J.-P. Pouget, S. Ravy, J. M. Williams and M. A. Beno. Inorg. Chem. **31**, 4169 (1992).

[15] "Destructive Interferences Between Diffuse Scatterings Due to Disorder and Displacive Modulation (X-ray 'White Line' Effect)".

S. Ravy, J.-P. Pouget and R. Comes. J. Phys. I France **2**, 1173 (1992).

[16] "X-ray Diffuse Scattering Study of the Orientational Ordering in Single Crystal $C_{60}$".

R. Moret, S. Ravy and J.-M. Godard. J. Phys. I France **2**, 1699 (1992).

Errata in : J. Phys. I France **3**, 1085 (1993).

[17] "X-ray Investigation of the Tetramethyldithiadiselenafulvalene $(TMDTDSF)_2X$ Series of Organic Conductors. I. Study of the Orientational Disorder of the TMDTDSF Molecule".

Q. Liu, S. Ravy, J.-P. Pouget, I. Johannsen and K. Bechgaard. J. Phys. I France **3**, 803 (1993).

[18] "X-ray Investigation of the Tetramethyldithiadiselenafulvalene $(TMDTDSF)_2X$ Series of Organic Conductors. II. Influence of the Orientational Disorder on the Structural Instabilities".

Q. Liu, S. Ravy, J.-P. Pouget, I. Johannsen and K. Bechgaard. J. Phys. I France **3**, 821 (1993).

[19] "Diffuse Scattering in $K_{1-x}(ND_4)_xI$ Mixed Crystals".

J.-F. Berret, S. Ravy and B. Hennion. J. Phys. I France **3**, 1031 (1993).

[20] "Scattering Properties of the Triangular Ising Antiferromagnet : Disorder and Lifshitz Lines."

T. Garel, V. Ilakovac and S. Ravy. Phys. Rev. B **49**, 12791 (1994).

[21] "Enhanced Charge Localization in the Organic Alloys $[(TMTSF)_{1-x}(TMTTF)_x]_2ReO_4$".

V. Ilakovac, S. Ravy, J.-P. Pouget, C. Lenoir, K. Boubekeur, P. Batail, S. Dolanski Babic, N. Biškup, B. Korin-Hamzic, S. Tomic et C. Bourbonnais. Phys. Rev. B **50**, 7136 (1994)

[22] "Disorder and Electronic Properties of Substituted Perylene Radical-Cation Salts".

V. Ilakovac, S. Ravy, A. Moradpour, L. Firlej and P. Bernier. Phys. Rev. B **52**, 4108 (1995).

[23] "Diffuse scattering and orientational correlation in solid $C_{60}$".

P. Launois, S. Ravy and R. Moret. Phys. Rev. B **52**, 5414 (1995).

[24] Comment on "X-ray Study of Glassy Behavior in $C_{60}$" and "Structural Relaxation in Glassy Phase of $C_{60}$".

R. Moret, P. Launois and S. Ravy. J. Phys. Soc. Japan **64**, 1862 (1995).

[25] "X-Ray Investigation of the Critical $q_2$-Charge Density Wave Fluctuations of $NbSe_3$".

S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget and R. Thorne. Solid State Comm. **97**, 1073 (1996).

[26] "Analysis of the X-ray Scattering in $C_{60}$ from Microscopic Models".

S. Ravy, P. Launois and R. Moret, Phys. Rev. B **53**, R10532 (1996).

[27] "Fluctuation Effects in Low-dimensional Spin-Peirls Systems : Theory and Experiments".

B. Dumoulin, C. Bourbonnais, S. Ravy, J.-P. Pouget and C. Coulon, Phys. Rev. Lett. **76**, 1360 (1996).

[28] "Structural Aspects of the Bechgaard Salts and Related Compounds".

J.-P. Pouget and S. Ravy. J. Phys. I France **6**, 1501 (1996).

[29] "Tests of current models of intermolecular potentials against x-ray diffuse scattering in $C_{60}$".
P. Launois, S. Ravy and P. Launois. Phys. Rev. B **55**, 2651 (1997).

[30] "Thermal dependence of the x-ray white-line interference effect for the charge-density waves in alloys of organic conductors".
S. Brazovskii, J.-P. Pouget, S. Ravy and S. Rouzière. Phys. Rev. B **55**, 3426 (1997).

[31] "Substitutional disorder and anion ordering transition in the $(TMTSF)_2(ReO_4)_{1-x}(ClO_4)_x$ solid solution".
V. Ilakovac, S. Ravy, K. Boubekeur, C. Lenoir, P. Batail and J.-P. Pouget, Phys. Rev. B **56**, 13878 (1997).

[32] "X-ray Investigation of the Magnetoelastic Instability of $\alpha$-$NaV_2O_5$".
S. Ravy, J. Jegoudez et A. Revcolevschi., Phys. Rev. B **59**, R681 (1999).

[33] "X-ray Investigation of the $q_1$-Charge Density Wave Structure in Substituted Ti- and Ta-$NbSe_3$".
S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget et R.E. Thorne, Phys. Rev. B **59**, 15121 (1999).

[34] "X-ray Diffraction patterns and magnetic resonance : A combined view on structural phase transitions in perylene radical cation salts".
C. Buschhaus, R. Moret, S. Ravy, and E. Dorrman, Synth. Met. **108**, 21 (2000)

[35] "Friedel oscillations and charge-density wave pinning in quasi-one-dimensional conductors : An x-ray diffraction study".
S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget, and S. Brazovskii, Phys. Rev. B **62**, R16231 (2000).

[36] "*Ab initio* Fermi surface calculation for charge-density wave instability in transition metal oxide bronzes".
E. Sandré, P. Foury-Leylekian, S. Ravy, et J.-P. Pouget, Phys. Rev. Lett. **86**, 5100 (2001).

[37] Comment on "X-Ray Anomalous Scattering Study of a Charge-Ordered State in $NaV_2O_5$".
J. E. Lorenzo, S. Bos, S. Grenier, H. Renevier et S. Ravy, Phys. Rev. Lett. **87**, 189702 (2001).

[38] "Direct Evidence of Lattice-Relaxed Charge-Transfer Exciton String"
E. Collet, M.H. Leme-Cailleau, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, S. Ravy, T. Luty, J.-F. Bérar, P. Czarnecki et N. Karl, Europhys. Lett. **57**, 67 (2002).

## Comptes rendus de conférences

[39] "Quenching and Irradiation Effects on Anions Ordering in $(TMTSF)_2ClO_4$".
R. Moret, J.-P. Pouget, S. Ravy, R. Comes and K. Bechgaard. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 257 (1985).

[40] "Structural Studies of Phase Transition in One-Dimensional Conductors and Superconductors".
S. Ravy, S. Megtert, R. Moret, J.-P. Pouget and R. Comes. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **125**, 91 (1985).

[41] "Structural Phase Transitions in $(TMTSF)_2X$ and Related Compounds".
S. Ravy, R. Moret, J.-P. Pouget and R. Comes. Synth. Met. **13**, 63 (1986).

[42] "Competition Between Structural Instabilities in Organic Conductors and Superconductors".
S. Ravy, R. Moret, J.-P. Pouget and R. Comes. Physica **143B**, 542 (1986).

[43] "Contrasted Structural Properties of Organic Superconductors".
S. Ravy, R. Moret, J.-P. Pouget and R. Comes. Synth. Met. **19**, 237 (1987).

[44] "Unusual Features of the Structural Phase Diagram of (BEDT-TTF)$_2$I$_3$ : an Experimental and Theoretical Study".
S. Ravy, R. Moret and J.-P. Pouget. Synth. Met. **27**, 367 (1988).

[45] "Physical Properties of the Quasi One-Dimensional Substituted Perylene Cation Radical Salt".
P. Penven, D. Jérome, S. Ravy, P.-A. Albouy and P. Batail. Synth. Metal **27**, B405 (1988).

[46] "Organic Conductors and Superconductors : a Comparative Survey".
J.-P. Pouget, S. Ravy and R. Moret. Phase Transition **14**, 261 (1989).

[47] "X-ray Diffuse Scattering from Incommensurate Structures".
S. Ravy, P.-A. Albouy, S. Megtert, R. Moret, J.-P. Pouget and R. Comes. Phase Transition **16/17**, 193 (1989).

[48] "Compared (T,P) Phase Diagrams, Electronic Instabilities and Band Structures of Molecular Superconductors TTF(M(dmit)$_2$)".
L. Brossard, E. Canadell, S.Ravy, J.-P. Pouget, J.P. Legros and L. Valade. Fizika **21**, 15 (1989).

[49] "Structural Instabilities and Electronic Structures of Some Organic Conductors and Superconductors".
S. Ravy, E. Canadell and J.-P. Pouget in "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors", (Springer Verlag, 1990) G. Saito and S. Kagoshima editors, p.252.

[50] "Structural Investigation of a New 2 :1 Series of Organic Conductors".
Q. Liu, S. Ravy, R. Moret, J.-P. Pouget, C. Coulon and K. Bechgaard. Synth. Met. **41/43**, 1879 (1991).

[51] "Structural Investigation of the (TMDTDSF)$_2$X Series of Organic Conductors".
Q. Liu, S. Ravy, A. Senhaji, J-P. Pouget, I. Johannsen and K. Bechgaard. Synth. Met. **41/43**, 1711 (1991).

[52] "Structural Instabilities and Electronic Structures of the D[M(dmit)$_2$]$_2$ Molecular Conductors and Superconductors".
S. Ravy, E. Canadell, J.-P. Pouget, P. Cassoux and A.E. Underhill. Synth. Met. **41/43**, 2191 (1991).

[53] "The Charge Density Wave Instability in Quasi One-Dimensional Conductors".
J.-P. Pouget, S. Ravy and B. Hennion. Phase Transition B**30**, 5 (1991).

[54] "Random Disorder and Structural Instabilities in (TMTSF)$_2$X-(TMTTF)$_2$Y Solid Solutions and (TMDTDSF)2X Series of Organic Conductors".
V. Ilakovac, Q. Liu, S. Ravy, P.-A. Albouy, J.-P. Pouget, C. Lenoir, P. Batail, I. Johannsen and K. Bechgaard. Synth. Met. **55/57**, 2372 (1993).

[55] "Structural Fluctuations and Spin-Peierls Transitions Revisited".
Q. Liu, S. Ravy, J.-P. Pouget, C. Coulon and C. Bourbonnais. Synth. Met. **56**, 1840 (1993).

[56] "The Interplay Between Conduction Electrons and Chains of Localized Spins in the Molecular Metals (Per)$_2$M(mnt)$_2$, M=Au, Pt, Pd, Ni, Cu, Co and Fe".
V. Gama, R. T. Henriques, G. Bonfait, M. Almeida, S. Ravy, J.-P. Pouget and L. Alcácer. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **234**, 171 (1993).

[57] "CDW Instability in the 2 :1 Organic Conductor (FA)$_2$PF$_6$".
V. Ilakovac, S. Ravy, J.-P. Pouget, W. Riess, W. Brütting and M. Schwörer. J. Phys. IV France (Coll. C2) **3**, 137 (1993).

[58] "Structural Studies of the CDW Interaction with Defects".
S. Ravy and J.-P. Pouget. J. Phys. IV France (Coll. C2) **3**, 109 (1993).

[59] "New aspect of the $q_2$-CDW phase transition of $NbSe_3$".
S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget and R. Thorne. Synth. Met. **70**, 1297 (1995).

[60] "Structural study of the role of defect on the CDW instabilities of quasi-one-dimensional conductors".
S. Rouzière, S. Ravy and J.-P. Pouget. Synth. Met. **70**, 1259 (1995).

[61] "Enhanced Charge Localization in the Organic Alloys $[(TMTSF)_{1-x}(TMTTF)_x]_2ReO_4$".
V. Ilakovac, S. Ravy, J.-P. Pouget, C. Lenoir, K. Boubekeur, P. Batail, S. Dolanski Babic, N. Biškup, B. Korin-Hamzic, S. Tomic et C.Bourbonnais. Synth. Met. **70**, 753 (1995).

[62] "Molecular Orientational Ordering in Solid $C_{60}$".
R. Moret, P. Launois and S. Ravy, Fullerene Science and Technology , vol. **4**, 1287 (1996).

[63] "From Single Crystal Diffuse Scattering towards Intermolecular Correlations in Solid $C_{60}$".
P. Launois , S. Ravy et R. Moret, Dans " Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials ", vol. **4**, 1128, édité par K. M. Kadish et R. S. Ruoff (The electrochemical Society, Pennington, USA, 1997).

[64] "The Structure of the C(2x2) Mn/Ni(001) Surface Alloy by Photoelectron Diffraction".
S. Banerjee, S. Ravy, J. Denlinger, X. Chen, D. K. Saldin and B. P. Tonner. Surface Review and Letters, **4**, 1131 (1997).

[65] "Single Crystal X-ray Diffuse Scattering Studies of the Intermolecular Interactions in Solid $C_{60}$".
R. Moret, P. Launois, S. Ravy, M. Julier and J.-M. Godard. Synth. Met. **86**, 2237 (1997).

[66] "Fluctuation Effects in Low-dimensional Spin-Peierls Systems : Theory and Experiment".
B. Dumoulin, C. Bourbonnais, S. Ravy, J.-P. Pouget and C. Coulon. Synth. Met. **85**, (1997) 1773.

[67] "X-ray Diffuse Scattering Investigation of the Pinning of Charge Density Waves in Doped $K_{0.3}MoO_3$".
S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget. Synth. Met. **86**, 2131 (1997).

[68] "X-ray Evidence of Charge density Wave Modulations in the Magnetic Phases of $(TMTSF)_2PF_6$".
J.-P. Pouget, S. Ravy. Synth. Met., **85**, 1523(1997).

[69] "Orientation correlations in the high temperature phase of solid $C_{60}$".
P. Launois, S. Ravy and R. Moret, Proceedings of the $VII_{th}$ French-Polish seminar on dynamics and transformations of molecular materials (1999).

[70] "Structure and Phase Transitions of Perylene Radical Cation Salts".
C. Buschhaus, E. Dormann, K. Eichhorn, K. Hummer, R. Moret, S. Ravy, Synth. Met. **102** 1757 (1999).

[71] "X-ray Diffraction from Pinned Charge-Density Waves".
S. Rouzière, S. Ravy, S. Brazovskii and J.-P. Pouget, J. Phys. IV France **9**, Pr10-23 (1999) .

[72] "Friedel oscillations and charge-density waves pinning in quasi-one-dimensional conductors".
S. Ravy, S. Rouzière, S. Brazovskii and J.-P. Pouget, Synth. Met. **120**, 1075 (2001).

[73] "Phoney one-dimensional instability in $(TaSe_4)_2I$".
S. Ravy and R Moret, Synth. Met. **120** 1065 (2001).

[74] "Structural properties of strongly correlated quasi-1D organic systems".
P. Foury, S. Ravy et J.-P. Pouget, Physica B **312**, 556 (2002).

[75] "Structural properties of the low-dimensional $CuGeO_3$ and $NaV_2O_5$ antiferromagnets".
S. Ravy, J.-P. Pouget, S. Grenier, A. Toader, J.E. Lorenzo, Y. Joly, H. Renevier, B. Grenier, J.Y. Henry, L.-P. Regnault, J. Jegoudez, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, à paraître (2002)

[76] "From Guinier zones to Friedel Oscillations".
S. Ravy, J.-P. Pouget, S. Rouzière et S. Brazovskii, à paraître (2002)

## Revue

[77] "Interactions and Molecular Orientations in Solid $C_{60}$".
P. Launois, S. Ravy and R. Moret, Int. Journal of Mod. Phys. B, **13**, (1999) 253.

## Publication électronique, "Highlights"

[h1] "Surface Alloy Structure Determined Using Photoelectron Diffraction & Holography"
S. Ravy, B. Tonner, S. Banerjee and J. Denlinger.
www-als.lbl.gov/als/science/sci_archive/surfalloy.html "Science Highlight" de l'Advanced Light Source, Berkeley, California.

[h2] "Evidence of Friedel oscillations in quasi-one-dimensional conductors"
S. Ravy, S. Rouzière, J.-P. Pouget, S. Brazovskii and J.-F Bérar.
"Highlight 2002" de l'Europeen Synchrotron Radiation Facility.

## Publications soumises

[78] "X-ray anomalous investigations on the charge order in $\alpha'$-$NaV_2O_5$"
S. Grenier, A. Toader, J.E. Lorenzo, Y. Joly, B. Grenier, S. Ravy, L.P. Regnault, H. Renevier, J.H. Henry, J. Jegoudez et A. Revcolevschi, Soumis (2001).

## Publications en cours

[np1] "Effect of the Disorder in the charge-density wave system $K_{0.3}Mo(V,W)O_3$"
S. Rouzière, S. Ravy, J.-P. Pouget and S. Brazovskii, en préparation.

[np2] "Surface Alloy Structure Determined Using Photoelectron Diffraction and Holography"
S. Banerjee, S. Ravy, J. Denlinger, X. Chen, D. K. Saldin, and B. P. Tonner, en préparation.

[np3] "X-ray surface diffraction study of (2x2) Mn/Ni(001) Surface Alloys"
S. Ravy, S. Banerjee, Y. Garreau, M. Sauvage and B. Tonner, non publié.

## Thèse et thèses coencadrées

[79] Sylvain Ravy : « Étude des instabilités structurales dans les conducteurs organiques. » Université Paris XI, 1988.

[80] Qichao Liu : « Étude des instabilités structurales et des effets de désordre dans les conducteurs et supraconducteurs organiques. » Université Paris XI, 1992.

[81] Vita Ilakovac : « Étude de l'influence du désordre sur les instabilités et les propriétés physiques des conducteurs et supraconducteurs organiques », Université Paris XI, 1994.

[82] Stéphan Rouzière : « Étude structurale de l'interaction entre l'onde de densité de charge et les défauts dans les conducteurs quasi-unidimensionnels inorganiques dopés. » Université Paris XI, 1997.

# Références

## Chapitre 2

[83] Pour une présentation récente des techniques utilisant les rayons X, voir :
J. Als Nielsen et D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, John Wiley & Sons Ltd, Engmand, 2001. (2000)

[84] I.K. Robinson, I.A. Vartanyants, G.J. Williams, M.A. Pfeifer et J.A. Pitney, Preprint (2001).

[85] I.K. Robinson, Phys. Rev. B **33**, 3830 (1936).

[86] M.A. Krivoglaz, *Theory of X-ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*, Plenum, New York, (1969) ; en version française : *Théorie de la diffusion des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels*, Masson, (1969).

[87] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, (1969).

[88] B.E. Warren, B.L. Averbach et B.W. Roberts, J. Appl. Phys. **22**, 1493 (1951).

[89] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris (1956).

[90] A. Guinier, C. R. Acad. Sci. Paris **208**, 1972 (1938) ; G.D. Preston, Philos. Mag. **26**, 855 (1938).

[91] A. Dauger, J.P. Guillot and J. Caisso, Acta Metall. **22**, 733 (1973)

[92] J. M. Cowley, Surf. Sci **298**, 336 (1993).

[93] D.K. Saldin et P.L. Andres, Phys. Rev. Lett **64**, 1270 (1990).

[94] A. Szöke, dans *Short Wavelength Coherent Radiation : Generation and Applications*, edited by D.J. Atwood and J. Boker, AIP Conference Proceedings No. 147 (American Institute pf Physics, New York, 1971).

[95] J.J. Barton, Phys. Rev. Lett **61**, 1356 (1988).

[96] R.A. Cowley, Adv. Phys. **29**, 1 (1980)
A.D. Bruce, *ibid.* **29**, 111 (1980)
R.A. Cowley et A.D. Bruce, *ibid.* **29**, 219 (1980).

[97] G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover, Ney York, (1997).

[98] E. Collet, M. Buron-Le Cointe, M. H. Leme-Cailleau, H. Cailleau, L. Toupet, M. Meven, S. Mattauch, G. Heger et N. Karl, Phys. Rev. B **63**, 054105 (2001).

[99] R.A. Cowley, dans Cours HERCULES, Volume II, Les éditions de physique Springer-Verlag, (1997).

[100] R.A. Cowley, Physica Scripta **T66**, 24 (1996).

[101] S. Ravy, E. Lorenzo, B. Grenier, résultats non-publiés obtenus à l'ESRF sur la ligne CRG D2AM.

[102] M. Altarelli, M. D. Nu et M. Papoular, Phys. Rev. Lett. **74**, 3840 (1985).

[103] T. Nattermann et J. Villain, Phase Transitions **11**, 5 (1988).

[104] T. Belanger, Phase Transitions **11**, 53 (1988).

## Chapitre 3

[105] H. R. Zeller, Advances in Solid State Physics, Vol. XIII (Pergamon Press 1973)

[106] R. Comès, M. Lambert, H. Launois and H. R. Zeller, Phys. Rev. B **8**, 751 (1973).

[107] "Low Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides" (Kluwer Academic Publishers, 1989), Éditeur C. Schlenker.

[108] J.A. Wilson, Phys. Rev. B **19**, 6456 (1979).

[109] J. Rouxel et C. Schlenker, dans "Charge Density Waves in Solids", L.P. Gor'kov et G. Grüner, "Modern Problems in Condensed Matter Sciences" (North Holland ; Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo).

[110] H. Akamatsu, H. Inokuchi et Y. Matsunaga, Nature **173**, 168 (1954).

[111] R.G. Kepler, P. E. Bierstedt and R. E. Merrifield, Phys. Rev. Lett. **11**, 503 (1960).

[112] F. Wudl, D. Wobschall et E. J. Hufnagel, J. Am. Chem. Soc., **94**, 671 (1972)

[113] L. B. Coleman, M. H. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, Solid. St. Comm. **12** (1973) 1125.

[114] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka and J. H. Perlstein. J. Am. Chem. Soc. **95** 948 (1973).

[115] L. Zuppiroli, Le fil moléculaire, Rapport CEA-R-5543 (1991).

[116] R. Peierls, Quantum Theory of Solids (Oxford University Press, London, 1955), 108.

[117] D. Jérome et H. J. Schultz, Adv. Phys. **31**, 299 (1982).

[118] J.A. Wilson, F.J. DiSalvo et S. Mahajan, Adv. Phys. **24**, 117 (1975).

[119] J.-P. Pouget, dans "Low-dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides", Ed. par C. Schlenker, Kluwer Academic Publishers (1989).

[120] J.-P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker and J. Marcus, J. de Physique Letters **44**, L113 (1983).

[121] M. Greenblatt, Int. Journ. of Modern Phys. B, **7**, n° 23 et 124 (1993).

[122] F. Dénoyer, R. Comès, A. Garito et A. Heeger, Phys. Rev. Lett. **35**, 445 (1975).

[123] Pour une revue sur les transitions structurales dans les composés de la famille de TTF-TCNQ voir J.-P. Pouget, dans Semiconductors and semimetals, **27**, édité par E. M. Conwell (Academic Press 1988) p. 87-214.

[124] D. Jérome, Dans « Organic Superconductivity, "$20^{th}$ Anniversary" », J. Phys. IV, volume 10, Pr3-69.

[125] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, J. Phys. Lett. **41** (1980) L-95.

[126] On trouvera une revue concise des méthodes et des conditions requises pour synthétiser de « bonnes » molécules dans : R. M. Metzger, dans "Advances in Synthetic Metals, Twenty Years of Progress in Science and Technology", édité par P. Bernier, S. Lefrant et G. Bidan (Elsevier, New York, 1999), 317.

[127] La molécule BEDT-TTF a été synthétisée par R. Schumaker et E. M. Engler, J. Am. Chem. Soc. **41**, 5521 (1977). La supraconductivité (Tc=1.5 K, P=6kbar) a été découverte par S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. Voiron, K. Carneiro, J. C. scott, R. L. Greene, J. Phys. **44**, 791 (1983).

[128] Des ouvrages entiers traitent des composé moléculaires supraconducteurs, par exemple : J. M. Williams, J. R. ferraro, R. J. Thom, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo, Organic Superconductors (Including Fullerenes) Synthesis, Structure, Properties, and Theory (Prentice Hall : Englewood Cliffs, NJ, 1992) ; T. Ishiguro, K. Yamaji, Organic Superconductors, Springer Series in Solid-State Sciences 88 (Springer : New York, 1990).

[129] J. Sólyom, Adv. Phys. **28**, 209 (1979)

[130] V. J. Emery, dans "Highly Conducting One-Dimensional Solids, édité par J.T. Devreese et al., (Plenum, N.Y. 1979).

[131] Un grand nombre d'ouvrages ou de revues traitent de la transition de Peierls. Citons : a) G. Grüner, Density waves in Solids, Front. Phys. **89** (Addison-Wesley, 1994) ; b) J.-P. Pouget, dans "Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors", édité par C. Schlenker, (Plenum Press, NY, 1996).

[132] B. Hennion, J.-P. Pouget et M. Sato, Phys. Rev. Lett. **68**, 2374 (1992) ; J.-P. Pouget, B. Hennion et M. Sato, J. Phys. IV France (Coll. C2) **3**, 215 (1993).

[133] J. Hubbard, Phys. Rev. B17, (1978) 494.

[134] J.-P. Pouget, S.K. Khanna, F. Dénoyer, R. Comès, A. F. Garito et A. J. heeger, Phys. Rev. Lett. **37**, 437 (1976) ; S. Kagoshima, T. Ishiguro et H. Anzai, J. Phys. Soc. Japan **41**, 2061 (1976).

[135] V. J. Emery, Phys. Rev. Lett. **37**, 107 (1976).

[136] J. Voit, Rep. Progress Phys. **58**, 977 (1995).

[137] J. Voit, Eur. Phys. J. B **8**, 505 (1998).

[138] H. J. Schulz, Int. Mod. Phys. B **5**, 57 (1991).

[139] H. J. Schulz, compte rendu de la conférence "Strongly Correlated Electron System", Los Alamos, (1993), cond-mat/9412036.

[140] T. Giamarchi, Physica B **230**, 975 (1997).

[141] J. E. Hirsch et D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **27**, 7169 (1983) ; J. E. Hirsch et D. J. Scalapino, Phys. Rev. Lett. **50**, 1168 (1983)

[142] J. E. Hirsch et D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **29**, 5554 (1984).

[143] J. E. Hirsch, Phys. Rev. Lett. **53**, 2327 (1984).

[144] L. H. Lieb et F. Y. Lu, Phys. Rev. Lett. **20**, 1445 (1968).

[145] F. Mila, Phys. Rev. B **52**, 4788 (1995).

[146] F. Mila et X. Zotos, Europhys. Lett. **24**, 133 (1993).

[147] S. Mazumdar et D. K. Campbell, Phys. Rev. Lett. **55**, 2067 (1985).

[148] K. C. Ung, S. Mazumdar et D. Toussaint, Phys. Rev. Lett. **73**, 2603 (1994).

[149] S. Mazumdar, S. Ramasesha, R. T. Clay et D. K. Campbell, Phys. Rev. Lett. **82**, 1522 (1999).

[150] S. Mazumdar, R. T. Clay and D. K. Campbell, Phys. Rev. B **62**, 13400 (2000).

[151] J. Riera et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **59**, 2667 (2000).

[152] J. Riera et D. Poilblanc, Phys. Rev. B **62**, R16243 (2000).

[153] D. J. Klein et W. A. Seitz, Phys. Rev. B **10**, 3217 (1974).

[154] J.W. Bray, L.V. Interrante, I.S. Jacobs et J.C. Bonner, dans "Extended Linear Chain Compounds", édité par J.S. Miller (Plenum, New-York, 1983) Vol. 3.

[155] J.C. Bonner et M.E. Fisher, Phys. Rev. **135**, A640 (1964).

[156] S. Eggert, B. Affleck et M. Takahashi, Phys. Rev. Lett. **73**, 332 (1994).

[157] M. Hase, I. Terasaki et K. Uchinokura, Phys. Rev. Lett. **70**, 3651 (1993).

[158] J.P. Pouget, L.P. Regnault, M. Aïn, B. Hennion, J.P. Renard, P. Veillet, G. Dhalenne et A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **72**, 4037 (1994).

[159] Pour une revue sur $CuGeO_3$, voir : J.P. Boucher et L.P. Regnault, J. Phys. I France **6**, 1939 (1996).

[160] S. Barišić and S. Brazovskii, in "Recent Developments in Condensed Matter Physics", J. T. Devreese Ed., Vol. 1 (Plenum Press, New York, 1981 p. 327) ;
V. J. Emery, R. Bruinsma and S. Barišić, Phys. Rev. Lett. **48**, 1039 (1982).

[161] J.W. Bray, H.R. Hart, L.V. Interrante, I.S. Jacobs, J.S. Kasper, G.D. Watkins, S.H. Wee et J.C. Bonner, Phys. Rev. Lett. **35**, 744 (1975).

[162] a) A. Bosch et B. Van Bodegom, Acta Cryst. **33**, 3013 (1977).
b) B. Van Bodegom, B. C. Larson et H. A. Hook, Phys. Rev. B **24**, 1520 (1981).
c) R.J.J. Visser, S. Oostra, C. Vettier et J. Voiron, Phys. Rev. B **28**, 2074 (1983).

[163] S. Huizinga, K. Kommadeur, G. A. Sawatzky, B. T. Thole, K. Kopinga, W.J. de Jonge et J. Roos, Phys. Rev. B **19**, 4723 (1979)

[164] J.-P. Pouget, R. Moret, R. Comès et K. Bechgaard, J. Phys. Lett. France **42**, L543 (1981).

[165] J.-P. Pouget, R. Moret, R. Comès, K. Bechgaard, J.-M. Fabre et L. Giral. Mol. Cryst. Liq. Cryst, **79**, 129 (1982)

[166] C. Coulon, P. Delhaes, S. Flandrois, E. Bonjour, et J.-M. Fabre, J. Phys. Lett. (France), **43**, 1059 (1982)

[167] A. Maaroufi, S. Flandrois, C. Coulon, P. Delhaes, J.P. Morand et A. Filhol, J. Phys. (France), Coll **44**, C3, 37 (1982)

[168] N. Thorup, G. Rindof, H. Soling et K. Bechgaard, Acta Cryst. B **37**, 1236 (1981).

[169] L. Ducasse, M. Abderrabba, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois et J. Gautier, J. Phys. **C19**, 3805 (1986) ;
L. Ducasse, M. Abderrabba, B. Gallois et D. Chasseau, Synth. Metals **19**, 327 (1987) ;
L. Ducasse, C. Coulon, D. Chasseau, R. Yagbasan, J.M. Fabre et A.K. Gouasmia, Synth. Metals. **27**, B 543 (1988).

[170] C. S. Jacobsen, J. Phys. C **19**, 3805 (1986)

[171] C. Bourbonnais et D. Jérome, dans "Advances in Synthetic Metals, Twenty Years of Progress in Science and Technology", édité par P. Bernier, S. Lefrant et G. Bidan (Elsevier, New York, 1999), 206.

[172] M. Ribault, J.-P. Pouget, D. Jerome et K. Bechgaard, J. Phys. Lett. France, **41**, L607 (1980) ; J.-P. Pouget, R. Moret, R. Comes, K. Bechgaard, J.-M. Fabre et L. Giral, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **79**, 129 (1982).

[173] F. Nad, P. Monceau, C. Carcel, et J.-M Fabre, Phys. Rev. **B62**, 1753 (2000) ; P. Monceau, F. Ya. Nad et S. Brazovskii, Phys. Rev. Lett. **86**, 4080 (2001)

[174] D. S. Chow, F. Zamborsky, B. Alavi, D. J. Tantillo, A. Baur, C. A. Merlic et S. E. Brown, Phys. Rev. Lett. **85**, 1698 (2000).

[175] J. Riera, D. Poilblanc, Phys. Rev. B **63**, 241102 (2001).

[176] K. Mortensen, Y. Tomkiewidz, T.D. Schultz et E.M. Engler, Phys. Rev. Lett. **46**, 1234 (1981).

[177] J.B. Torrance, H.J. Pedersen et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **49**, 881 (1982).

[178] S. Tomic, J. R. Cooper, D. Jrome et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **62**, 462 (1989).

[179] L.P. Le, et al., Europhys. Lett. **15** 547 (1991) et Phys. Rev. B **48**, 7284 (1993).

[180] J. M. Delrieu, M. Roger, Z. Toffano, A. Moradpour et K. Bechgaard, J. Physique (France) **47**, 839 (1986).

[181] T. Takahashi, Y. Maniwa, H. Kawamura et G. Saito, J. Phys. Soc. Japan **55**, 1364 (1986).

[182] S. Tomic, J.R. Cooper, W. Kang, D. Jérome, et K. Maki, J. Phys. (France) **1**, 1603 (1991).

[183] J. Odin, J.C. Lasjaunias, K. Biljakovic, P. Moceau et K. Bechgaard, Solid State Commun. **91**, 523 (1994).

[184] M. Blume, J. Appl. Phys. **57**, 3615 (1985).

[185] J.P. Hill, G. Helgensenet D. Gibbs, Phys. Rev. B **51**, 10336 (1995) ainsi que les références incluses.

[186] A.W. Overhauser Phys. Rev. **167**, 8663 (1992)

[187] S. Kagoshima, Y. Saso, M. Maesato, R. Kondo et T. Hasegawa, Solid State Commun. **110**, 479 (1999)

[188] J.C. Lasjaunias, K. Bilijakovic, F. Nad', P. Monceau et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **72**, 1283 (1994) ; J.C. Lasjaunias, K. Bilijakovic et P. Monceau, Phys. Rev. B **53**, 7699 (1996)

[189] a) N. Kobayashi et M. Ogata, J. Phys. Soc. Jpn **66**, 3356 (1997) ; b) N. Kobayashi, M. Ogata et K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn **67**, 1098 (1998).

[190] H. Seo et H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn **66**, 1249 (1997).

[191] Y. Tomio et Y. Suzumura, J. Phys. Soc. Jpn **69**, 796 (2000).

[192] R. Laversanne, C. Coulon, B. Gallois, J.P. Pouget et R. Moret, J. Phys. lett. France **45**, 1996 (1996).

[193] J.-P. Pouget, Eur. Phys. J. B **20**, 321 (2001).

[194] M. Braden, B. Hennion, W. Reichardt, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. Lett. **80**, 3634 (1998).

[195] L. Valade, Thèse d'état, Université Paul Sabatier, (1987).

[196] M. Bousseau, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, M. Garbauskas et L.V. Interrante, J. Am. Chem. Soc. **108**, 1908 (1986).

[197] J.P. Legros et L. Valade, Solid State Commun. **68**, 599 (1988).

[198] H. Kim, A. Kobayashi, Y. Sasaki, R. Kato et H. Kobayashi, Chem. Lett. 1799 (1987).

[199] R.A. Clark et A.E. Underhill, Synthetic Metals **27**, B515 (1988).

[200] L. Brossard, M. Ribault, M. Bousseau, L. Valade et P. Cassoux, R. Acad. Sci. Paris, **302**, 205 (1986).

[201] L. Brossard, M. Ribault, L. Valade et P. Cassoux, J. Phys. France **50**, 1521 (1989).

[202] E. Canadell, communication privée.

[203] T. Adachi, E. Ojima, K. Kato, H. Kobayashi, T. Miyazaki, M. Tokumoto et A. Kobauashi, J. Am. Chem. Soc. **122**, 3238 (2000).

[204] D. Jaccard, H. Wilhelm, D. Jérome, J. Moser, C. Carcel et J.-M. Fabre, J. Phys. : Condens. Matter **13**, L89 (2001).

[205] P. Auban, D. Jérome, K. Lestrup, I. Johannsen, M. Jorgensen et K. Bechgaard, J. Phys. France **50**, 2727 (1989).

[206] B. Gotschy, P. Auban-Senzier, A. Farall, C. Bourbonnais, D. Jérome, E. Canadell, R.T. Henriques, I. Johannsen et K. Bechgaard, J. Phys. I France **2**, 677 (1992).

## Chapitre 4

[207] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

[208] "Perfect symmetry. The accidental discovery of Buckminsterfullerene", J. Baggot, Oxford University Press, 1994.

[209] W. Krätshmer, W. Lamb, D. Lowell, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, Nature **347**, 354 (1990).

[210] K.H. Michel et K. Parlinski, Phys. Rev. B **31**, 1823 (1985).

[211] D. Lamoen et K.H. Michel, J. Chem. Phys. **101**, 1435 (1994).

[212] S. Savin, A.B. Harris et T. Yildirim, Phys. Rev. B **55**, 14182 (1991).

## Chapitre 5

[213] Une introduction exhaustive aux techniques d'études de surfaces se trouve dans : D.P. Woodruff et T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, Second Edition, Cambridge University Press, 1994.

[214] G. R. Harp, D. K. Saldin, et B. P. Tonner, Phys. Rev. Lett. **65**, 1012 (1990)

[215] W.L. O'Brien, J. Zhang et B.P. Tonner, J. of Physics : Condens. Matt. **5**, L515 (1993) ; W.L. O'Brien et B.P. Tonner, Phys. Rev. B **50**, 2963 (1994) ; W.L. O'Brien et B. P. Tonner, J. Appl. Phys. **76**, 6468 (1994).

[216] W.L. O'Brien et B.P. Tonner, Phys. Rev. B **51**, 617 (1995)

[217] M. Wuttig, T. Flores et C. C. Knight, Phys. Rev. B **48**, 12082 (1993) ; M. Wuttig et C. C. Knight, Phys. Rev. B **48**, 12130 (1993) 12130 ; M. Wuttig, Y. Gauthier and S. Blugel, Phys. Rev. Lett **70**, (1993) 3619.

[218] E. Kren, E. Nagy, I. Nagy, L. Pal and P. Sxabo, J. Phys. Chem. Solids **29**, 101 (1968).

[219] D.K. Saldin, G.R. Harp et X. Chen, Phys. Rev. B **48**, 8234 (1993).

## Chapitre 6

[220] S.F. Edwards et P.W. Anderson, J. Phys. F **5**, 965 (1975).

[221] D. Sherrington et S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).

[222] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut et J. Rouxel, Phys. Rev. Lett. **37**, 602 (1976)

[223] Y. Imry et S.K. Ma, Phys. Rev. Lett. **35** 1400 (1975).

[224] J.Z. Imbrie, Phys. Rev. Lett. **53**, 1747 (1984).

[225] H. Fukuyama and P. A. Lee, Phys. Rev. B **17** 535 (1978).

[226] P. A. Lee and T. M. Rice, Phys. Rev. B **19**, 3970 (1979).

[227] S. Abe, J. Phys. Soc. Japan **54**, 3498 (1985) ; **55**, 1987 (1986)

[228] I. Bâldea, Phys. Rev. B **51**, 1495 (1995) ; I. Bâldea, H. Köppel et L. Cederbaum, Phys. Rev. B **52**, 11845 (1995).

[229] A.I. Larkin et S. Brazovskii, Solid State Commun. **93**, 275 (1995).

[230] I. Tüttő and A. Zawadowski, Phys. Rev. B **32**, 2449 (1985).

[231] J.R. Tucker, Phys. Rev. B **40**, 5447 (1989).

[232] T. Giamarchi et P. Le Doussal, Phys. Rev. B **52**, 1242 (1995).

[233] T. Giamarchi et P. Le Doussal, In "Spin Glasses and Random Fields", ed. A.P. Young, World Scientific (Singapore) 1998, p.321. Aussi dans cond-mat/9705096.

[234] L.J. Sham et B.R. Patton, Phys. Rev. B **13**, 3151 (1976).

[235] K.B. Efetov et A.I. Larkin, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **72**, 2350 (1977) ; Sov. Phys. JETP **45**, 1236 (1977).

[236] P. Debye, H.R. Anderson Jr. et H. Brumberger, J. of Appl. Physics **38**, 679 (1957).

[237] J. Stephenson, Can. J. Phys. **47**, 2621 (1969) ;**48**, 1724 (1970).

[238] T. Garel et J.M. Maillard, J. Phys. C **19**, L505 (1986).

[239] S. Girault, A.H. Moudden, J.-P. Pouget, et J.-M. Godard, Phys. Rev. B **38**, 7980 (1988).

[240] J. Friedel, Philos. Mag. **43**, 153 (1952) ; Adv. Phys. **3**, 446 (1954) ; Nuovo Cimento, Suppl. **87**, 287 (1958).

[241] S. DeLand, G. Mozurkewich, et L. D. Chapman, Phys. Rev. Lett. **66**, 2026 (1991).

[242] E. Sweetland, A. C. Finnefrock, W. J. Podulka, M. Sutton, J. Brock, D. Dicarlo et R. E. Thorne, Phys. Rev. Lett. **65**, 3165 (1990).

[243] J.D. Brock, A.C. Finnefrock, K.L. Ringland, et E. Sweetland, Phys. Rev. Lett. **73**, 3588 (1994).

[244] D. DiCarlo, R.E. Thorne, E. Sweetland, M. Sutton et J.D. Brock, Phys. Rev. B **50** (1994) 8288.

[245] D. A. DiCarlo, J. McCarten, T. L. Adelman, M. Maher et R. Thorne, Phys. Rev. B **42**, 7643 (1990) ; J. McCarten, D. A. DiCarlo, M. P. Maher, T. L. Adelman, and R. E. Thorne, Phys. Rev. B **46**, 4456 (1992).

[246] J.-P. Pouget, C. Noguera, A.H. Mouden et R. Moret, J. Phys. (France) **46**, 1731 (1985).