



HAL
open science

Transitions métal-non métal dans quelques bronzes oxygénés et autres systèmes à valences mixtes du tungstène

Yangshu Wang

► **To cite this version:**

Yangshu Wang. Transitions métal-non métal dans quelques bronzes oxygénés et autres systèmes à valences mixtes du tungstène. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1989. Français. NNT: 1989BOR10614 . tel-00170110

HAL Id: tel-00170110

<https://theses.hal.science/tel-00170110>

Submitted on 6 Sep 2007

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.

N° d'ordre : 351

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE ET PHYSICOCHIMIE DES SOLIDES IONOCOVALENTS

PAR

Yangshu WANG

**TRANSITIONS MÉTAL-NON MÉTAL DANS QUELQUES BRONZES OXYGÉNÉS
ET AUTRES SYSTÈMES A VALENCES MIXTES DU TUNGSTÈNE**

Soutenue le 20 juillet 1989, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président</i>
A. CASALOT	} <i>Examineurs.</i>
P. DORDOR	
J.P. DOUMERC	
J. ETOURNEAU	
I.S. JACOBS	
M. POUCHARD	

A mes parents

A mes grands parents

A mes soeurs

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma profonde affection

A Monsieur le Professeur Paul HAGENMULLER

Hommage de ma profonde et

respectueuse reconnaissance

A Monsieur le Professeur Jean ETOURNEAU

Hommage de ma profonde et

respectueuse reconnaissance

A Monsieur Jean-Pierre DOUMERC

Témoignage de ma profonde reconnaissance

et de ma sincère amitié

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., sous la direction de Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, puis de Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER pour l'accueil qu'il m'a réservé dès mon arrivée et l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Toute ma respectueuse reconnaissance s'adresse à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU pour ses conseils et son soutien cordial durant mon séjour au L.C.S. et pour l'honneur qu'il me fait de juger ce travail.

Monsieur le Professeur A. CASALOT, Vice-Président de l'Université de Provence et Directeur du Laboratoire de Chimie des Matériaux a bien voulu accepter de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur I.S. JACOBS, chercheur-Coolidge Fellow au Laboratoire de Recherche et Développement de General Electric Company, m'a fait le grand honneur de bien vouloir participer au Jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir accepter mes plus vifs et très respectueux remerciements.

Monsieur **M. POUCHARD**, Professeur à l'Université de BORDEAUX I, a manifesté son intérêt pour mon travail de recherche et m'a fait bénéficier de ses précieux conseils. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Ma sincère reconnaissance s'adresse également à Monsieur **P. DORDOR**, Maître de Conférence à l'I.U.T. de BORDEAUX, qui a bien voulu m'accorder une collaboration précieuse et efficace notamment pour l'étude des propriétés de transport.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **J.P. DOUMERC**, Directeur de Recherche au C.N.R.S., qui m'a initié à la recherche et a su me faire partager sa passion pour la physicochimie des solides. Il a dirigé ce travail avec une grande compétence, beaucoup de pédagogie et une sollicitude sans égale. Ses conseils quotidiens, ses riches expériences et ses qualités humaines ont été pour moi une aide précieuse tout au long de mon séjour au Laboratoire. Qu'il veuille bien être assuré de ma profonde reconnaissance et de ma sincère amitié.

Ma sincère reconnaissance s'exprime tout spécialement pour Messieurs **B. CHEVALIER**, **J. DARRIET**, **J.C. GRENIER** et **G. VILLENEUVE** qui m'ont fait bénéficier très amicalement de leur compétence et de leur maîtrise de techniques avancées pour la caractérisation des matériaux.

Que Messieurs J.P.CAZORLA, J.P.CHAMINADE, P.DUBERGE, M.DUPEYRON, P.DURAND, P.GRAVEREAU, M.LAHAYE, B.LESTIENNE, E.MARQUESTAUT, L.TRUT, J.VILLOT, A.WATTIAUX et Madame A.M.BERDIN veuillent bien trouver ici mes chaleureux remerciements pour leur collaboration et leur aide efficace sans lesquelles la réalisation de ce travail n'aurait pas été possible.

Je remercie tous les membres du Laboratoire de Chimie du Solide, chercheurs, ingénieurs, techniciens et étudiants pour leur esprit d'entraide et de camaraderie, en particulier A. AMMAR, J.M. COCCIANTELLI, N. LAGUEYTE, H.H.PARK, J.C.PARK, et Y.J. SHIN.

Enfin je remercie vivement Madame F. CASTEX et Mademoiselle C. HEMERY qui ont assuré avec le plus grand soin la mise en forme dactylographique et le tirage de ce mémoire.

TRANSITIONS METAL-NON METAL DANS QUELQUES BRONZES
OXYGENES ET AUTRES SYSTEMES A VALENCES MIXTES DU TUNGSTENE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les développements théoriques récents concernant la localisation électronique induite par le désordre structural [29] incitent soit à réexaminer de façon plus détaillée des systèmes déjà bien connus, soit à étudier de nouveaux composés tels que des solutions solides qui permettent de faire varier la concentration électronique dans les larges proportions. Par exemple dans les bronzes oxygénés de molybdène ou de tungstène, le nombre d'électrons d par atome peut être ajusté entre 0 et 1 par insertion dans le réseau cristallin d'une quantité appropriée de cations électropositifs tels que des éléments alcalins [89].

Il était alors intéressant d'étendre ces études à des systèmes chimiques où un élément de transition tel que le tungstène, par exemple, posséderait une configuration électronique comprise entre $5d^1$ et $5d^2$. L'oxyde ternaire CrWO_4 présente des propriétés électriques isolantes qui ont été attribuées à la formation de paires W-W disposées le long de chaînes d'octaèdres à arêtes communes. Ces chaînes alternent avec des chaînes analogues de chrome donnant naissance à une structure ordonnée de type rutile présentant une distorsion monoclinique [44]. La structure de WO_2 dérive également du rutile par une distorsion sensiblement différente [103, 104].

Au contraire de CrWO_4 , WO_2 est métallique, propriété qui est généralement attribuée à la délocalisation de l'électron d supplémentaire dans une bande $\pi_{\text{W-O}}^*$, bien que le renforcement des liaisons homopolaires W-W qui est observé montre que cet électron supplémentaire est également impliqué dans une liaison multiple ($\sigma + \pi$). Ce problème qui a été discuté par ROGERS et al. [48] sera abordé en détail dans ce mémoire au chapitre II qui est consacré à l'étude des propriétés cristallographiques et des propriétés de transport du système $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. A titre de comparaison nous donnons aussi un aperçu du comportement cristallographique et des propriétés électroniques des systèmes voisins $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$, $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$ et $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$).

Malgré le nombre important de travaux consacrés aux bronzes de tungstène et de sodium Na_xWO_3 et les progrès décisifs obtenus pour l'interprétation de la transition métal-non métal, le comportement semiconducteur de $\text{Na}_{0,10}\text{WO}_3$ n'avait pas, à notre connaissance, été parfaitement établi. Le caractère métallique attribué par REYNOLDS et al. à $\text{WO}_{2,91}\text{F}_{0,09}$ [16], qui comporte presque le même nombre d'électrons d par atome de tungstène, nous a incités à reprendre l'étude du composé $\text{Na}_{0,10}\text{WO}_3$ pour lequel aucune mesure à basse température ($T < 77\text{K}$) ne semblait disponible dans la littérature.

Ce travail, présenté au chapitre III, est complété par une étude de l'influence du dopage par le vanadium sur le transport électronique dans les monocristaux de la phase cubique métallique obtenus par électroréduction d'oxydes fondus. Une part

importante de nos efforts ont porté sur cette technique de cristallogénèse exposée en annexe, et qui nous a également permis d'obtenir des monocristaux de bronzes de césium dont l'étude a été entreprise pour des raisons que nous exposerons maintenant.

Certains oxydes supraconducteurs, qui sont généralement non stoechiométriques, présentent à l'état normal un comportement qui semble les situer dans un domaine de composition proche d'une transition métal-non métal. Le cas des bronzes Cs_xWO_3 nous a paru intéressant : parmi les bronzes de tungstène supraconducteurs ils présentent, avec ceux du rubidium, la plus haute température critique et cette dernière croît lorsque le taux de césium x diminue, c'est-à-dire lorsque l'on tend vers la transition métal-non métal. Il semblait donc intéressant de reprendre l'étude des bronzes Cs_xWO_3 du point de vue de la transition métal-non métal, les propriétés supraconductrices ayant fait l'objet d'un nombre important d'études approfondies [97, 101, 102]. L'existence d'une phase hybride de type ITB, apparaissant pour $x \sim 0,1$, permettait d'envisager une comparaison intéressante avec celle des phases de même concentration électronique apparaissant dans d'autres systèmes de type bronze de tungstène beaucoup mieux connus de ce point de vue, tels que Na_xWO_3 , WO_{3-x} , $WO_{3-x}F_x$, $Na_xTa_yW_{1-y}O_3$, etc ...

Avant de présenter les résultats des études expérimentales que nous venons d'annoncer et une tentative de leur interprétation, nous consacrerons un premier chapitre à un rapide aperçu des théories récentes de la localisation électronique dans les solides.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES TRANSITIONS METAL-NON METAL

I - GENERALITES SUR LES TRANSITIONS METAL-NON METAL

Des transitions métal-non métal (M-NM) ont été observées dans une multitude de systèmes en fonction soit de paramètres **physiques** tels que température, pression, champ magnétique, etc. ou **chimiques** tels que la composition. La localisation électronique peut résulter soit des interactions entre particules soit d'une perturbation de la périodicité du potentiel électrostatique. La plupart des travaux théoriques anciens n'ont traité que de l'un ou de l'autre de ces deux effets n'introduisant éventuellement le second que comme perturbation du premier. Or il est souvent difficile de dire lequel de ces deux phénomènes est prépondérant, en particulier dans les solutions solides d'éléments de transition où la faible largeur des bandes d laisse prévoir un effet important des corrélations électroniques alors que la distribution des ions insérés ou substitués est souvent aléatoire entraînant un potentiel non périodique.

Nous passerons rapidement en revue les diverses théories susceptibles de nous permettre de mieux comprendre le comportement électrique des systèmes étudiés et, en particulier, celles plus récentes qui ont tenté de prendre en compte à la fois les effets de corrélations électroniques et du désordre structural.

L'existence de valences mixtes dans les systèmes étudiés nous amène à faire tout d'abord un bref rappel sur la classification de DAY et ROBIN.

Remarque : les termes métal et non métal (ou isolant) répondent ici à leur définition habituelle, c'est-à-dire que, par définition, pour un métal la résistivité électrique tend vers une valeur finie lorsque la température tend vers 0 K alors que pour un isolant (ou semiconducteur) la résistivité tend vers l'infini dans les mêmes conditions.

I-1- Rappel sur les systèmes à valence mixte

DAY et ROBIN ont proposé une classification des composés à valence mixte basée sur la nature du site cristallographique occupé par le cation et la nature du transfert électronique (facilité du transfert électronique) entre sites occupés et sites vides $|1|$. Ces auteurs proposent trois classes :

- la première correspond à des sites de tailles et (ou) de symétries distinctes. La localisation électronique qui en résulte entraîne des propriétés isolantes comme dans le spinelle Co_3O_4 ;

- la seconde correspond à des sites équivalents du point de vue cristallographique, c'est-à-dire que les cations portant un électron supplémentaire (ou inversement ceux présentant une charge plus faible) ne s'ordonnent pas dans le réseau. Dans ces conditions les électrons qui, à l'état fondamental, occupent des niveaux atomiques (localisés) peuvent se déplacer par sauts thermiquement activés (hopping). Les matériaux correspondant

présenteront un comportement semiconducteur. On pourrait également décrire les composés de la seconde classe à partir de la définition de la troisième (cf. ci-dessous) en considérant une forte interaction électron - réseau provoquant une relaxation de l'environnement anionique qui "piège" le porteur de charge sur son site,

- la troisième classe correspond à la délocalisation des électrons responsables de la différence de valence, délocalisation au sein de clusters ou sur l'ensemble du cristal. Le deuxième cas conduit généralement à un comportement métallique.

Ces notions s'appliquent essentiellement à des éléments dont la configuration électronique peut être à n et $(n-1)$ électrons. Elles ont été récemment étendues à des éléments de configuration électronique à n et $(n-2)$ électrons et ont ainsi pu servir de base à l'élaboration d'un modèle chimique pour l'ensemble des supraconducteurs à haute T_c |2|.

Les composés à valence mixte du tungstène (IV/V ou V/VI) décrits dans ce mémoire appartiennent généralement à la classe III. L'extension des orbitales 5d permet, en effet, la formation de bandes relativement larges et les électrons présenteront des fonctions d'ondes délocalisées. L'origine de la localisation électronique résultera le plus souvent des effets dus au désordre et (ou) aux interactions électroniques.

I-2- La transition de Mott : interactions électrostatiques

Le premier modèle proposé par MOTT en 1949 |3| pour expliquer la transition d'un cristal métallique à un cristal

isolant lorsque la concentration en porteurs diminue ne fait par intervenir les effets du désordre structural et des fluctuations dans la périodicité du potentiel qui en résultent. L'idée initiale revient à admettre que les électrons d'un métal sont délocalisés parce que les puits de potentiel que constituent les cations positifs sont **écrantés** par la propagation des autres électrons [4-6]. Au fur et à mesure que la concentration en électrons diminue, l'effet d'écran évidemment s'affaiblit et l'on peut imaginer qu'au-dessous d'une valeur critique de la concentration les électrons puissent rester liés aux ions positifs du réseau. MOTT a montré qu'une telle localisation devrait avoir lieu lorsque la distance d'écran de Thomas-Fermi (k_0^{-1}) devient supérieure au rayon de l'orbite de Bohr d'un état lié. Le vecteur d'onde de Thomas Fermi est défini par :

$$k_0 = 4 \pi e^2 N(E_F) \quad (1)$$

où $N(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi [6].

Pour un gaz d'électrons libres :

$$N(E_F) = \frac{m k_F}{\hbar^2 \pi} \quad (2)$$

Le vecteur (k_F) est lié à la concentration en porteurs n par :

$$n = \frac{k_F^3}{3 \pi^2} \quad (3)$$

Le rayon de Bohr est :

$$a_o = \frac{\hbar^2}{m e^2} \quad (4)$$

Combinant les équations (1) à (4) on obtient:

$$(a_o k_o)^2 = \frac{4}{\pi} (3\pi^2)^{1/3} a_o n^{1/3}$$

La concentration électronique critique n_c , pour qu'il y ait localisation, est donc donnée par:

$$n_c^{1/3} a_o \sim 0,25 \quad (5)$$

Des calculs plus élaborés peuvent conduire à des valeurs de la constante figurant au second membre de l'équation 5 sensiblement différentes.

EDWARDS et SIENKO [7] ont compilé de nombreux résultats expérimentaux qu'ils ont présentés sous la forme reproduite à la figure 1. Le produit $n_c^{1/3}$ varie de 0,2 à 0,9 pour des systèmes très divers dans lesquels la concentration critique varie tout de même de 10^{14} à 10^{22} cm^{-3} ! Il faut noter que pour effectuer cette comparaison EDWARDS et SIENKO ont été amenés à définir un rayon de Bohr effectif, a , lié au rayon de l'hydrogène, a_o , par la relation :

$$a = a_o \kappa m/m^* \quad (6)$$

où κ est la constante diélectrique statique, m^* la masse effective et m la masse de l'électron.

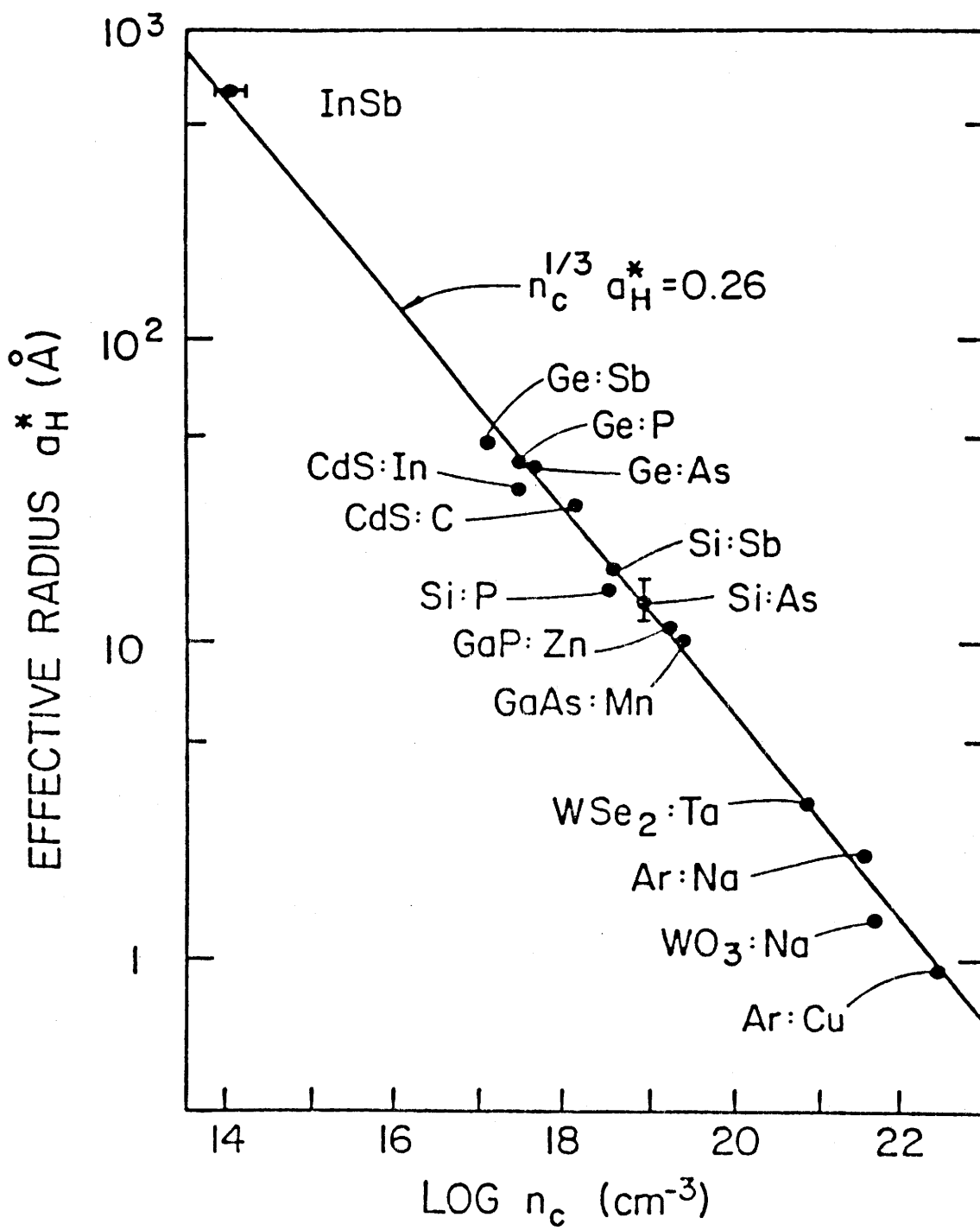


Fig. 1 - Comparaison du critère de MOTT avec des résultats expérimentaux d'après [7]

Faut-il conclure de la figure 1 que la transition est toujours contrôlée par les interactions électroniques seules? Comme nous venons de l'écrire la précision numérique reste relativement pauvre puisque les valeurs expérimentales du produit $n_c^{1/3}$ a varient de 0,2 à 0,9. D'autre part le tableau I montre que pour des systèmes très voisins n_c peut varier du simple au double.

Le respect plus ou moins approximatif du critère de Mott dans la plupart des systèmes envisagés résulte, à notre avis, de la constatation qu'aucune délocalisation électronique n'est envisageable pour des distances interatomiques supérieures à 2 ou 3 fois le rayon de Bohr. Il ne permet pas de préjuger infailliblement du processus réellement responsable de la transition M-NM qui peut éventuellement intervenir pour une concentration électronique légèrement supérieure à celle prédite par le critère de Mott. Ces réserves sont particulièrement importantes dans deux cas. Tout d'abord en présence de désordre structural et ensuite lorsque le rayon de Bohr est petit, c'est-à-dire de l'ordre des distances interatomiques auquel cas l'expression (6) n'est d'ailleurs plus rigoureusement valable. Cette situation se rencontre dans de nombreux oxydes d'éléments de transition tels que les bronzes de tungstène.

Remarque : Critère de Mott et seuil de percolation

DUBSON [23] a fait remarquer que la relation (5) s'obtient aisément en considérant un réseau de sphères de rayon r et de concentration n qui deviendrait métallique lorsque le seuil de percolation est atteint. On sait que la fraction volumique critique vaut environ 0.30 [22].

TABLEAU I

Compositions critiques à la transition M-NM pour quelques systèmes de type bronze oxygéné.

Système	x_c	Nombre d'électrons d par unité formulaireire	Observations	Références
Na_xWO_3	0,25	0,25	Extrapolation de $\rho = f(x)$	8
	< 0,22	< 0,22		9
	0,17	0,17	Percolation (effective medium theory)	10
	0,16	0,16		11
Li_xWO_3	0,12	0,12	Critère de Mott: $n^{1/3} a_H = 0.25$ avec $a_H = 3\text{Å}$	12
	0,25	0,25		
Ba_xWO_3	< 0,10	< 0,20	Mesures optiques	13
H_xWO_3 (amorphe)	0,10	0,10	(a)	14
	$\sim 0,10$	$\sim 0,20$		
WO_{3-x}	0,09	0,09	(a)	15
$\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$	0,20	$\sim 0,40$	(a)	16
$\text{Na}_x\text{WO}_{3-x}\text{F}_x$	$(x-y)_c = 0,30$	0,30	(a)	17
$\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$	0,18	0,18	Théorie de la localisation	18
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VO}_3$	0,22	0,22		19
$\text{NaNb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_3$	0,44	0,44	(a)	20
$\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$	> 0,50	> 0,50	(a)	21
			(a)	22

(a) : x_c déterminé d'après le changement de signe du coefficient de température de la résistivité électrique

C'est-à-dire que l'on peut écrire :

$$\frac{\text{nombre de sphères}}{\text{unité de volume}} \times \text{volume d'une sphère} \approx 0,30$$

$$\text{Soit : } n_c \times \frac{4\pi}{3} r^3 \approx 0,30$$

$$\text{ou encore : } n_c^{1/3} r \approx 0,42$$

Dans la mesure où l'on peut grossièrement assimiler l'extension des orbitales à un rayon de Bohr, nous sommes ramenés au critère de Mott (équation (5)).

Un tel modèle de percolation a effectivement été appliqué au système Si:P par HOLCOMB et REHR [25].

I-3- Le modèle de Hubbard

HUBBARD a développé un modèle dans lequel seule l'interaction U entre électrons situés sur un même site est prise en compte*. Considérons un réseau linéaire comportant un électron par atome (Fig. 2).

Pour des électrons **indépendants** ($U \rightarrow 0$) on peut prévoir un état métallique avec une bande à moitié remplie de largeur $B=2Zb$ (Fig. 3-a). En revanche si la répulsion intraatomique U est grande et l'énergie de transfert b est petite, l'état fondamen-

* En deuxième quantification l'hamiltonien de Hubbard s'écrit:

$$H = \sum_{ij\sigma} b C_{i\sigma}^+ C_{j\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} C_{i\sigma}^+ C_{i-\sigma} C_{i-\sigma}^+ C_{i\sigma}$$

ou b est l'intégrale de transfert entre deux sites i et j .

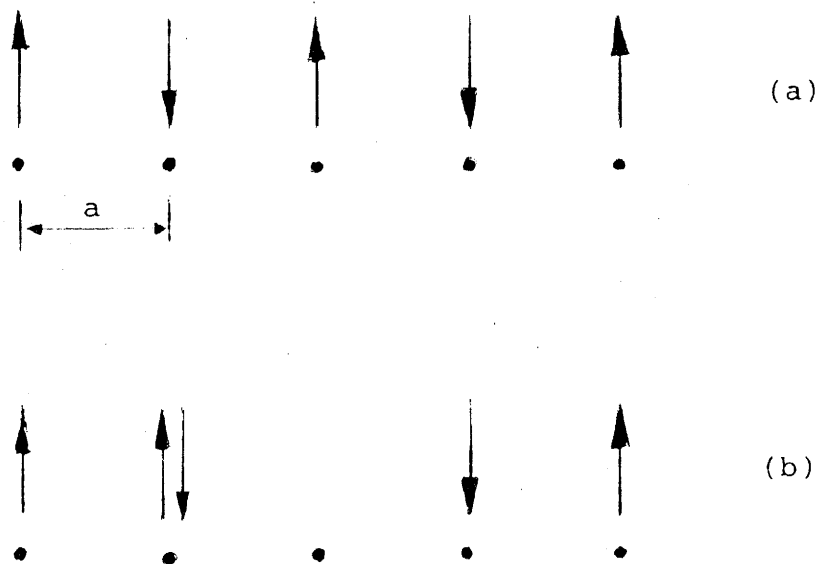


Fig. 2 - Réseau linéaire comportant un électron par atome.

(a) : état fondamental et (b) : état excité.

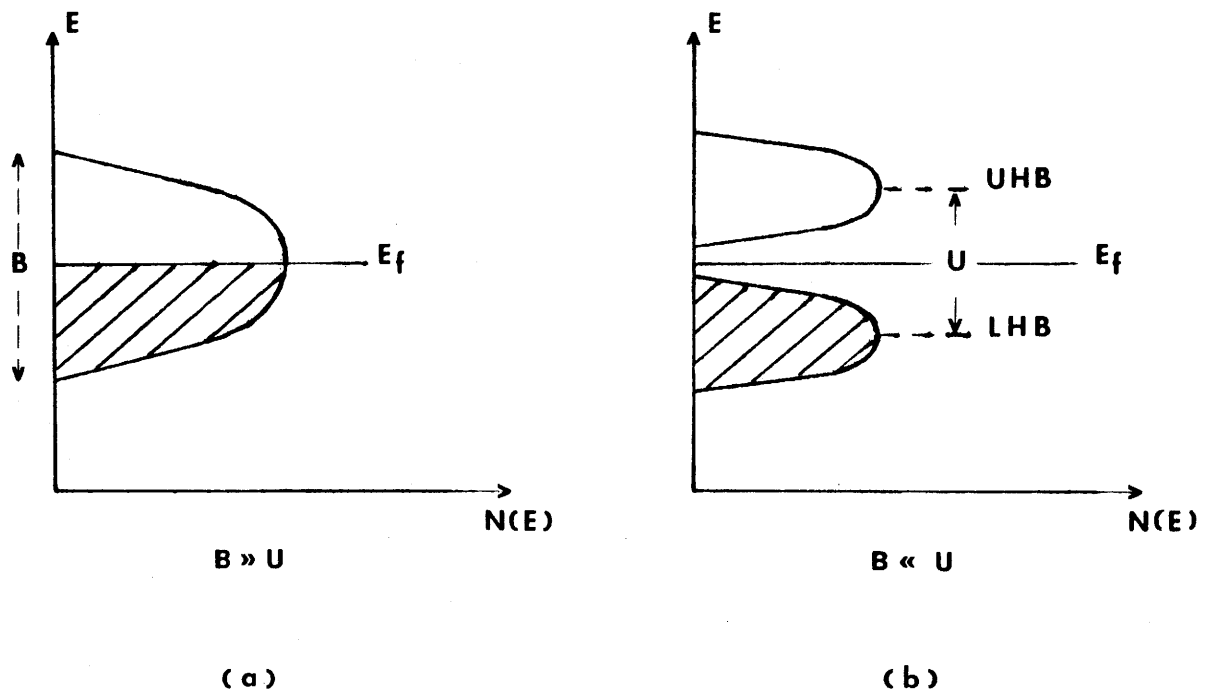


Fig. 3 - Densité d'état du système de la figure 2 pour

$B \gg U$ (métal) (a) et $B \ll U$ (isolant) (b).

UHB (Upper Hubbard Band) : énergie pour des états doublement occupés.

tal sera isolant antiferromagnétique, ce que l'on peut schématiser par l'ouverture d'un gap de largeur $(U-B)$ au niveau de Fermi (Fig. 3-b). La création de porteurs de charge nécessite donc une énergie égale à $U-B$. Dans ce formalisme la transition métal-isolant peut être schématisée par le chevauchement des deux bandes de HUBBARD. La transition correspond à une valeur critique du rapport B/U . Le modèle de HUBBARD prédit une relation du type (5) avec un second membre compris entre 0,2 et 0,35 selon les estimations [7, 26].

I-4- La localisation d'Anderson

Les deux modèles décrits précédemment ne tiennent aucun compte d'éventuels effets dus au désordre structural : la transition M-I n'est la conséquence que des interactions entre particules au sein d'un réseau régulier. Si la transition est associée à une modification de la concentration électronique, elle peut résulter par exemple d'une variation du volume du cristal, considéré comme parfait.

Dans un métal les électrons sont délocalisés, c'est-à-dire que les fonctions d'ondes sont étendues et les niveaux d'énergie sont définis et hiérarchisés sur l'ensemble du cristal. Pour un potentiel périodique ces niveaux forment des bandes et les fonctions d'onde sont des fonctions de Bloch

$\psi = u(r) \exp(i k r)$ où k caractérise l'état correspondant. L'introduction d'imperfections dans le cristal réel a pour effet de perturber la propagation des électrons. Ces imperfections peuvent être de natures variées : vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre (phonons), impuretés, etc. La diffusion des électrons par de tels défauts se

traduit par un changement du vecteur d'onde ($k \rightarrow k'$), élastique ($|k| = |k'|$) ou inélastique ($|k| \neq |k'|$). On peut définir le temps de relaxation τ comme le temps moyen entre deux collisions. Le libre parcours moyen est le produit du temps de relaxation par la vitesse de groupe v :

$$l = \tau v \quad (7)$$

c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron entre deux collisions successives.

La conductivité est donnée par la formule habituelle :

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \quad (8)$$

où n est la densité électronique et m la masse de l'électron.

En appliquant la relation de de BROGLIE $mv = \hbar k$ à l'éq. (8), on obtient compte tenu de (7) :

$$\sigma = \frac{n e^2 l}{\hbar k} \quad (9)$$

Lorsque le désordre augmente, le libre parcours moyen diminue et la phase de la fonction d'onde change de plus en plus fréquemment. Il est alors difficile de définir un vecteur d'onde k et, au-dessous d'une valeur critique du libre parcours moyen l , les électrons ne peuvent plus être décrits par des fonctions de Bloch. Cette limite est donnée par le critère de Ioffe-Regel :

$$l \cdot k > 1 \quad (10)$$

En pratique elle est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques [27], ANDERSON a proposé que lorsque le désordre atteignait une telle importance, les états électroniques pouvaient être décrits par des fonctions d'ondes **localisées dans l'espace**. ANDERSON considère une énergie potentielle de la forme décrite par la figure 4.

Le potentiel de la figure 4-b correspond à la superposition d'un potentiel périodique tel que celui de la figure 4-a et d'un potentiel aléatoire V pouvant varier entre $-1/2V_0$ et $+1/2V_0$. Si le rapport V_0/B (où B représente la largeur de bande en absence de désordre) reste petit, les électrons sont décrits comme nous venons de le rappeler par des fonctions de Bloch et un libre parcours moyen plus ou moins grand. ANDERSON a montré que si V_0/B devenait supérieur à une valeur critique $(V_0/B)_c$, les solutions de l'équation de Schrödinger ne sont plus les habituels états délocalisés de Bloch, mais des fonctions d'onde dont l'amplitude présente une décroissance exponentielle avec la distance de la forme :

$$\psi \propto \exp(-r/\xi)$$

où ξ est la longueur de localisation. ANDERSON a appelé un tel système "verre de Fermi".

La localisation électronique conduit à une conductivité nulle à 0K. Le transport électronique à température finie met en jeu un mécanisme de hopping ou une excitation thermique des porteurs situés au niveau de Fermi vers des états délocalisés de plus haute énergie. De nombreuses estimations du rapport $(V_0/B)_c$ ont été proposées. Elles varient de 5 à 2 [27] et

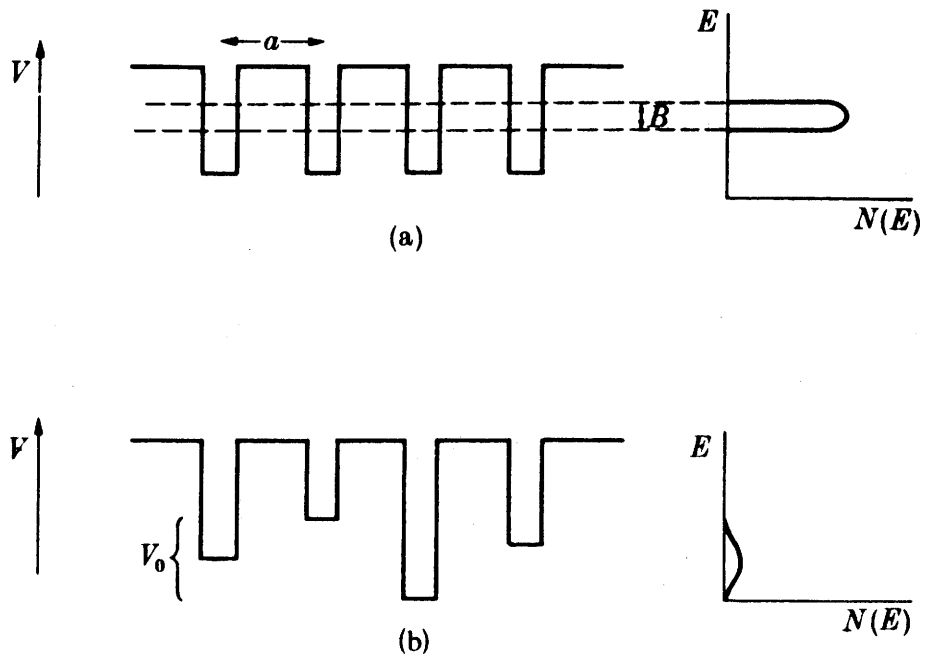


Fig. 4 - Potentiel périodique d'un réseau cristallin (a) et potentiel aléatoire d'ANDERSON (b). A droite densités d'états correspondantes (d'après [27] p. 16)

dépendent, bien entendu, de la dimensionalité du système.

Pour $V_0/B > 1$, la largeur de bande vaut environ $(B^2 + V_0^2)^{1/2}$. Par conséquent la densité d'état en milieu de bande $N(E)$ est plus faible et MOTT définit un facteur:

$$g = N(E)/N_0(E) \quad (11)$$

où $N_0(E)$ est la densité d'état en absence de désordre [27].

I-5- Conductivité métallique minimale (σ_{\min})

MOTT avait proposé que lorsque V_0/B augmentait et tendait vers la valeur critique $(V_0/B)_c$, la conductivité à 0K ne tendait pas de façon continue vers zéro, mais subissait une discontinuité d'une valeur finie σ_{\min} à une valeur nulle. Ce n'est qu'en 1980 qu'une série d'expériences menées aux Bell Lab. sur le système Si-P ont, pour la première fois, infirmé de façon formelle, l'existence d'une conductivité métallique minimale [28]. En fait un "début de localisation" ("incipient localization") abaisse la conductivité au-dessous de la valeur σ_{\min} avant que le rapport V_0/B n'ait atteint la valeur critique et $\sigma \rightarrow 0$ pour cette dernière. Ce phénomène est attribué à des interférences entre les ondes diffusées par divers centres lorsque le système est proche de la localisation, la quantité σ_{\min} marquant l'apparition de ce nouveau régime.

L'évaluation de σ_{\min} dépend du système considéré et, en particulier, de la nature du désordre. Pour un réseau cubique de paramètre a , comportant un électron par atome:

$$k_F = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{a} \quad \text{et } n = a^{-3}$$

et l'équation (9) devient :

$$\sigma = \frac{e^2}{\pi} \frac{a}{a^3 (3\pi^2)^{1/3}} l$$

L'application du critère de Ioffe-Regel (1 ~ a) donne :

$$\sigma_{\min} \approx \frac{e^2}{3\hbar a} \quad (12)$$

Si l'on tient compte de l'abaissement de densité d'état au niveau de Fermi dû au désordre (éq. 11), l'équation (12) devient :

$$\sigma_{\min} \approx \frac{e^2}{3\hbar a} g_c^2 \quad (13)$$

g_c est la valeur de g à la transition qui a été estimée à 1/3 environ [27], d'où finalement :

$$\sigma_{\min} \approx 0.03 \frac{e^2}{\hbar a} \quad (14)$$

I-6- Seuil de mobilité et transition métal-non métal

MOTT a montré que pour $V_o/B < (V_o/B)_c$ les états pouvaient encore être localisés dans des queues de bandes et il a défini une énergie E_c séparant le domaine des états localisés de celui des états délocalisés (Fig. 5). E_c est appelé seuil de mobilité: la mobilité γ subit en effet une brusque discontinuité (Fig. 6).

Selon que le niveau de Fermi est situé dans les états localisés ou délocalisés, la conductivité à 0K sera nulle ou

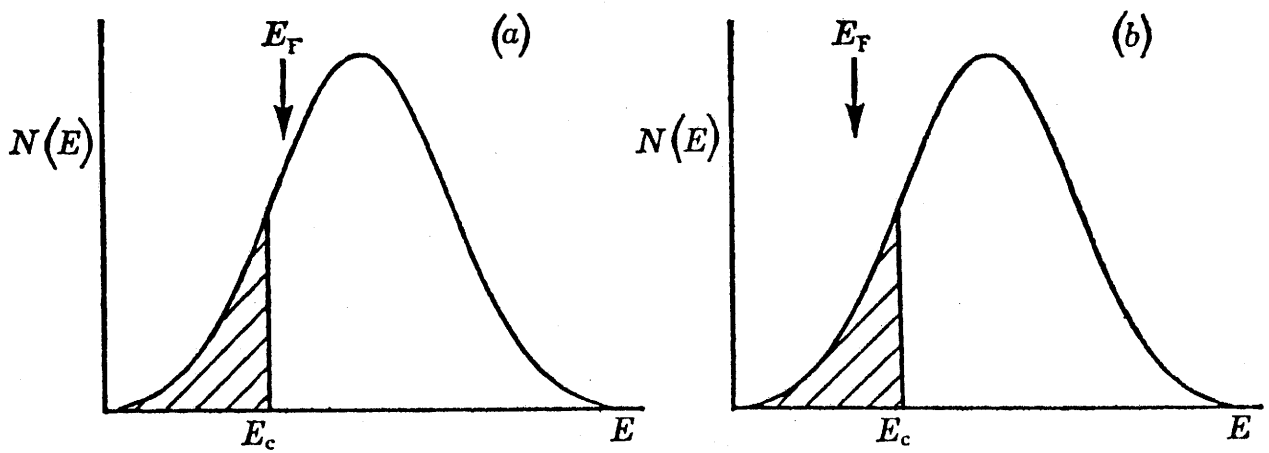


Fig. 5 - Seuil de mobilité (E_c) séparant les états localisés des états délocalisés. Le système est métallique (a) ou non (b) selon la position respective du niveau de Fermi et de E_c .

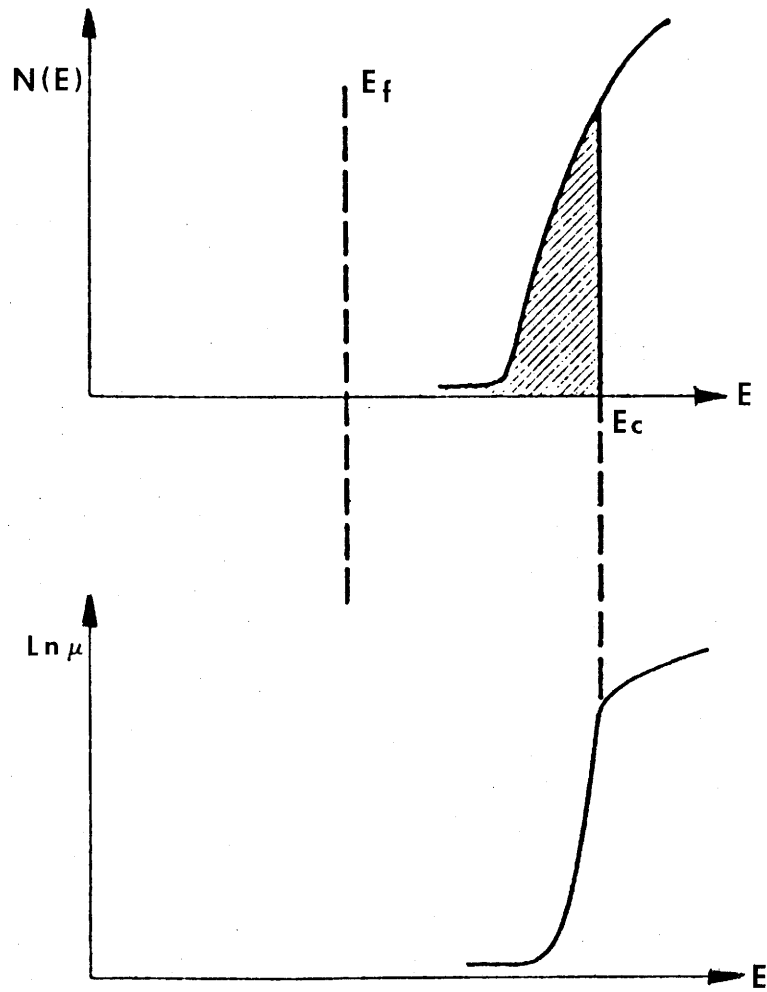


Fig. 6 - Le seuil de mobilité lorsque E franchit E_c .

finie et le système sera donc respectivement métallique ou isolant. Dans le second cas le transport électronique se fera par hopping au niveau de Fermi ou par excitation au-delà du seuil de mobilité (cf. § I-7 et I-8).

Transition métal-non métal

Si l'on dispose d'un système dans lequel il est possible de faire varier les positions respectives du seuil de mobilité et du niveau de Fermi, de sorte que le signe de $(E_F - E_C)$ puisse changer, une transition métal-non métal doit être observée pour $E_F = E_C$. La position de E_F par rapport à E_C peut être modifiée de diverses façons : contrainte axiale, champ magnétique, variation de température, etc. ou chimiquement par modification de la composition. C'est cette dernière possibilité qui sera exploitée au cours de ce travail où le degré d'oxydation d'un élément de transition est ajusté par des substitutions appropriées au sein d'une solution solide.

Lorsque l'on fait tendre l'énergie E vers le seuil de mobilité par valeurs inférieures (c'est-à-dire du côté isolant), la longueur de localisation ξ tend vers l'infini, ce qui peut être formulé par :

$$\frac{a}{\xi} = \text{cte} (E_C - E)^\nu \quad (15)$$

La constante et l'exposant ne sont pas connus de façon précise. Les estimations théoriques de ν varient entre 0,6 et 1 |29|.

I-7- Transport électronique dans les états localisés

a - Hopping de Miller-Abrahams

Lorsque le niveau de Fermi E_F correspond à une énergie inférieure à celle du seuil de mobilité E_C , les états sont localisés et l'enveloppe de la fonction d'onde décroît exponentiellement avec la distance ($\psi \propto \exp -r/\xi$).

A basse température la conductivité se fera par sauts thermiquement activés entre sites dont l'énergie diffère de ΔW . La probabilité de saut est proportionnelle à :

$$v_{ph} \exp(-2r/\xi - \Delta W/kT) \quad (16)$$

où le facteur v_{ph} dépend de l'importance du couplage avec les phonons. Dans le cas où ξ est petite, le problème peut être traité à l'aide d'une théorie de percolation.

Lorsque le niveau de Fermi devient plus proche du seuil de mobilité, ξ augmente et le recouvrement entre orbitales voisines augmente. Le facteur $\exp(-2r/\xi)$ peut être négligé dans un volume de l'ordre de ξ^3 . Seul le deuxième terme subsistera dans l'exponentielle de l'équation (16) et ΔW vaut environ $1/\xi^3 N(E)$.

La conductivité sera donc de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta W/kT) \quad (17)$$

avec, compte tenu de la relation (15), W proportionnel à $(E_C - E_F)^{3\nu}$.

b - Hopping à distance variable. Loi en $T^{-1/4}$

Dans le cas précédent du hopping de MILLER et ABRAHAMS la valeur de l'exposant de la relation (17) était abaissée en restreignant la possibilité de saut de l'électron à l'intérieur d'une sphère de rayon ξ . En laissant à l'électron la possibilité de sauter à distance variable éventuellement au-delà de ξ on obtient un choix plus vaste d'états finals et donc la possibilité de diminuer ΔW .

MOTT a montré que la minimisation du terme énergétique de (16) pouvait conduire, en-deçà d'une température donnée, à la prépondérance d'un nouveau mécanisme de saut thermiquement activé conduisant à une variation thermique de la conductivité de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)^{1/4}$$

avec : $T_0 \sim 1,5 \xi^3/k N(E)$

I-8- Transport électronique par excitation au seuil de mobilité

Lorsque la température s'élève le nombre d'électrons excités au-delà du seuil de mobilité croît exponentiellement. Comme leur mobilité est très largement supérieure à celle des états localisés ($\sim 10^3$ fois) leur contribution tend à devenir prépondérante à haute température. Dans ce cas la conductivité sera donnée par :

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp [-(E_c - E_F)/kT] \quad (18)$$

I-9- Théorie de la localisation basée sur des méthodes de renormalisation

Il est possible d'étudier l'effet du désordre sur la localisation des états pour des systèmes comportant un nombre fini de sites (de l'ordre de 10^2 à 10^4) par des méthodes de simulation [30].

Le problème consiste ensuite à étudier la juxtaposition de telles cellules élémentaires et l'évolution des propriétés du système lorsque sa taille, définie par une échelle L , croît progressivement.

Dans une cellule élémentaire les états sont séparés par une énergie moyenne :

$$W(L) = L^3/N(E) \quad (19)$$

pour un système tridimensionnel. La position des niveaux d'énergie dépend de l'importance du couplage $V(L)$ entre cellules élémentaires qui correspond à la variation de position des niveaux sous l'effet d'un changement des conditions aux limites. Si le rapport V/W est petit les niveaux sont relativement peu perturbés par le couplage des cellules. D'autre part des niveaux fortement localisés par le désordre ($\xi \ll L$) sont peu sensibles aux conditions limites. Par conséquent le rapport W/V est une mesure du désordre comme l'était le rapport V_0/B dans le modèle d'Anderson qui a été ainsi reformulé à une échelle différente.

La théorie est basée sur l'équation de Thouless qui exprime que la conductance à l'échelle L , $G(L)$, est proportionnelle à V/W [30] :

$$G(L) = L \sigma(L) = (e^2/\pi) [V(L)/W(L)] \quad (20)$$

Le rapport $g(L) = V/W$ représente une conductance sans dimension appelée nombre de Thouless*.

ABRAHAMS et al. [31] définissent une fonction:

$$\beta(g) = \frac{d \ln g}{d \ln L} \quad (21)$$

qui ne dépend que de g et de la dimensionalité du système.

Le processus de renormalisation ne comporte ainsi qu'un seul paramètre. ABRAHAMS et al. ont déterminé l'allure de la fonction $\beta(g)$ compte tenu de son comportement aux limites et à l'aide de diverses approximations :

- lorsque g devient grand la théorie du transport macroscopique s'applique et $G(L) = \sigma L^{d-2}$ de sorte que pour $g \rightarrow \infty$, $\beta(g) \rightarrow d-2$;

- pour g petit ($V/W \ll 1$) la localisation est supposée exponentielle et $g(L) \approx \exp(-L/\xi)$ d'où, pour $g \rightarrow 0$, $\beta(g) \rightarrow \ln g$.

A une et à deux dimensions β reste négatif quel que soit $g(L)$ et, par conséquent, la conductivité $\rightarrow 0$ quant $L \rightarrow \infty$ c'est-à-dire que le moindre désordre entraîne la localisation des états.

* Une justification de l'équation (20) est donnée à l'annexe E.

Pour un système tridimensionnel la fonction β s'annule pour une valeur critique g_c proche de l'unité qui correspond au seuil de mobilité. Une expression approchée de la fonction β dans la région critique permet aux auteurs de la théorie de proposer une variation de la conductivité σ au voisinage de la transition, de la forme :

$$\sigma = Ae^2 / \hbar \xi \quad (22)$$

où A est une constante valant environ 0,1 et ξ la longueur de corrélation qui est donnée par :

$$\xi = a[(n-n_c)/n_c]^{-\nu} \propto [(E - E_c)/E_c]^{-\nu} \quad (23)$$

Dans la dernière relation a représente une longueur microscopique telle que la distance interatomique (à 0K) et n correspond, par exemple, à la composition. D'après la théorie*, $\nu \approx 1$. Les relations (22) et (23) montrent que lorsque l'on approche de la transition ξ diverge et $\sigma \rightarrow 0$.

Si, compte tenu de (23) l'on écrit l'équation (22) sous la forme :

$$\sigma = (Ae^2 / \hbar a) [(n - n_c) / n_c]^\nu \quad (24)$$

on reconnaît dans le premier facteur la quantité σ_{\min} de MOTT définie précédemment (§ I-4).

La théorie d'échelles prévoit donc une conductivité qui chute linéairement au-dessous de la valeur σ_{\min} au voisinage de la transition et s'annule pour la composition critique n_c (Fig.7).

* La théorie prédit également que du côté isolant la longueur de localisation varie avec le même exposant.

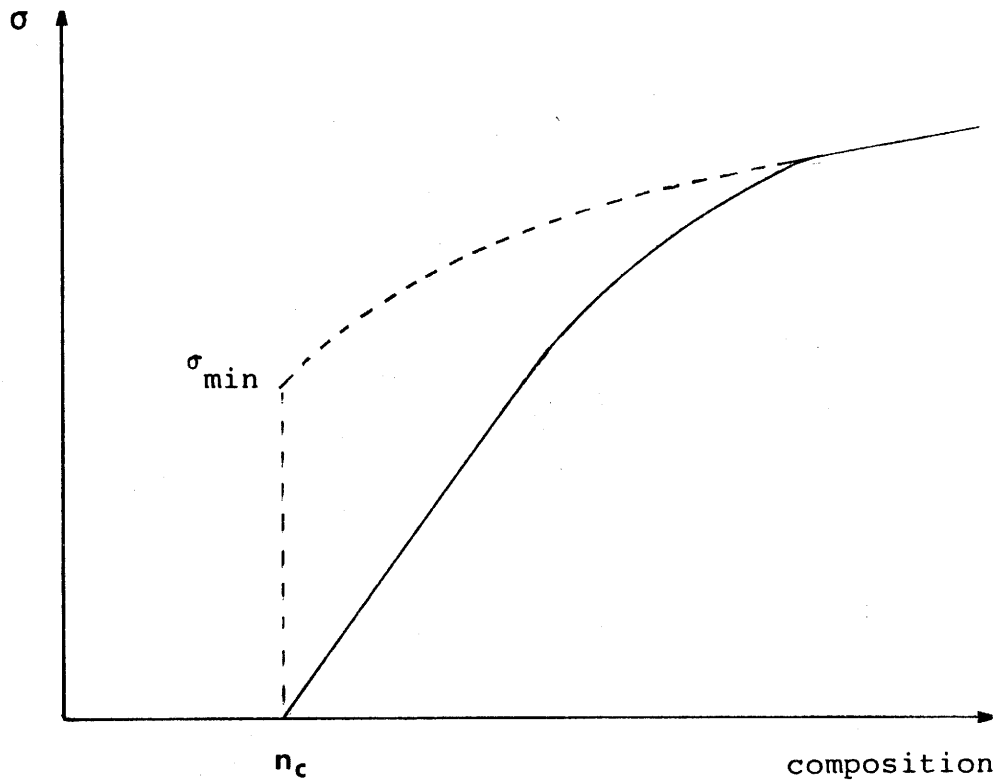


Fig. 7 - Variation de la conductivité au voisinage de la transition d'ANDERSON dans la théorie du σ_{\min} (courbe en pointillés) et dans la théorie d'échelles (courbe en trait plein).

L'origine physique du phénomène réside dans le fait que les interférences quantiques entre les diverses ondes diffusées accroissent la localisation au voisinage de la transition |32|.

I-10- Conductivité électrique dans les systèmes métalliques fortement désordonnés

L'inversion du sens de la variation thermique de la conductivité électrique a souvent servi de critère pour déterminer la composition critique correspondant à une transition métal-isolant.

Il est cependant bien connu que certains alliages fortement désordonnés présentent un coefficient de résistivité ($\delta \rho / \delta T$) négatif. Par ailleurs le développement des mesures à basse température avec l'utilisation d'hélium liquide de façon routinière a permis de constater que pour de nombreux systèmes ayant $\delta \rho / \delta T < 0$, la résistance restait néanmoins finie à 0K. Lorsqu'il était observé sur céramique, ce comportement a d'ailleurs été parfois attribué arbitrairement aux joints de grains.

Dans les systèmes comportant une faible localisation, l restant supérieur à a , la conductivité est donnée par l'équation de KAWABATA |33| :

$$\sigma = \sigma_B \left\{ 1 - \frac{C}{(k_F l)^2} \left(1 - \frac{l}{L} \right) \right\} \quad (25)$$

où L est le libre parcours moyen inélastique. La valeur de la

constante C est comprise entre 1 et 3 |29| ; σ_B est la conductivité de Boltzmann (éq. 9).

MOTT et KAVEH |29| ont modifié l'équation (25) pour introduire l'influence du désordre sur la densité d'état au niveau de Fermi lorsque $V_0 > B$ dans le modèle d'Anderson:

$$\sigma = \sigma_B g^2 \left\{ 1 - \frac{C}{(k_F l)^2 g^2} \left(1 - \frac{1}{L} \right) \right\} \quad (26)$$

le facteur g est défini par l'équation (11).

Lorsque T augmente, L diminue et l'équation (26) prédit une augmentation de conductivité si, par exemple, la valeur de l satisfait à la limite fixée par le critère de Ioffe-Regel ou si elle est due aux collisions avec les impuretés. Une interprétation physique de ce phénomène apparemment paradoxal est donnée, par exemple, par MOTT et KAVEH |29|.

Plusieurs mécanismes peuvent entraîner la diminution de L à température croissante (on peut rappeler que, bien entendu, $L \rightarrow \infty$ quant $T \rightarrow 0K$) : les collisions avec les phonons entraînent une variation en $T^{-1/2}$ |29| ou T^{-1} |34|. Les collisions avec les autres électrons conduisent à une variation de L en T^{-1} |29|.

I-11- Effets des interactions coulombiennes à grande portée

Aussi bien dans le modèle d'Anderson que dans les théories d'échelles et de renormalisation, les interactions électroniques sont totalement négligées. Depuis une dizaine d'an-

nées diverses méthodes ont été élaborées par les théoriciens dans le but de prendre en compte à la fois les effets dus au désordre et ceux dus aux interactions. Ces théories sont discutées dans la référence |29| par exemple.

Nous ne mentionnerons ici que les résultats les mieux établis et susceptibles de nous aider à interpréter les résultats présentés dans ce mémoire.

I-11-1- Effets des interactions dans le domaine non métallique

EFROS et SHKLOVSKII ont étudié un système d'électrons localisés soumis à une interaction coulombienne non écrantée et présentant un effet tunnel négligeable |35|. Le nombre de porteurs est supposé inférieur au nombre de sites. EFROS et SHKLOVSKII ont trouvé que la densité d'état d'un tel système présentait un gap au niveau de Fermi, généralement appelé "Coulomb gap". En fait la densité d'état $N(E)$ ne s'annule réellement que pour $E = E_F$ et présente une variation parabolique autour de cette valeur.

D'après DAVIES et FRANZ |36| la première mise en évidence directe d'un tel "Coulomb gap" semble être due à HOLLINGER et al. |37| qui ont étudié des bronzes de tungstène et de sodium par spectroscopie de photoélectrons. Les bronzes de tungstène substitués au tantale $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ (avec $y \sim 0,2$) présentent une transition métal-non métal pour $(x-y) \sim 0,2$, que DORDOR et al. ont attribuée à la localisation d'ANDERSON |38|. Les spectres de photoélectrons obtenus sous radiation synchrotron montrent

que dans le domaine isolant, la densité d'état au niveau de Fermi tend à s'annuler (Fig. 8). DAVIES et FRANZ ont montré par un calcul des niveaux d'énergie prenant en compte les interactions coulombiennes que ces résultats pouvaient effectivement traduire l'existence du "Coulomb gap" prévu par le modèle de EFROS et SHKLOVSKII.

Ce modèle prédit qu'à basse température la conductivité devrait varier selon une loi du type:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-A/T^{1/2}) \quad (27)$$

I-11-2- Domaine métallique

ALTSHULER et ARONOV [39] ont montré que dans un système tridimensionnel comportant un libre parcours moyen de valeur finie ($k_F l \gg 1$), la diffusion par les impuretés pouvait entraîner un affaiblissement de l'effet d'écran. Les interactions coulombiennes à longue portée entraînent alors une anomalie dans la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi de la forme:

$$N(E) = N(E_F) + A |E - E_F|^{1/2}$$

Cette anomalie, appelée parfois pseudo gap*, entraîne une variation thermique de la conductivité de la forme :

$$\sigma(T) = \sigma(0) (1 + B T^{1/2}) \quad (28)$$

* L'effet Altshuler-Aronov peut être dans une certaine mesure considéré comme un précurseur du "Coulomb gap" de EFROS et SHKLOVSKII.

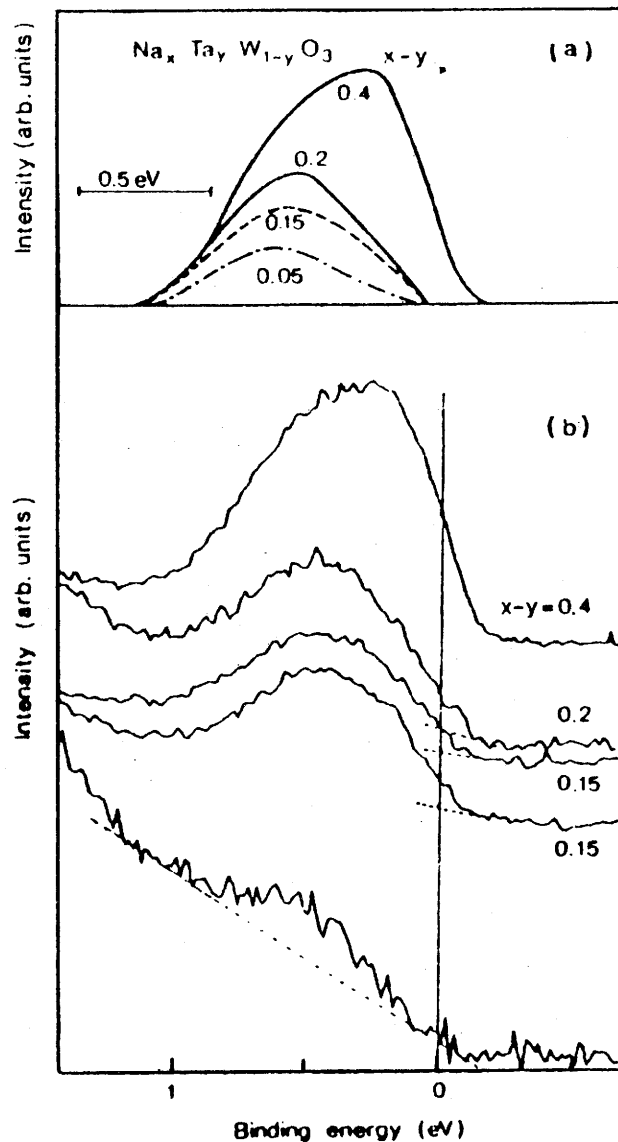


Fig. 8 - Spectres de la bande de conduction de $\text{Na}_x \text{Ta}_y \text{W}_{1-y} \text{O}_3$ mesurés à 60 eV pour différentes valeurs de $x-y$; (a) montre les spectres bruts (présentés en (b)) après soustraction du fond continu et décalage pour amener les bas de bande en coïncidence.

Nous pensons que c'est l'effet ALTSHULER-ARONOV qui explique le comportement à basse température de la phase rutile métallique $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ ($0,40 \leq x \leq 0,50$) comme nous le verrons au chapitre II , constituant ainsi le premier exemple de cet effet dans un oxyde.

I-12- Pouvoir thermoélectrique

En pratique, lorsque la conductivité est thermiquement activée, il n'est pas toujours aisé de déterminer lequel des deux, de la mobilité ou du nombre de porteurs, est le principal responsable du comportement observé. Autrement dit, le transport électronique se fait-il par hopping au niveau de Fermi ou par excitation des porteurs dans des états délocalisés situés au-delà d'une bande interdite de faible largeur? Dans de nombreux cas le comportement thermique du pouvoir thermoélectrique ou du coefficient de Seebeck α permet de lever cette ambiguïté.

Lorsque le nombre de porteurs ne varie pas avec la température, la formule dérivée pour les métaux [40] reste applicable:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2}{3e} T \left[\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (29)$$

Lorsque la conductivité est thermiquement activée avec :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT)$$

on obtient :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k}{3e} \left[kT \frac{d \ln \sigma_0(E)}{dE} - \frac{dW}{dE} \right] \quad (30)$$

L'équation (30) n'est valable que pour $kT \ll E_F$. Dans le cas contraire α est peu sensible à la température et la formule de Heikes doit être utilisée:

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{c}{1-c} \quad (31)$$

avec $c = n/N$ où n est le nombre de porteurs et N le nombre de sites disponibles.

En revanche s'il y a une bande interdite étroite et avec $N(E_F) = 0$, $|\alpha|$ diminuera avec la température :

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{\Delta E}{kT} + Cte \right) \quad (32)$$

Dans le cas où les porteurs sont localisés par le désordre (localisation d'Anderson), la variation thermique de α peut de la même manière permettre de trancher entre une conduction par hopping au niveau de Fermi et une conduction par excitation au seuil mobilité (cf. § I-7 et I-8). Dans ce dernier cas nous avons une formule identique à 32 avec : $\Delta E = E_C - E_F$. En fait quand la température augmente chacun des deux régimes peut être prépondérant à tour de rôle auquel cas α aura l'allure représentée à la figure 9.

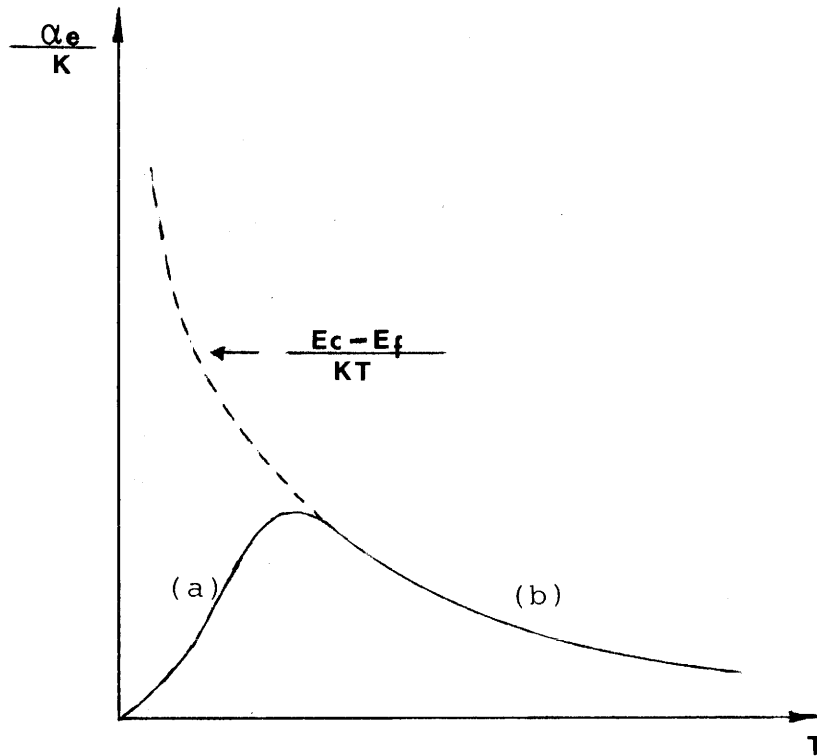


Fig. 9 - Variation thermique de α quand le régime de conduction passe d'un hopping à basse température (a) à une excitation au seuil de mobilité (b) (cf. I-7- et 8).

CHAPITRE II

TRANSITION METAL-NON METAL DANS DES OXYDES DE
TUNGSTENE DE STRUCTURES RUTILE ET APPARENTÉES

II - TRANSITION METAL-NON METAL DANS DES OXYDES DE TUNGSTENE DE STRUCTURES RUTILE ET APPARENTEES

II-1- Rappels sur la structure rutile et ses dérivées

II-1-1- Structure rutile

Dans la structure rutile, correspondant à la formule chimique MO_2 , les atomes M occupent la moitié des lacunes octaédriques du réseau anionique hexagonal compact de sorte que deux octaèdres occupés voisins ne possèdent aucune face commune (Fig. 10-a). Les chaînes d'octaèdres $[MO_6]$ à arêtes communes sont reliées par des atomes d'oxygène communs à trois octaèdres. La maille est quadratique avec un rapport c/a voisin de $1/\sqrt{3}$ et un groupe spatial $P4_2/mnm$.

II-1-2- Structure de type $AlWO_4$

La structure de $AlWO_4$ a été déterminée sur monocristal par DOUMERC et al. [41]. La maille est monoclinique et le groupe d'espace $C2/m$. Comme le rutile, $AlWO_4$ comporte des chaînes d'octaèdres $[AlO_6]$ et $[WO_6]$ à arêtes communes. Ces chaînes alternent de façon ordonnée (Fig. 10-b).

Le degré d'oxydation +5 du tungstène est stabilisé par la formation des paires W-W qui entraînent des distances W-W alternativement courtes et longues. Les atomes d'aluminium

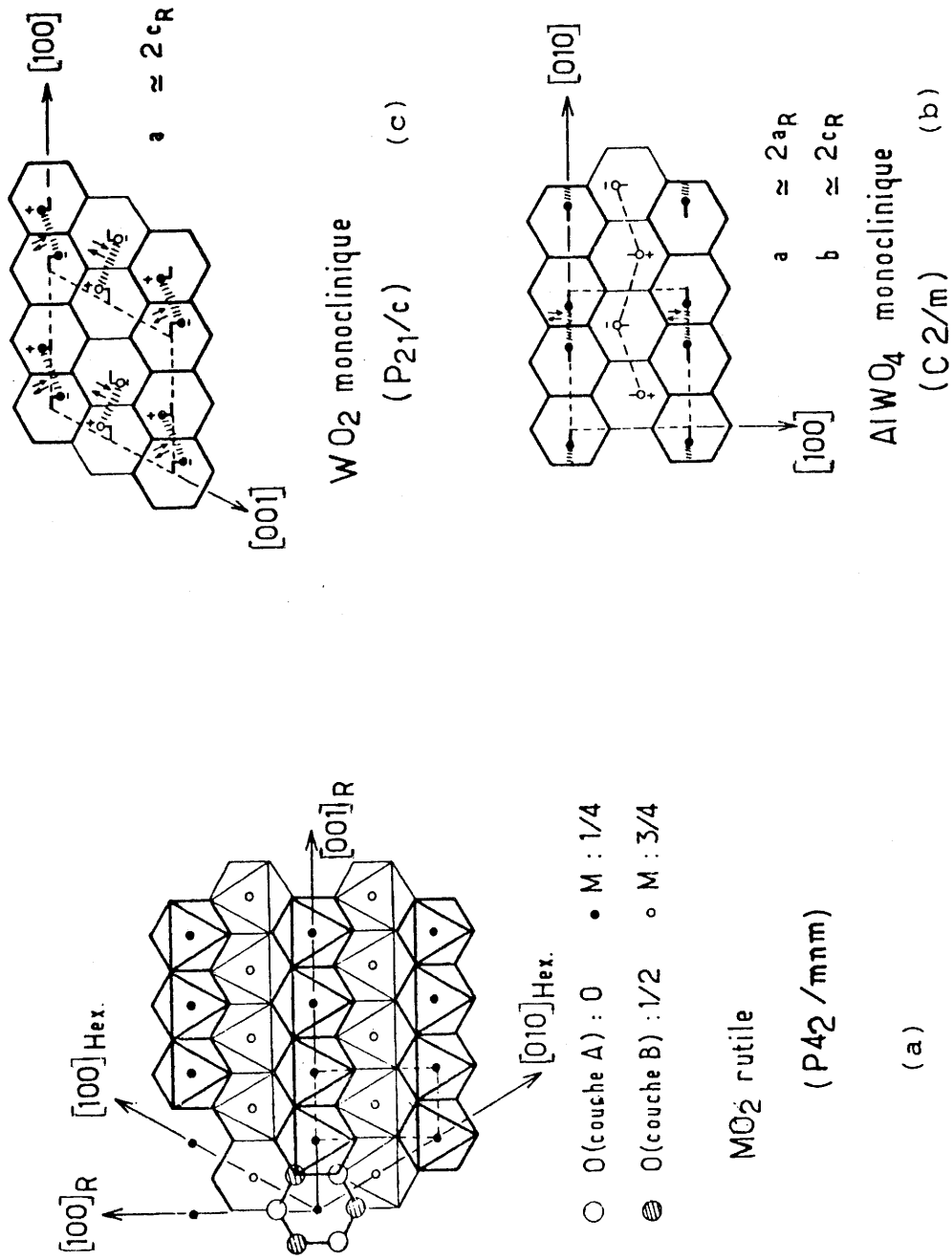


Fig. 10 - Représentation schématique des structures du rutile

(a), de AlWO₄ (b) et de WO₂ (c).

restent équidistants et par l'effet des forces électrostatiques, se déplacent légèrement pour former des chaînes en zig-zag (Fig. 10-b). Cette structure est très voisine de celle de la phase $V_{1-x}Cr_xO_2 M_2$ déterminée par MAREZIO et al. [42].

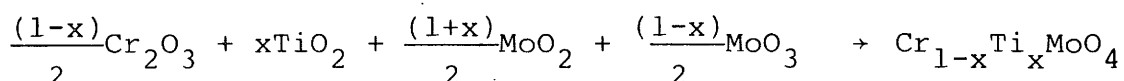
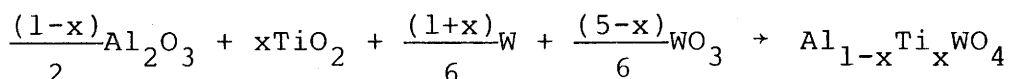
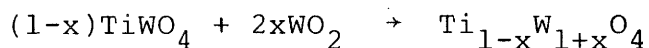
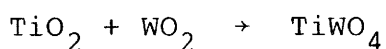
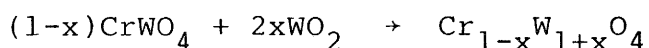
II-1-3- Structure de WO₂

La structure de WO₂, déterminée par MAGNELI [43] est analogue à celle de la variété basse température M₁ de VO₂. Chaque atome de tungstène forme avec son voisin immédiat une liaison métal-métal dans une direction voisine de l'axe c de la maille rutile idéale (Fig. 10-c).

II-2- Etude cristallographique

II-2-1- Préparation des échantillons

La synthèse des échantillons est effectuée en solution solide à haute température en utilisant la technique décrite à l'annexe B. Les processus réactionnels utilisés sont les suivants:



II-2-2- Système $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Les spectres de diffraction X permettent de délimiter les domaines d'existence de trois phases, la figure 11 donne la variation des paramètres de maille en fonction de x.

II-2-2-1- Phase monoclinique M ($0 \leq x \leq 0,25$)

Deux structures légèrement différentes ont été antérieurement proposées pour CrWO_4 ($x = 0$). Une étude sur monocristal a conduit VLASSE et al. à proposer une maille monoclinique M' de groupe d'espace C2/m [44]. D'autre part, SHIMONY et BEN-DOR lors d'une étude sur poudre ont attribué à CrWO_4 une maille orthorhombique O avec un groupe d'espace F222 [45]. En fait la maille monoclinique M que nous proposons ici n'est exactement identique à aucune des deux précédentes. En fait, elle dérive de la maille M' par le doublement du paramètre c qui est imposé par l'indexation d'une raie [121] de très faible intensité (Tableau II).

Les mailles orthorhombique O, monoclinique M' et M sont reliées à la maille rutile R par les relations suivantes:

$$\begin{pmatrix} a_o \\ b_o \\ c_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 0 \\ -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} \quad (33)$$

$$\begin{pmatrix} a_{M'} \\ b_{M'} \\ c_{M'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} \quad (34)$$

$$\begin{pmatrix} a_M \\ b_M \\ c_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} \quad (35)$$

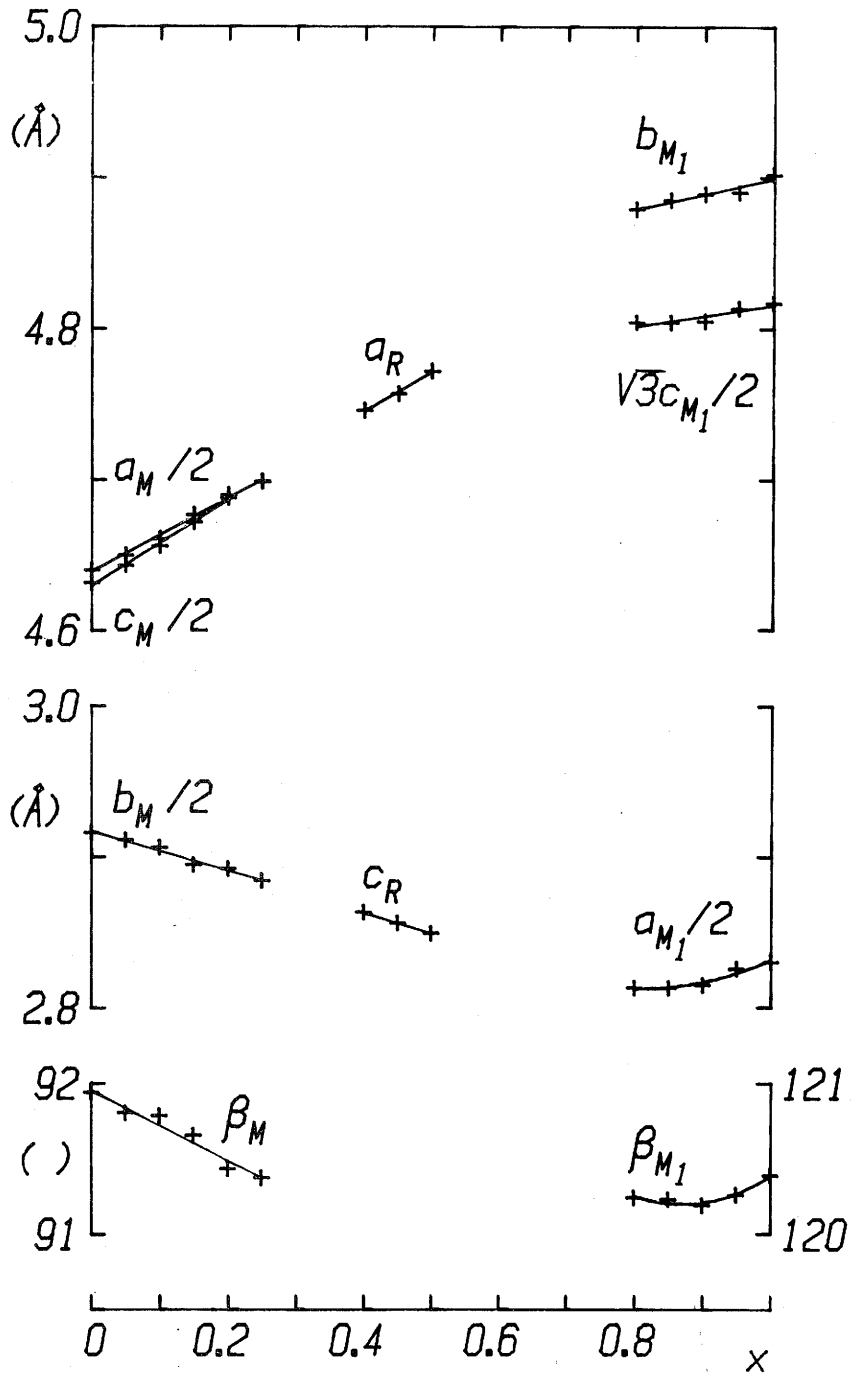
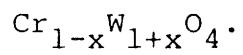


Fig. 11 - Variation des paramètres de maille des phases



Les paramètres a_M et c_M ont des valeurs très proches sans toutefois être strictement égaux, puisque certaines raies d'indice $h k l$ et $l k h$ telles que $(0 0 4)$ et $(4 0 0)$ sont clairement distinctes sur les clichés de Guinier (Tableau II). Comme le montre la figure 11, la différence entre c_M et a_M diminue lorsque x augmente et les deux paramètres deviennent égaux pour $x = 0.20$. Cette évolution suggère que la maille devient orthorhombique du type de celle proposée par SHIMONY et BEN-DOR pour $CrWO_4$. Cependant la détermination du groupe d'espace demanderait une étude plus approfondie sur monocristal.

Pour $0,25 \leq x \leq 0,40$, les spectres de Guinier révèlent un mélange des phases monoclinique M et rutile R.

II-2-2-2- Phase rutile R ($0,40 \leq x \leq 0,50$)

Pour $0,40 \leq x \leq 0,50$, nous obtenons une phase rutile quadratique. Le rapport c/a qui est égal à 0,6 pour $x = 0,40$ décroît lorsque x augmente (Fig. 11). Les relations entre les mailles R, M, M' et O sont illustrées par la figure 12.

L'isotypie de la phase R avec le rutile nous amène à lui attribuer le groupe d'espace $P4_2/mnm$. Dans le rutile, les atomes de titane occupent les sites 2(a) dans la notation des Tables internationales et les atomes d'oxygène occupent les sites 4(f). En l'absence de toute raie de surstructure, nous pensons qu'il n'y a pas d'ordre dans la répartition des atomes de chrome et de tungstène. Les données cristallographiques du tableau III ont été obtenues dans cette hypothèse.

TABLEAU II

Indexation du spectre de diffraction X du composé CrWO_4

h k l	$d_{\text{calc.}}^{\circ}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}}^{\circ}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$	h k l	$d_{\text{calc.}}^{\circ}(\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}}^{\circ}(\text{\AA})$	$I_{\text{obs.}}$
1 1 0	4,9281	4,937	w	3 3 $\bar{2}$	1,5573	1,5573	vw
0 0 2	4,6271			0 0 6	1,5424	1,5424	vw
2 0 0	4,6194	4,635	vs	6 0 0	1,5398	1,5396	vw
1 1 $\bar{2}$	3,4052	3,410	vw	2 0 $\bar{6}$	1,4787	1,4796	m
1 1 2	3,3422			6 0 $\bar{2}$	1,4766	1,4766	m
2 0 $\bar{2}$	3,3281	3,331	vs	1 1 6	1,5642	1,4635	w
2 0 2	3,2132	3,218	vs	0 4 0	1,4566	1,4565	m
0 2 0	2,9131	2,915	m	2 0 6	1,4478	1,4487	w
3 1 0	2,7223	2,727	bw	6 0 2	1,4459	1,4466	vw
1 2 1	2,6686	2,670					
0 2 2	2,4652	2,466	m	4 2 $\bar{4}$	1,1449	1,4445	vw
2 2 0	2,4641			4 2 4	1,4068	1,4073	vw
0 0 4	2,3136	2,316	m	2 4 0	1,3891		
4 0 0	2,3097	2,310	m	0 4 2	1,3893	1,3889	vw
2 2 $\bar{2}$	2,1920	2,193	s	0 2 6	1,3631	1,3635	m
2 2 2	2,1582	2,159	w	6 2 0	1,3613	1,3611	m
2 0 $\bar{4}$	2,0983	2,098	vw	5 3 0	1,3387	1,3381	w
4 0 $\bar{2}$	2,0961			2 4 $\bar{2}$	1,3344	1,3339	w
2 0 4	2,0402	2,040	m	6 2 $\bar{2}$	1,3171	1,3173	w
4 0 2	2,0382			6 0 $\bar{4}$	1,3031	1,3031	w
1 3 0	1,9005	1,9000	w	4 0 $\bar{6}$	1,3040		
0 2 4	1,8117	1,8121	m	2 2 6	1,2965	1,2976	w
4 2 0	1,8098	1,8102	m	6 2 2	1,2951	1,2949	w
3 1 $\bar{4}$	1,7906	1,7911	vw	6 0 4	11,2626	1,2611	w
1 3 $\bar{2}$	1,7625	1,7621	vw	4 0 6	1,2624		
1 3 2	1,7536	1,7538	vw	0 4 4	1,2326		
2 2 $\bar{4}$	1,7026	1,7019	vw	4 4 0	1,2320	1,2314	vw
4 2 $\bar{2}$	1,7015			2 4 $\bar{4}$	1,1965	1,1947	m
2 2 4	1,6711	1,6712	vs	4 4 $\bar{2}$	1,1961		
4 2 2	1,6700			4 2 $\bar{6}$	1,1902	1,1882	vw
4 0 $\bar{4}$	1,6640	1,6639	s	6 2 $\bar{4}$	1,1895		
3 3 0	1,6427	1,6427	vw	2 4 4	1,1854	1,1835	vw

$$a = 9,244 \text{ \AA} ; b = 5,826 \text{ \AA} ; c = 9,260 \text{ \AA} ; \beta = 92,01^{\circ}$$

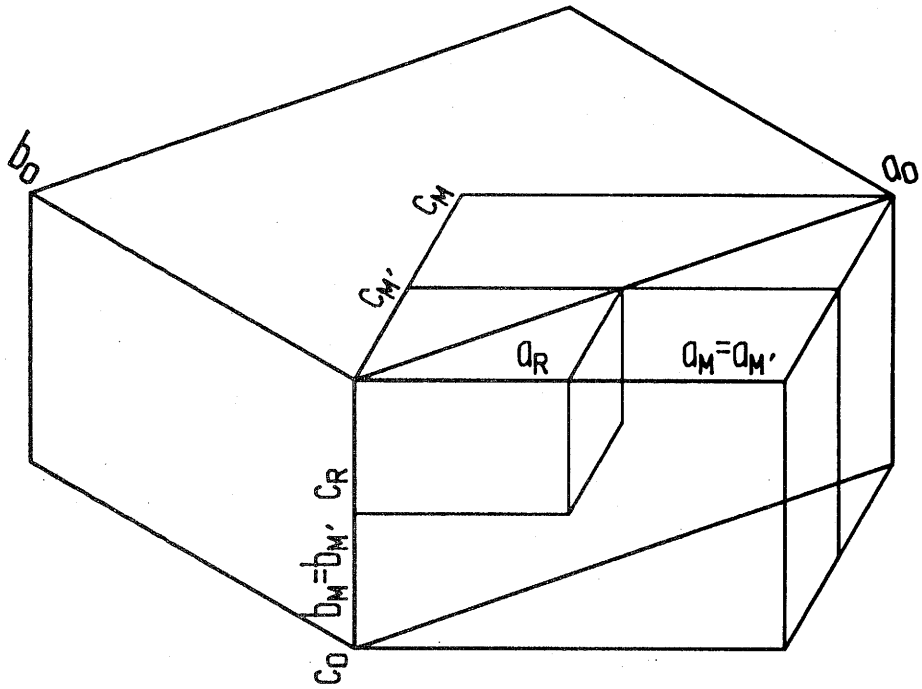


Fig. 12 - Relation entre les mailles des phases R, M, M' et O.

TABLEAU IIIIndexation du spectre X de $\text{Cr}_{0,50}\text{W}_{1,50}\text{O}_4$

- Position de l'oxygène (0,286 ; 0,286 ; 0)
- Position des cations (0 ; 0 ; 0)
- Paramètres d'agitation thermique : $B_{\text{O}} = 0,90$; $B_{\text{Cr}} = 0,50$ et $B_{\text{W}} = 0,38$)

h k l	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
1 1 0	3,377	3,3744	1000	1000
0 1 1	2,4471	2,4466	825	742
0 2 0	2,387	2,386	253	240
1 1 1	2,1775	2,1771	47	26
1 2 1	1,7087	1,7082	657	589
2 2 0	1,6872	1,6872	142	172
1 3 0	1,5091	1,5091	124	169
0 0 2	1,4249	1,4248	47	49
0 3 1	1,3891	1,3890	212	160
1 1 2	1,3125	1,3126	147	111
0 2 2	1,2230	1,2233	96	66
2 3 1	1,2004	1,2004	162	137
0 4 0	1,1930	1,1930	66	47
3 3 0	1,1247	1,1248	29	36
2 2 2	1,0884	1,0886	107	73
1 4 1	1,0720	1,0723	115	113
2 4 0	1,0669	1,0670	97	106
1 3 2	1,0358	1,0360	130	105

$a = 4,7721 \text{ Å}$; $c = 2,8496 \text{ Å}$

Cependant, la formation des paires métal-métal qui favorise la stabilisation des électrons 5d du tungstène reste toujours possible même en l'absence d'ordre à grande distance.

Nous avons donc effectué des affinements de structure pour plusieurs hypothèses sur la position des atomes de chrome et de tungstène. Les positions atomiques des sites concernés sont données dans le tableau IV. Les résultats d'affinement sont donnés au tableau V qui montre que l'occupation statistique du site 2(a) par les atomes de chrome et de tungstène est la plus probable. On note par ailleurs que les facteurs d'agitation thermique du tungstène ne présentent pas une valeur anormalement élevée qui aurait pu traduire de faibles déplacements aléatoires autour d'une position moyenne par suite de la formation de paires W-W désordonnées. En fait ces imperfections du réseau jouent seulement un rôle secondaire dans les phénomènes de diffraction, elles sont difficiles à déceler et à mesurer [46].

II-2-2-3- Phase monoclinique M_1 ($0,80 \leq x \leq 1$)

Cette phase est isotype de WO_2 . Les paramètres de maille sont corrélés à ceux de la phase rutile R par :

$$\begin{pmatrix} a_{M_1} \\ b_{M_1} \\ c_{M_1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} \quad (36)$$

TABLEAU IV

Positions atomiques dans le groupe $P4_2/mnm$

atome	site	Position atomique		
		x	y	z
O	4(f)	x	x	0
Cr-W	2(a)	0	0	0
	4(e)	0	0	z

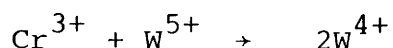
TABLEAU V

Résultats des affinements sur la position
des atomes de chrome et de tungstène
du composé $\text{Cr}_{0,50}\text{W}_{1,50}\text{O}_4$.

Hypothèse	x	z	R	Paramètre d'agitation thermique
Cr → 2(a)				O : 0,88
	0,2866	-	0,079	Cr : 0,45
W → 2(a)				W : 0,37
Cr → 2(a)				O : 0,8
	0,2802	$z_{\text{W}} = 0,02$	0,097	Cr : 0,45
W → 4(e)				W : 0,38
Cr → 4(e)				O : 0,88
	0,2826	$z_{\text{Cr}} = 0,009$	0,099	Cr : 0,47
W → 2(a)				W : 0,36
Cr → 4(e)		$z_{\text{Cr}} = 0,026$		O : 0,088
	0,2783		0,133	Cr : 1,45
W → 4(e)		$z_{\text{W}} = 0,038$		W : 0,37

II-2-2-4- Discussion

Le volume de maille réduit (défini comme le volume de maille divisé par le nombre de motifs par maille) augmente presque linéairement avec x, comme le montre la figure 13. Ce résultat peut être expliqué par la substitution du chrome par le tungstène schématisée par :



puisque le rayon ionique de W^{4+} ($r_{\text{W}^{4+}} = 0,66 \text{ \AA}$ |47|) est plus grand que ceux de Cr^{3+} ($r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$ |47|) et de W^{5+} ($r_{\text{W}^{5+}} = 0,62 \text{ \AA}$ |47|). Une augmentation de la distance métal-oxygène est également attendue de l'occupation d'une orbitale $\pi_{\text{W-O}}^*$ anti-liante par un électron d additionnel |48|.

Cependant cette augmentation de volume ne résulte pas d'une augmentation isotrope de la maille puisque la figure 11 montre même que b_{M} et c_{R} diminuent quand x augmente. Une telle diminution de paramètres correspondant à la direction selon laquelle les octaèdres $[\text{WO}_6]$ partagent une arête peut résulter des deux facteurs suivants:

- l'électron supplémentaire apporté par W^{4+} conduit généralement à une liaison métal-métal plus courte. Par exemple la distance courte $\text{W}^{4+}-\text{W}^{4+}$ dans WO_2 est de $2,48 \text{ \AA}$ |48| alors que la distance courte $\text{W}^{5+}-\text{W}^{5+}$ dans CrWO_4 est de $2,616 \text{ \AA}$ |44|. Cette diminution de la distance métal-métal en fonction de l'accroissement du nombre d'électron d peut être attribuée à la formation d'une liaison multiple : une liaison π se superpose à une liaison σ par la mise en jeu de deux autres orbitales t_{2g} |48|

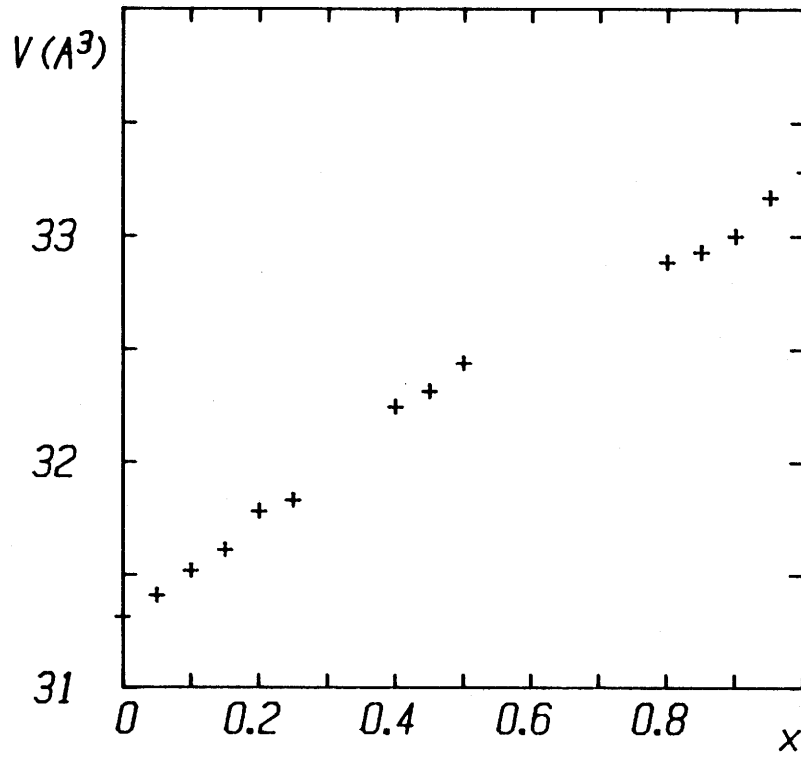
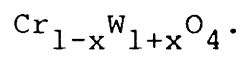


Fig. 13 - Variation du volume de maille réduit des phases



- la diminution des charges effectives des atomes de tungstène réduit la répulsion électrostatique entraînant une réduction des distances W-W longues.

II-2-3- Système $Ti_{1-x}W_{1+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Deux domaines d'homogénéité ont été mis en évidence par diffraction X. La figure 14 donne la variation des paramètres en fonction de x.

Les spectres de diffraction X montrent que $TiWO_4$ ($x=0$) a une structure quadratique non distordue. La répartition des atomes de titane et de tungstène semble donc statistique et désordonnée. Nous obtenons un domaine d'homogénéité de cette phase rutile légèrement plus étendu du côté riche en tungstène que celui annoncé par RÜDORFF et KORNELSON [49] ($x_{\max} = 0,20$ au lieu de 0.16).

Lorsque x augmente, nous observons une légère augmentation du volume de maille réduit, ainsi qu'une diminution du rapport c/a.

Un domaine biphasé sépare celui de cette phase rutile de celui d'une phase monoclinique de type WO_2 . En effet il est possible de substituer jusqu'à 0,1 atome de tungstène dans WO_2 . Lorsque x diminue, les paramètres a et b diminuent également, tandis que c augmente : les paramètres b et $\sqrt{3}/2c$ ont tendance à converger vers une valeur commune sans toutefois l'atteindre.

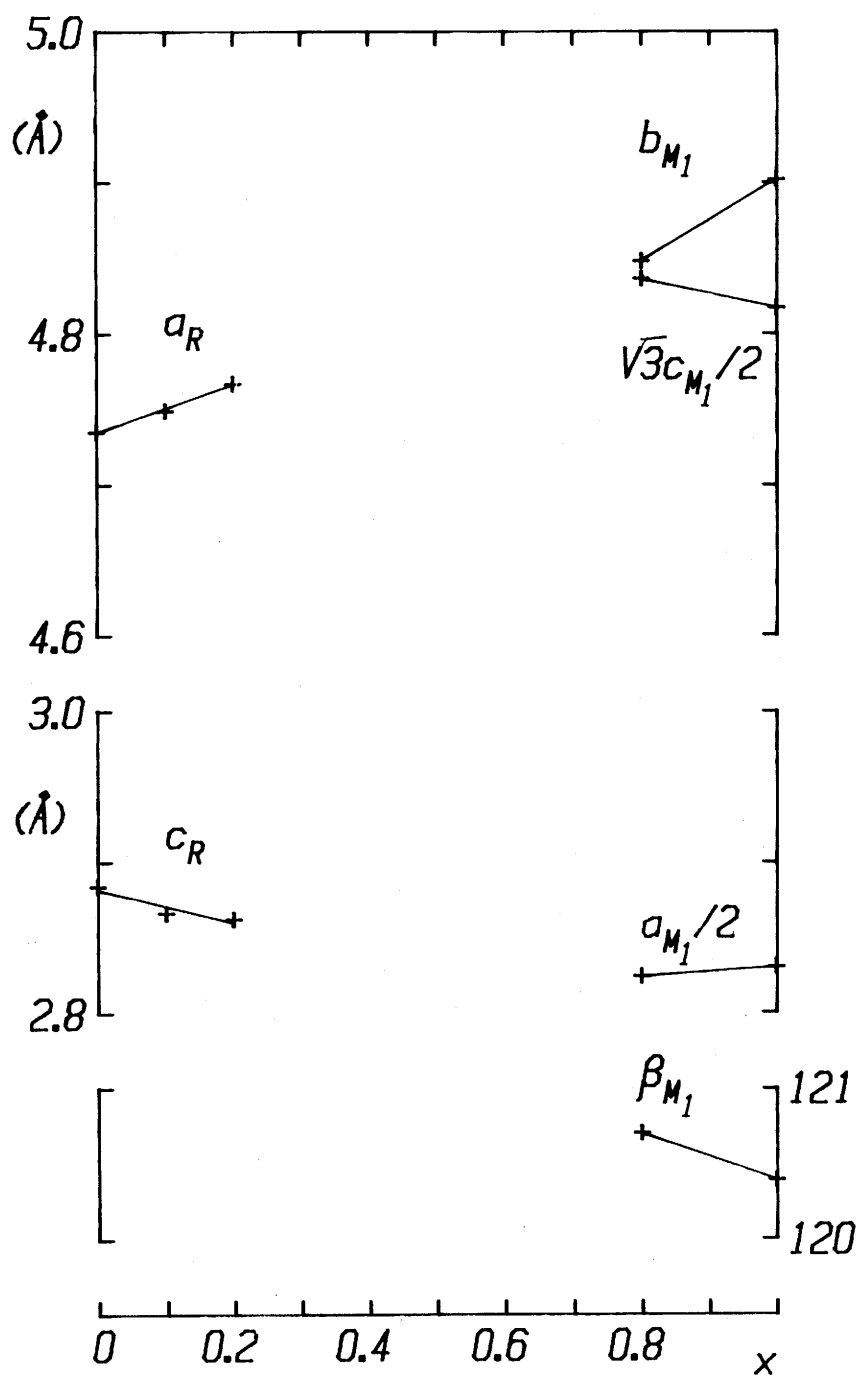
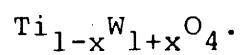


Fig. 14 - Variation des paramètres de maille des phases



Si l'on admet que le degré d'oxydation du tungstène reste fixé à 4*, la variation des paramètres (Fig. 14) ne peut être due aux phénomènes évoqués ci-dessus pour le système $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ (II-2-2-4) à l'exception, bien entendu, des effets stériques dus à la différence des rayons ioniques de Ti^{4+} ($r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,605$) et W^{4+} ($r_{\text{W}^{4+}} = 0,66$).

Comme précédemment, la diffraction X sur poudre ne nous a pas permis de trancher sur l'existence des paires métal-métal. Nous verrons plus loin que le comportement magnétique de TiWO_4 semble en faveur de la formation de telles paires.

II-2-4- Système $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

Ce système permet de faire varier le degré d'oxydation du tungstène tout en maintenant constante sa concentration. L'analyse radiocristallographique a permis de mettre en évidence deux domaines d'homogénéité, séparés par un domaine biphasé. La figure 15 donne la variation des paramètres de maille en fonction de la composition et la figure 16 donne la variation de volume de maille réduit.

- Pour $0 \leq x \leq 0,2$ nous obtenons une phase monoclinique de type AlWO_4 ,
- Pour $0,6 \leq x \leq 1$ la solution solide cristallise avec une structure de type rutile quadratique.

* En toute rigueur, deux possibilités sont à considérer: $\text{Ti}^{3+} + \text{W}^{5+}$ ou $\text{Ti}^{4+} + \text{W}^{4+}$. En l'absence de preuve directe, le caractère fortement réducteur des ions Ti^{3+} nous fait préférer la deuxième éventualité. En effet, Ti^{3+} apparaît capable de réduire, du moins partiellement, Ta^{5+} en Ta^{4+} |90|.

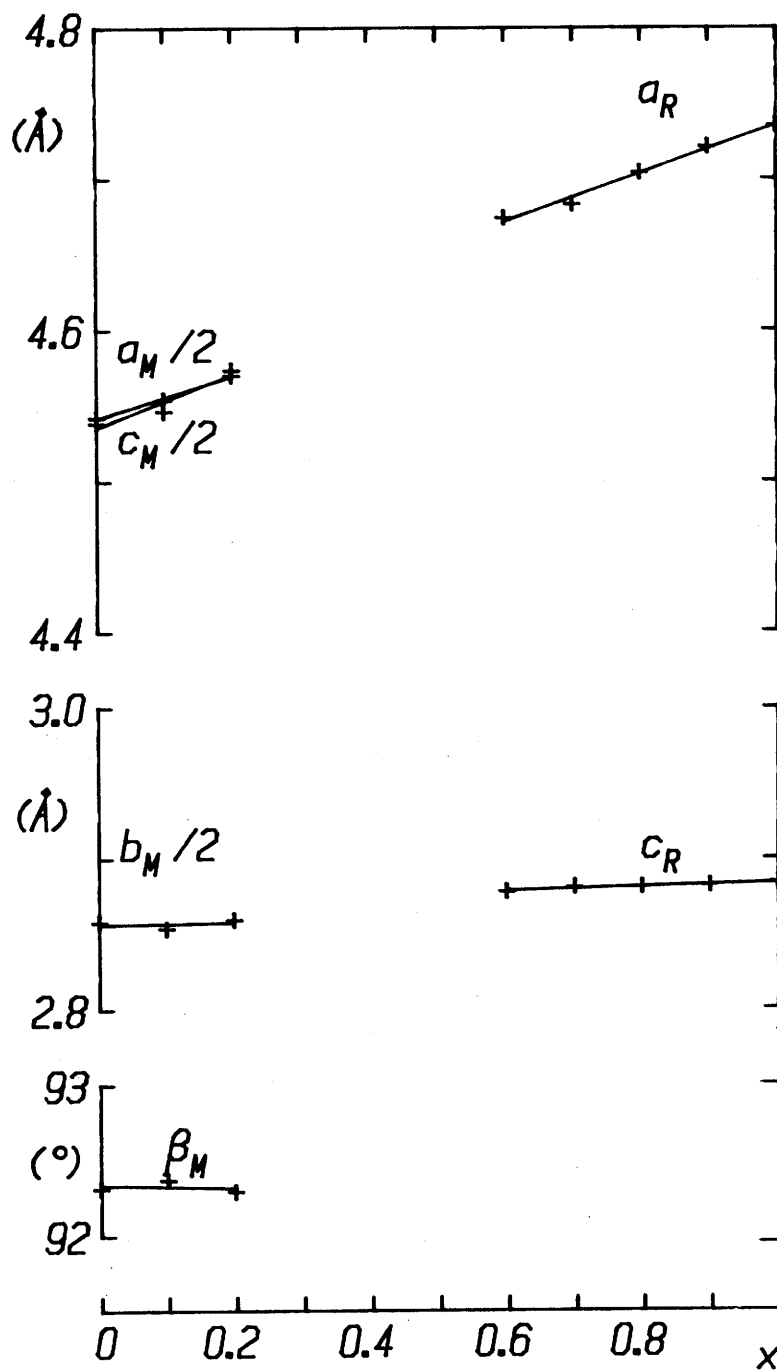
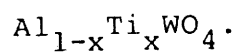


Fig. 15 - Variation des paramètres de maille des phases



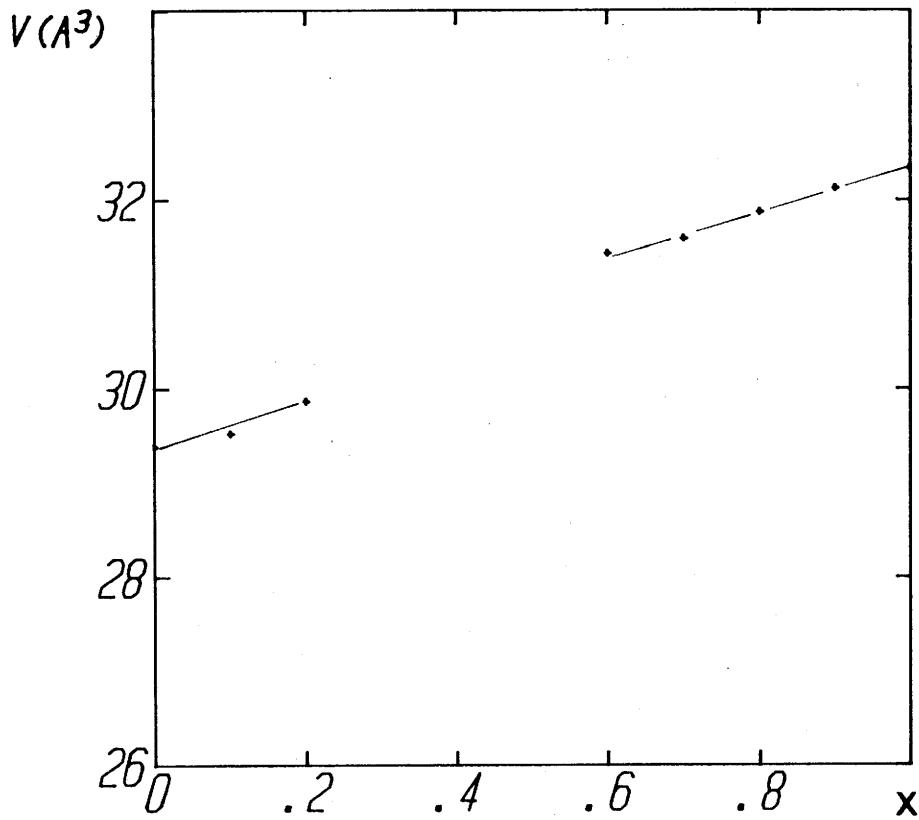


Fig. 16 - Variation du volume de maille réduit (V/z) des phases $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$.

Pour chacune des deux phases le volume augmente au fur et à mesure que l'aluminium est substitué par le titane (Fig.16). Cette augmentation du volume de la maille est surtout due à celle du paramètre a pour la maille rutile ou des paramètres correspondants pour la maille monoclinique. En revanche le paramètre c reste pratiquement constant. Comme pour les systèmes précédents nous devons considérer des effets stériques, électrostatiques et ceux résultant de l'existence éventuelle de liaisons W-W. Les premiers expliquent bien l'accroissement global de volume alors que les seconds jouent en faveur de la faible variation du paramètre c.

II-2-5- Système $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

L'analogie des structures de CrMoO_4 et de CrWO_4 nous a incités à étendre les études précédentes à un système contenant le molybdène au lieu du tungstène. Nous observons deux domaines monophasés séparés par un domaine biphasé beaucoup plus étroit que dans les systèmes relatifs au tungstène. La figure 17 donne la variation des paramètres cristallins en fonction de la composition.

Pour $0 \leq x \leq 0,2$ nous obtenons une phase monoclinique du type AlWO_4 . Cependant les spectres de diffraction X ne permettent pas de différencier les paramètres a et c sans qu'il soit toutefois possible d'affirmer qu'ils sont strictement égaux, auquel cas la symétrie deviendrait orthorhombique et une maille du type de celle proposée par SHIMONY et BEN DOR pour CrWO_4 serait alors plus appropriée. La figure 18 montre que l'augmentation du volume de maille avec x est surtout due à la diminution de

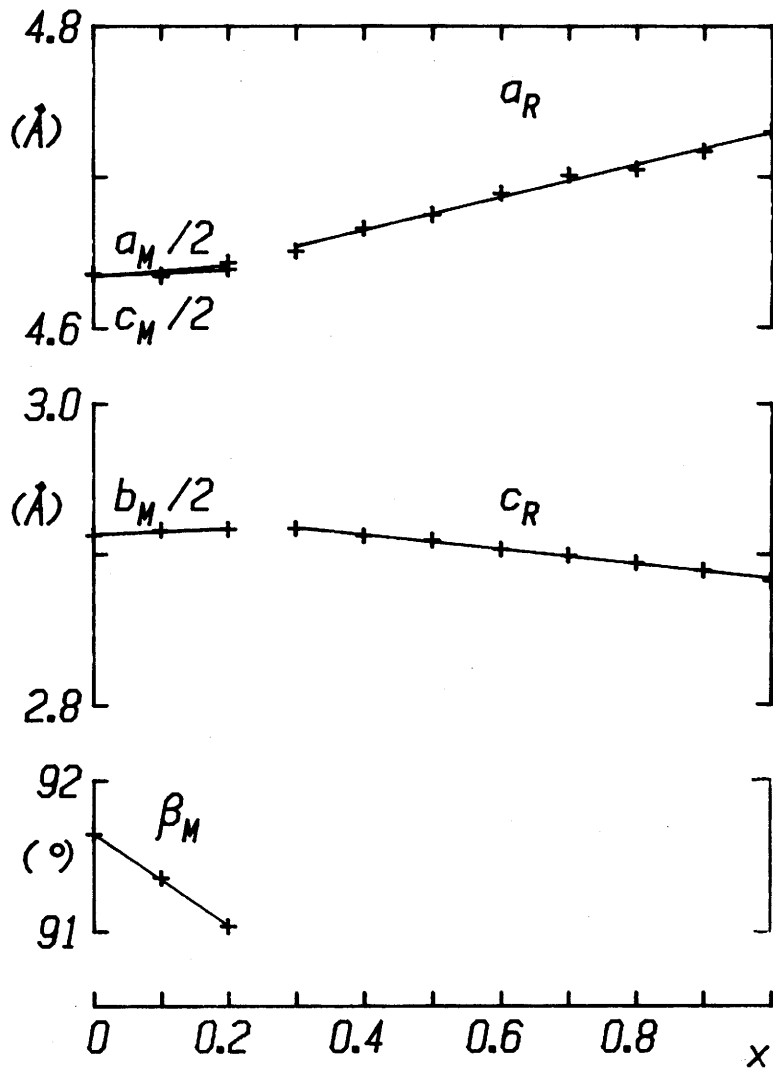
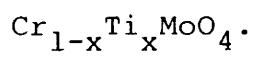


Fig. 17 - Variation des paramètres de maille des phases



l'angle β (ou du paramètre b_o de la maille orthorhombique, comme le montrent les relations (33) (34) (35)) sans que toutefois la valeur de 90° soit atteinte.

Nous observons donc un petit domaine biphasé entre cette phase monoclinique et une phase rutile quadratique dont le domaine d'existence s'étend de $x=0,30$ à $x=1$. Ici encore nous observons une légère augmentation du volume de maille (Fig.18) en accord avec les effets stériques normalement attendus lorsque le molybdène IV ($r_{Mo^{4+}}=0,64 \text{ \AA}$ |47|) substitue un couple ($Cr^{3+} + Mo^{5+}$) ($r_{Cr^{3+}}=0,615$ et $r_{Mo^{5+}}=0,61 \text{ \AA}$ |47|) et le même type d'anisotropie de dilatation est observé : l'axe c diminue légèrement. Nous invoquerons donc les mêmes raisons que précédemment : l'ajout d'un deuxième électron d au molybdène (V) est susceptible de renforcer les liaisons homopolaires Mo-Mo et la diminution de charge fait décroître les répulsions électrostatiques. Une telle évolution structurale n'exclut pas la formation de paire Mo-Mo dont l'existence semble avoir été démontrée par VALIGI et al. dans l'ensemble des solutions solides de composition $Mo_xTi_{1-x}O_2$. Sur la base d'une étude des propriétés magnétiques et en particulier de RPE |50|, ces auteurs proposent que les paires subsistent avec une distribution désordonnée dans le réseau rutile de TiO_2 , même pour de faibles concentrations en molybdène.

II-3- Propriétés magnétiques et électriques

II-3-1- Système $Cr_{1-x}W_xO_4$

II-3-1-1- Susceptibilité magnétique

Les propriétés magnétiques de $CrWO_4$ ont été étudiées par DOUMERC et al. qui ont attribué le maximum de susceptibilité

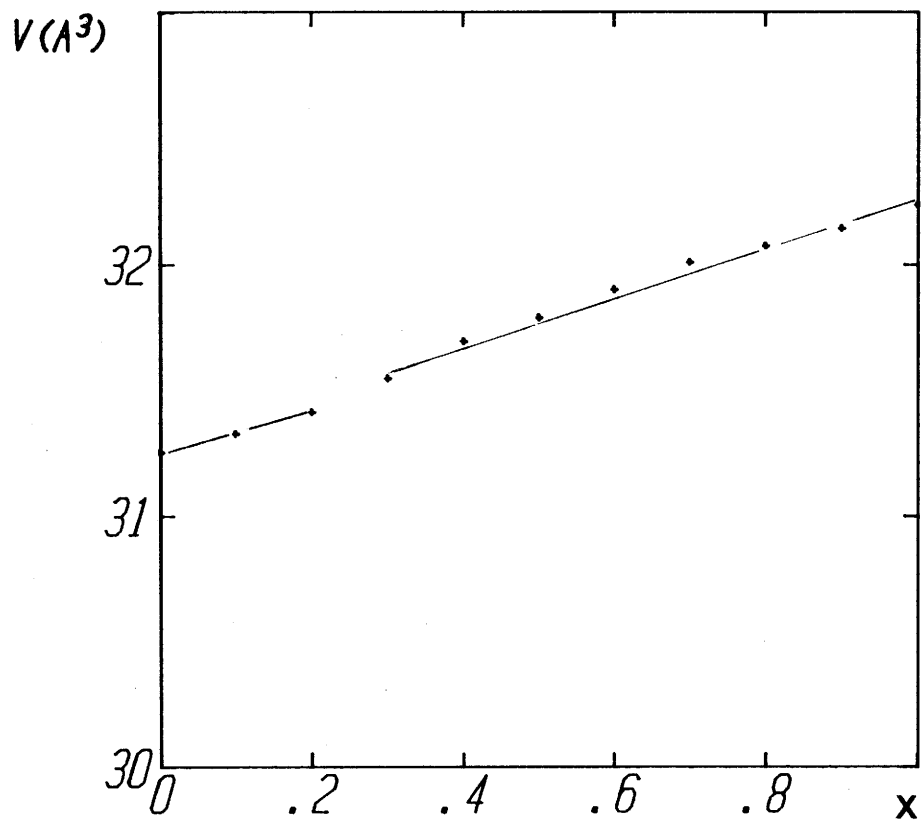


Fig. 18 - Variation du volume de maille réduit des phases
 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}\text{MoO}_4$.

situé à 100 K (Fig. 19) à des interactions magnétiques de type monodimensionnel. Cette interprétation s'appuie sur l'examen de la structure de CrWO_4 qui comporte des chaînes linéaires d'ions Cr^{3+} isolées les unes des autres par des paires $\text{W}^{\text{V}}-\text{W}^{\text{V}}$ diamagnétiques. Cependant les interactions entre chaînes donnent naissance à un ordre antiferromagnétique tridimensionnel avec une température de Néel de 45 K.

ELLIS a montré que lorsque x augmente dans $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ la température du maximum de susceptibilité diminue rapidement et la forme de la courbe elle-même change, le maximum devenant beaucoup plus aigü (Fig. 19) |51|. Ces résultats traduisent une évolution d'un comportement fortement monodimensionnel vers un comportement tridimensionnel. On peut supposer que l'affaiblissement des interactions $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ résulte d'une augmentation de l'angle des zig-zag qu'ils forment le long de l'axe c_R de la maille rutile. Cette hypothèse est compatible avec le "tassement" de la structure observé dans cette direction et la dilatation du paramètre a lorsque x augmente.

Le renforcement du caractère tridimensionnel permet de considérer que la température de Néel est proche de celle du minimum des courbes de la figure 19. Cette température diminue avec l'accroissement de x , ce qui est naturellement attendu de la dilution du chrome par le tungstène (Tableau VI).

Nous avons complété cette étude limitée au domaine non métallique par une détermination de la susceptibilité de la composition métallique $\text{Cr}_{0,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_4$ (Fig. 20). L'évolution demeure qualitativement la même que précédemment. La température de Néel continuant de décroître ($T_N = 10$ K).

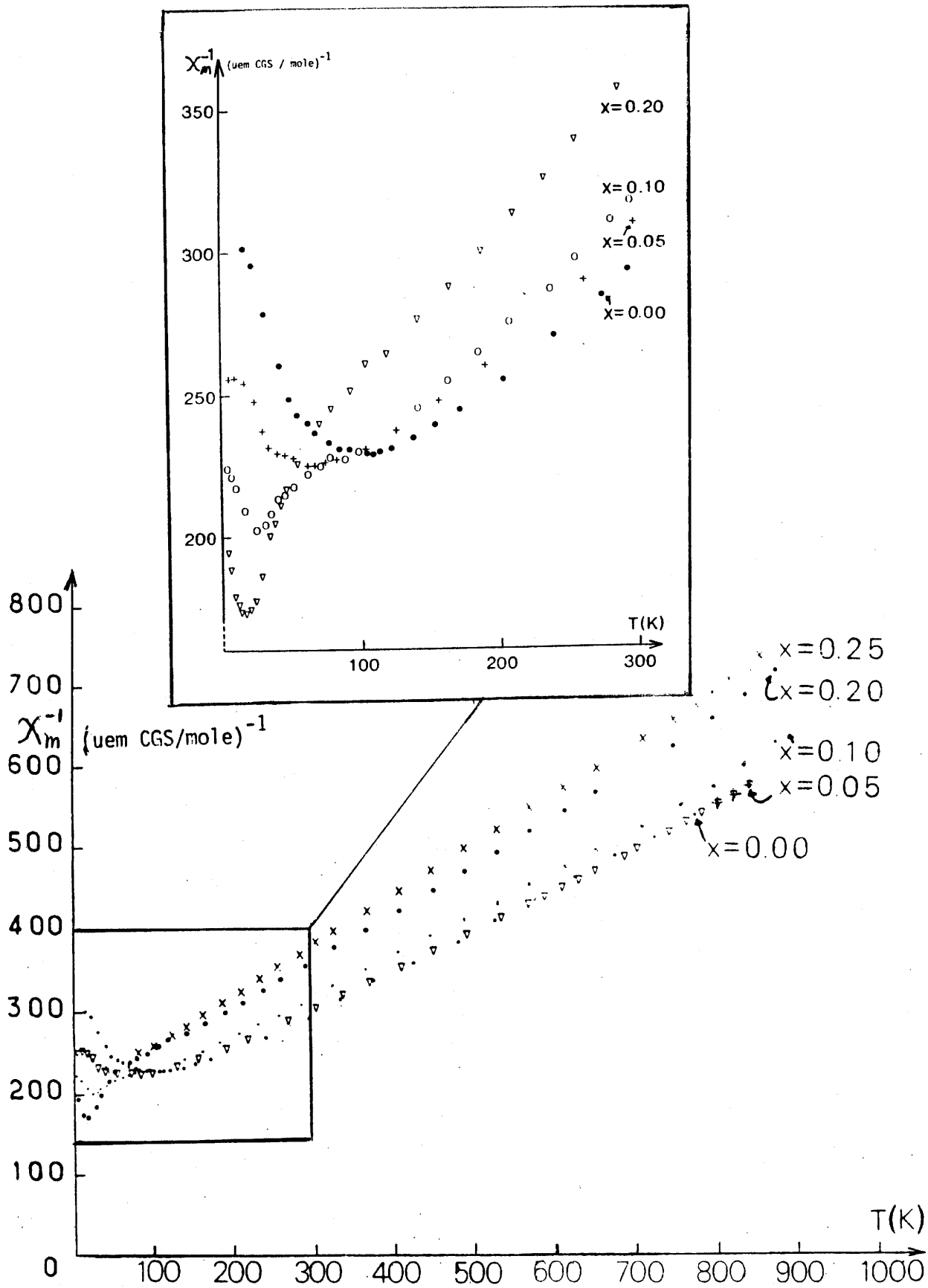


Fig. 19 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$.

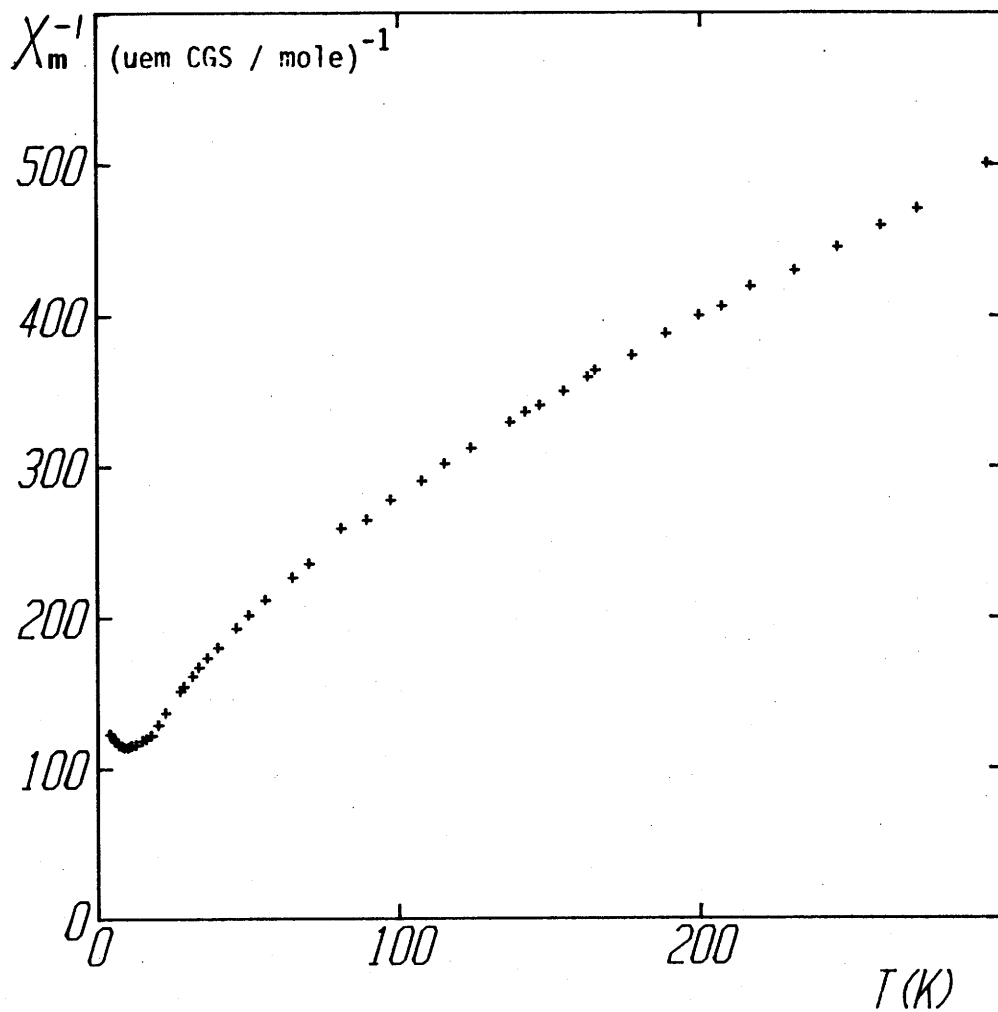


Fig. 20 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Cr}_{0,50}\text{W}_{1,50}\text{O}_4$.

TABLEAU VIPropriétés magnétiques des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$

x	C	$\mu_{\text{eff.}}$	$T_{\text{N}}(\text{K})$	$-\theta_{\text{p}}(\text{K})$
0,00	2,0	4,0	45	290
0,05	1,9	4,0	n.d.	300
0,10	1,8	4,0	25	\sim 300
0,20	1,6	4,0	17	\sim 300
0,25	1,5	4,0	n.d.	\sim 300
0,50	1,0	4,0	10	200

II-3-1-2- Conductivité électrique et pouvoir thermoélectrique

La figure 21 donne la variation du logarithme de la résistivité électrique en fonction de la température entre 4 et 300 K pour l'ensemble des échantillons monophasés étudiés.

Pour $x \leq 0,25$ la divergence de la résistivité à basse température caractérise un comportement semiconducteur. En revanche pour $x \geq 0,40$ la résistivité tend vers une valeur finie par extrapolation à 0K et nous en déduisons que les échantillons correspondants sont métalliques. WO_2 présente un coefficient $\frac{d\rho}{dT} > 0$ comme un métal "classique" alors que pour la phase rutilé ($x=0,40$ et $x=0,50$) nous avons $\frac{d\rho}{dT} < 0$.

Le comportement métallique des échantillons présentant un taux de substitution élevé ($x > 0.40$) est confirmé par la faible valeur absolue du pouvoir thermoélectrique qui est positif pour tous les échantillons métalliques à l'exception de WO_2 ($x=1$) (Fig. 22). Au contraire pour $x < 0,15$ α est négatif et décroît quand la température augmente (c'est-à-dire que $|\alpha|$ augmente). Un tel comportement est généralement observé lorsque le nombre de porteurs est indépendant de la température. Enfin pour $x = 0,20$ et $x = 0,25$ le signe de α change à 60 et 100 K respectivement.

On admet souvent que le pouvoir thermoélectrique est moins sensible que la conductivité électrique aux effets de joints de grain qui sont observés dans la plupart des matériaux polycristallins. Nous avons reproduit à la figure 21 les valeurs de la résistivité d'un monocristal de WO_2 publiées par ROGERS et al.

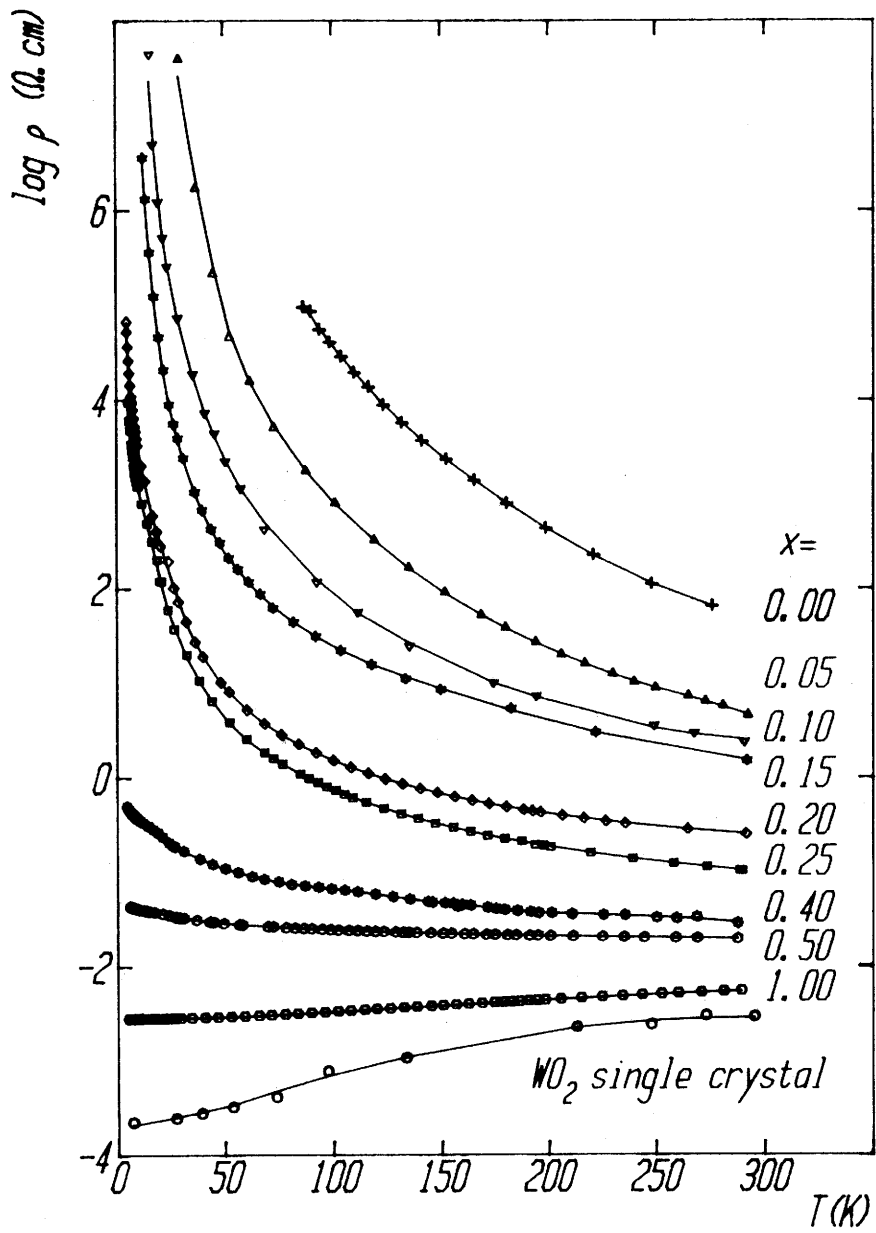


Fig. 21 - Variation thermique de logarithme de la résistivité des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$.

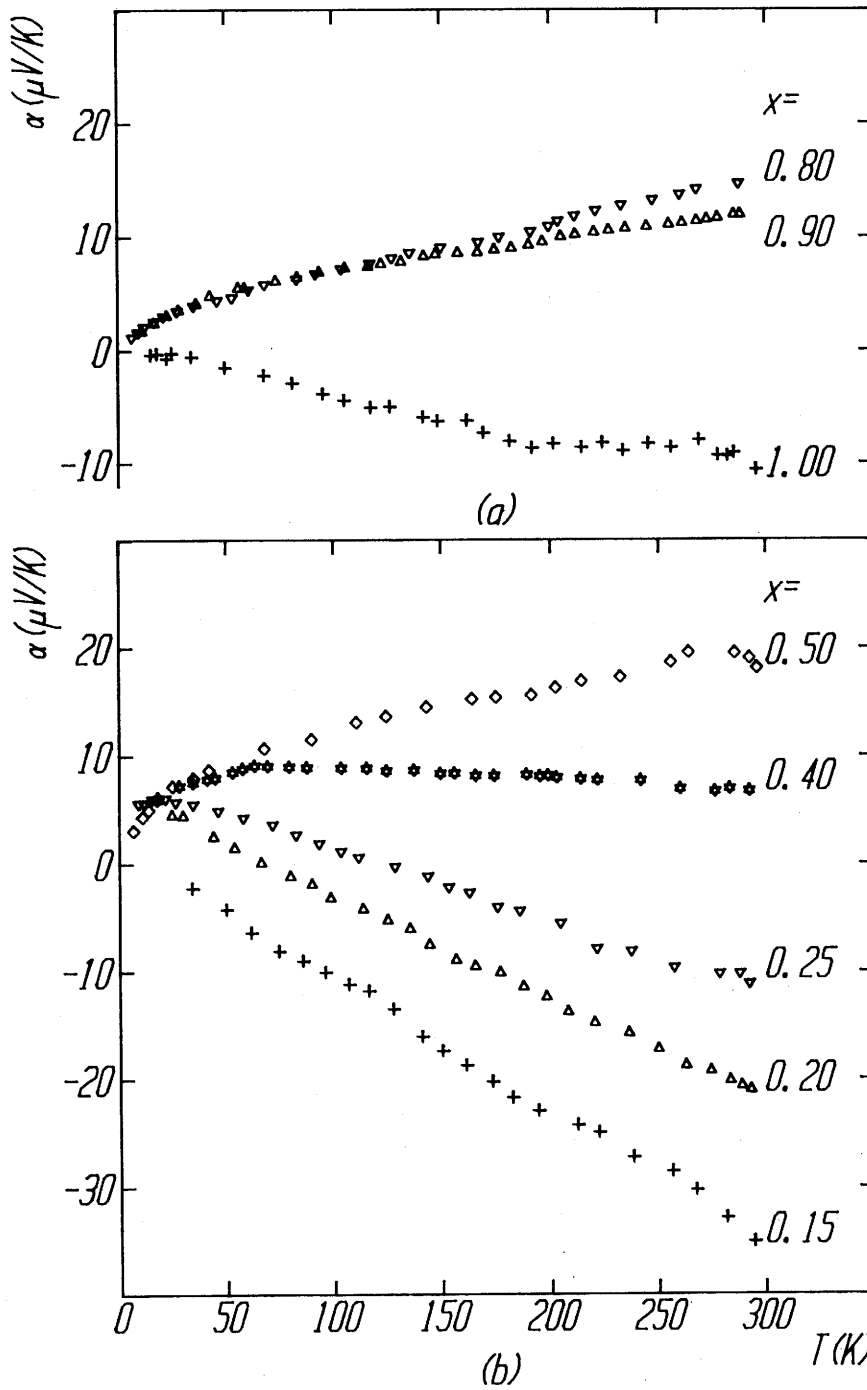


Fig. 22 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$.

afin de comparer avec notre échantillon polycristallin. On observe une différence d'environ un ordre de grandeur entre la résistivité du monocristal et celle de l'échantillon polycristallin. Une telle différence n'est pas surprenante et a été souvent observée pour des oxydes métalliques tels que les bronzes de tungstène [17]. Malgré cet écart, tout à fait compréhensible, entre les deux types d'échantillons nous considérerons que la différence très importante de résistivité— de plusieurs ordres de grandeur—, entre échantillons pauvres et riches en chrome, est tout à fait significative de même que l'évolution monotone avec x des courbes de la figure 21 et la grande différence qualitative de comportement, telle que la divergence de résistivité pour $T \rightarrow 0K$.

II-3-1-3- Discussion

Les transitions métal-isolant dans les oxydes de structures dérivées de celle du rutile ont donné lieu à de nombreux travaux théoriques et expérimentaux au cours des vingt dernières années. VO_2 peut être considéré comme un composé "modèle" de même que les très nombreuses solutions solides qui en dérivent. La plupart des problèmes soulevés par ces transitions, qui sont intimement liées aux distorsions structurales de la maille rutile, sont aujourd'hui résolus [53].

Pour la discussion des résultats que nous avons présentés ci-dessus, nous nous appuyerons sur les diagrammes énergétiques proposés par ROGERS et al. [48]. Ces schémas de bandes étendent le modèle de GOODENOUGH [54] au cas où l'élément de transition comporte plus d'un électron d , rendant ainsi possible la

formation de liaisons métal-métal multiples. Les diagrammes de ROGERS sont en partie reproduits à la figure 23.

Nous discuterons, en premier lieu, les résultats concernant les compositions limites $x=0$ (CrWO_4) et $x=1$ (WO_2) qui correspondent à un nombre entier d'électrons d par atome de tungstène, soit 1 et 2 respectivement. Nous considérerons ensuite les diverses phases décrites ci-dessus pour x variant de 1 à 0.

a) CrWO_4

Avec $n = 1$ (c'est-à-dire un électron d par atome de tungstène), la situation de CrWO_4 présente une certaine analogie avec celle de VO_2 (Fig. 3-b). La formation de chaînes homogènes d'octaèdres $[\text{CrO}_6]$ et $[\text{WO}_6]$ d'ailleurs ordonnées, conduit à la formation de paires W-W dont la stabilité semble importante du moins par rapport à VO_2 puisque aucune transition isolant-métal n'a pu être observée par élévation de température du moins jusqu'à environ 1000 K alors que la température de transition de VO_2 est de 341 K. L'appariement des électrons d au sein d'une liaison W-W est clairement mise en évidence par le diamagnétisme de AlWO_4 [41]. Le comportement électrique n'est, cependant, pas exactement celui qu'on pouvait prévoir aussi bien pour AlWO_4 que pour CrWO_4 . On pouvait, en effet, s'attendre à la création de porteurs par excitation des électrons de la bande $\sigma_{\text{M-M}}(t//)$ vers la bande de conduction $\pi_{\text{W-O}}^*$ ce qui aurait dû conduire à une loi d'Arrhénius pour la variation de σ en fonction de T et à une loi hyperbolique (éq. (32)) pour celle de α . En réalité nous observons un comportement non linéaire pour $\log \sigma$ en fonction de $1/T$ ainsi qu'un pouvoir thermoélectrique dont la valeur absolue

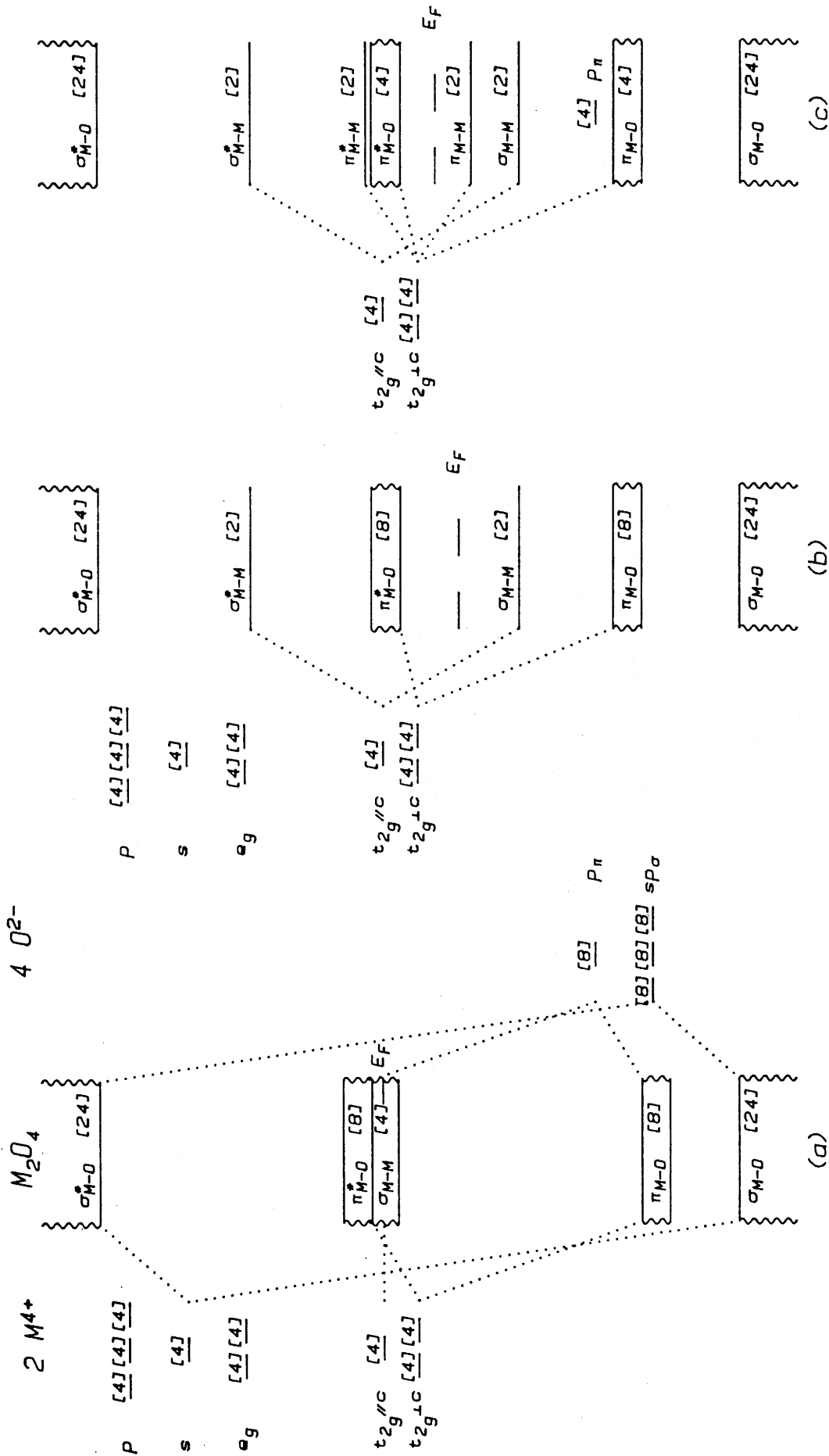


Fig. 23 - Diagrammes énergétiques proposés pour les oxydes M_2O_4 de structure rutile ou dérivée comportant 1 électron d par cation sans formation (a) et avec formation de paires M-M (b). Diagramme pour 2 électrons d et formation de liaisons π (c).

augmente avec la température. ELLIS a attribué ce comportement à un léger écart à la stoechiométrie résultant d'un léger déficit en oxygène [51]. Il est habituel que de telles lacunes anioniques donnent naissance à des porteurs occupant le bas de la bande de conduction. Ces électrons sont localisés par le champ désordonné des lacunes distribuées aléatoirement (localisation d'Anderson) et, du moins dans le domaine de température étudié, ne peuvent se déplacer que par sauts thermiquement activés (hopping). Ce modèle explique la valeur négative de α ainsi que sa variation thermique. Une autre explication consisterait à admettre qu'une faible proportion des paires W-W est rompue par l'existence de défauts structuraux.

b) WO₂

Comme l'on fait remarquer ROGERS et al. la situation pour $n=2$ apparaît sensiblement plus complexe que dans le cas précédent ($n=1$). La raison est que nous devons maintenant considérer une compétition entre la formation de liaisons W-W multiples et la possibilité de délocalisation de l'électron d supplémentaire dans la bande π_{W-O}^* . Les deux situations limites sont illustrées aux figures 23-c et 23-b respectivement.

Comme nous l'avons noté ci-dessus, la diminution des distances W-W, observée expérimentalement lorsque n passe de 1 à 2, est en faveur de la localisation de l'électron d supplémentaire au sein d'une liaison W-W plus forte. Autrement dit cette liaison aurait alors un caractère multiple par suite de la formation d'une liaison π se superposant à la liaison σ déjà décrite. Au contraire le comportement de type métallique de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique est en faveur de la deuxième éventualité (délocalisation dans la bande π_{W-O}^*).

Il est évidemment raisonnable d'admettre que la situation réelle est intermédiaire entre les deux cas extrêmes. ROGERS et al. ont proposé que les orbitales moléculaires impliquées dans la liaison multiple contenaient en fait une forte contribution des orbitales atomiques des anions ce qu'ils décrivent par un "mélange" des schémas des figures 23-b et 23-c *

Nous pensons qu'il est également possible d'illustrer cette situation par un recouvrement plus ou moins important des bandes π_{W-W} liante et π_{W-O}^* antiliante à partir du schéma de la figure 3-c, conduisant ainsi à décrire WO_2 comme un semi-métal. Une telle hypothèse à l'avantage de rendre compte d'une manière très simple de l'évolution de la variation thermique du pouvoir thermoélectrique lorsque le taux de substitution x tend vers 1.

* La nature de la liaison multiple est décrite de façon plus détaillée par ROGERS et al. sur la base d'un calcul d'orbitales moléculaires effectué pour le cluster $(Re_6O_{12})^{12-}$ |48|. La formation d'une liaison π_{W-W} concurrentielle de la liaison π_{W-O} peut paraître, à première vue, quelque peu surprenante. Nous pensons cependant que la formation d'une telle liaison π_{W-W} est plus facile à concevoir pour les éléments 5d que pour les éléments 4d et, a fortiori, pour les éléments 3d et ceci pour deux raisons: la première est la plus grande extension des orbitales 5d par rapport aux orbitales 4d ou 3d qui rend plus important le recouvrement direct des orbitales d_{xz} et d_{yz} à travers l'arête commune à deux octaèdres. La deuxième raison est que les orbitales 5d ont une énergie plus élevée que les orbitales 4d ou 3d par rapport aux orbitales 2p de l'oxygène ce qui affaiblit la liaison π_{W-O} .

Pour $x = 1$ (WO_2) le nombre d'électrons occupant les niveaux situés au bas de la bande de conduction π_{W-O}^* est égal au nombre de trous occupant les niveaux situés au sommet de la bande π_{W-W} . La valeur négative de α résulte alors d'une mobilité plus grande des électrons que des trous comme le prédit la formule habituelle :

$$\alpha = \frac{\sum_i \alpha_i \sigma_i}{\tau \sigma_i} \quad (37)$$

avec $\sigma_i = ne\mu_i$ où l'indice i repère les quantités relatives au porteur de type i .

Lorsque le tungstène est partiellement substitué par le chrome, il est raisonnable d'admettre, du moins pour les faibles taux de substitution, qu'un modèle de bande rigide est applicable, pourvu que l'on tienne compte de la formation de queues de bande due à la répartition statistique des atomes de chrome [27]. La situation est illustrée par le schéma de la figure 24. Le pouvoir thermoélectrique est donné par la formule générale pour des électrons délocalisés (éq. (29)) :

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right]_{E=E_F}$$

Lorsque x décroît, le nombre d'électrons d décroît également et le niveau de Fermi se déplace vers les plus basses énergies. Une telle évolution doit entraîner un changement du signe de $\frac{dN(E)}{dE}$ et — en admettant que $\sigma(E)$ varie comme $N(E)$, du moins qualitativement — un changement du signe de α . C'est bien ce que nous observons dans l'intervalle $1 \gg x \gg 0,9$.

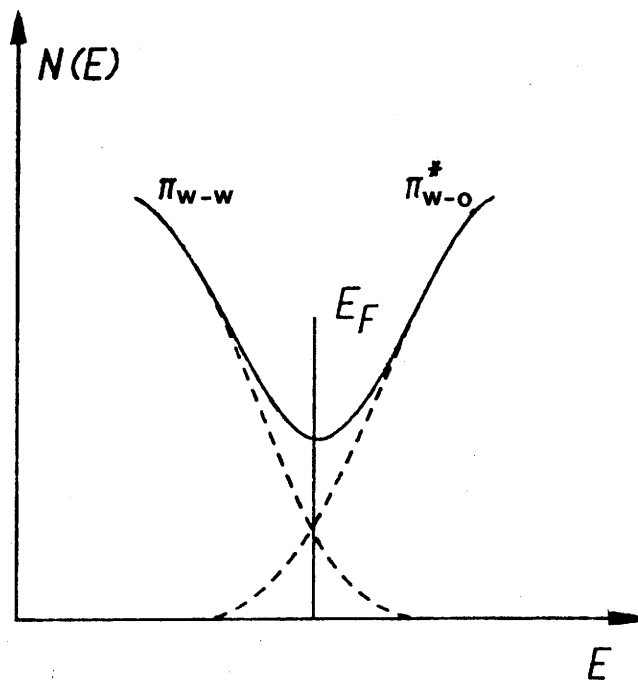


Fig. 24 - Densité d'états proposée pour $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ au voisinage de $x = 1$.

c) La phase rutile $0,50 \geq x \geq 0,40$

Pour $0,50 \geq x \geq 0,40$ nous observons une phase de structure rutile non distordue, au comportement métallique. De même que pour CrWO_4 l'état trivalent du chrome est confirmé par le comportement magnétique (Fig. 20, Tableau VI). Par conséquent le nombre d'électrons d par atome de tungstène est donné par $(1+3x)/2(1+x)$ et varie de 1,67 à 1,57 quand x varie de 0,50 à 0,40. Si nous considérons un diagramme énergétique du type de celui proposé par GOODENOUGH pour une structure rutile non distordue (Fig.23-a) la bande $\sigma_{\text{W-W}}(t//)$ est plus qu'à moitié remplie et une valeur positive de α est attendue et effectivement observée.

Plusieurs auteurs ont proposé sur la base de données magnétiques que des paires pouvaient exister, sans entraîner de distorsion, dans des oxydes de structure rutile tels que TiWO_4 [49] et $\text{Mo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ [50]. Une telle possibilité doit également être considérée dans nos composés. Malheureusement la présence des ions Cr^{3+} , entraînant une contribution de type Curie-Weiss, risque de masquer en grande partie une éventuelle contribution des paires W-W aussi bien, d'ailleurs, que la contribution de type Pauli due aux électrons d délocalisés responsables de la conductivité de type métallique. D'un autre côté les spectres de diffraction X ne présentent aucun élargissement particulier des raies ni ne conduisent à des valeurs exagérément élevées des paramètres d'agitation thermique des atomes de tungstène (Tableau V). Nous pouvons remarquer toutefois que si des paires W-W se forment le schéma de bande appropriée est celui de la

figure 23-c plutôt que celui de la figure 23-b. En effet dans le deuxième cas moins d'un quart de la bande de conduction π_{W-O}^* serait occupée et α devrait être négatif tandis que dans le premier cas (Fig. 23-c) plus de la moitié de bande π_{W-W} est occupé expliquant ainsi le signe positif du pouvoir thermoélectrique aussi bien que dans le cas du schéma de la figure 23-a.

La faible valeur absolue de α ainsi que sa variation thermique sont caractéristiques d'un comportement métallique ou, plus précisément, d'une densité d'état finie au niveau de Fermi comme le laissait prévoir la structure non distordue et le degré d'oxydation moyen du tungstène. Ce comportement métallique est confirmé par une conductivité non nulle à 0K comme le montre l'extrapolation des courbes de la figure 21. La conductivité est cependant très faible (inférieure à la quantité σ_{\min} définie par l'équation (14)) et augmente avec la température.

Un tel comportement peut être d'origine intrinsèque ou résulter de la nature polycristalline des échantillons. Cette dernière peut modifier la conductivité propre de deux manières : la première résulte de l'abaissement de compacité qui entraîne une modification du facteur de forme et l'autre, plus complexe, résulte des effets dus aux joints de grain. Sur le plan expérimental nous avons observé, par exemple dans le cas des bronzes de tungstène, des différences de conductivité, entre monocristaux et échantillons polycristallins de même composition, pouvant atteindre un ordre de grandeur mais jamais beaucoup plus [52]. D'autres auteurs ont récemment fait des observations analogues [55]. A notre connaissance aucune

inversion du coefficient de température de la résistivité $\frac{d\rho}{dT}$ n'a été attribuée aux joints de grains dans des échantillons métalliques polycristallins. En revanche, des mécanismes ont été proposés pour expliquer une diminution de résistivité à température croissante dans des métaux fortement désordonnés comme nous l'avons rappelé au § I-10. Nous pouvons admettre, sur la base de l'étude radiocristallographique du système $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$, que, pour la phase rutile, les atomes de chrome et de tungstène — en excès par rapport à la composition CrWO_4 , que ces derniers soient d'ailleurs isolés ou appariés — sont répartis de façon aléatoire au sein des chaînes qui étaient dans CrWO_4 pur exclusivement peuplées par des ions Cr^{3+} . Le potentiel aléatoire qui en résulte doit conduire à une localisation d'Anderson, le niveau de Fermi demeurant toutefois bien au-dessus du seuil de mobilité puisque le comportement reste métallique. Dans ces conditions le libre parcours moyen élastique l devrait être relativement court et comme d'habitude décroître avec la température. Dans un métal l reste néanmoins supérieur à la distance intercationique comme l'impose le critère de Ioffe-Regel (cf. § I-10). Nous pensons qu'à température finie la conductivité est alors donnée par l'équation (26):

$$\sigma = \sigma_B g^2 \left[1 - \frac{C}{(k_F l)^2 g^2} \left(1 - \frac{l}{L} \right) \right]$$

Lorsque T augmente L décroît et l'équation (26) prévoit une augmentation de σ dans les conditions que nous avons rappelées au § I-10.

La figure 25 montre que la conductivité électrique de $\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{1,4}\text{O}_4$ varie comme $T^{1/2}$ au voisinage de 100 K puis comme T^1 entre 100 et 25 K suggérant que deux mécanismes de diffusion sont successivement prédominants. Suivant les théories que nous avons mentionnées au § I-10, le premier pourrait impliquer des collisions avec les phonons et le second des collisions avec les autres électrons.

Nous observons également qu'en deçà de 25 K la conductivité varie à nouveau selon une loi en $T^{1/2}$. Nous pensons que ce comportement est dû aux corrélations électroniques. En effet, comme nous l'avons rappelé au § I-11 les interactions coulombiennes à longue portée entraînent un "accident" dans la densité d'état au niveau de Fermi qui conduit à une loi de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 + AT^{1/2}$$

La phase rutile $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ ($0,4 \leq x \leq 0,5$) serait donc le premier oxyde à présenter cet effet prévu il y a une dizaine d'années par ALTSHULER et ARONOV.

Le comportement de $\text{Cr}_{0,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_4$ est sensiblement différent de celui de $\text{Cr}_{0,6}\text{W}_{1,4}\text{O}_4$. La variation de $\log \sigma$ en fonction de $\log T$ montre que le domaine de température dans lequel σ est proportionnelle à T disparaît ou, pour le moins se restreint fortement. Par conséquent il est difficile de dire si la

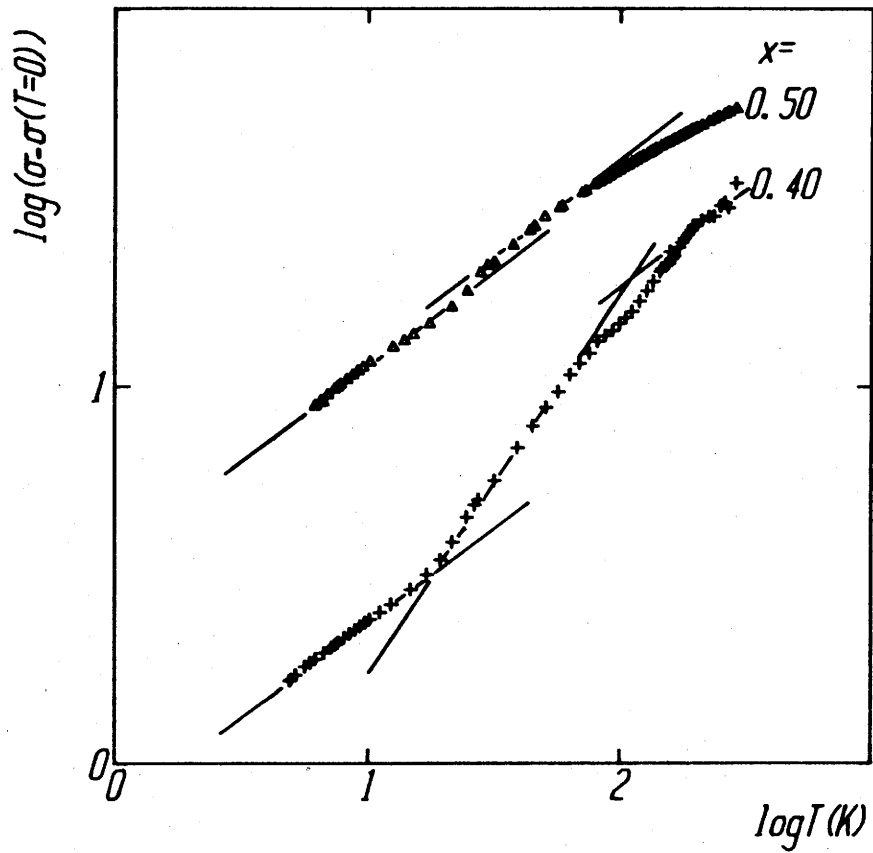
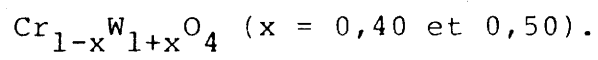


Fig. 25 - $\log[\sigma - \sigma(T=0)]$ en fonction de $\log T$ pour



variation de σ en $T^{1/2}$ observée pratiquement sur tout le domaine de température étudié est due aux interactions électroniques ou bien si, au-dessus de 25K environ, les collisions avec les phonons commencent à faire décroître L et que la conductivité est encore donnée par l'équation (26) comme nous l'avons proposé ci-dessus pour $x=0,4$.

d) La phase monoclinique M ($0,25 \geq x \geq 0$)

Comme le montrent les courbes de la figure 21, la phase M est semiconductrice puisque $\rho(0K) \rightarrow \infty$, quelle que soit la valeur de x . La formation de liaisons W-W donne maintenant naissance à un ordre à grande distance, contrairement à ce qui était observé pour la phase rutile.

La valeur négative de α peut être expliquée de la même manière que ci-dessus sur la base du diagramme de la figure 23-c: au fur et à mesure que le taux d'occupation de la bande π_{W-W} décroît, le niveau de Fermi s'abaisse et les porteurs deviennent des électrons. Avec 1,4 électrons d par atome de tungstène la bande π_{W-W} est à peine moins qu'à moitié remplie pour $Cr_{0,75}W_{1,25}O_4$, ce qui pourrait expliquer pourquoi le signe de α change à 100 K.

Le caractère non métallique de la phase monoclinique ($x \leq 0,25$) peut être attribué à l'augmentation du paramètre b_M lorsque x diminue (Fig. 11). Le paramètre b_M correspond au paramètre c_R de la maille rutile idéale qui correspond à la direction selon laquelle les octaèdres $[WO_6]$ mettent des arêtes en commun. Par conséquent une augmentation du paramètre b_M est directement reliée à une augmentation des distances W-W et à un

rétrécissement de la bande π_{W-W} . On peut penser qu'elle devient extrêmement étroite pour $x \rightarrow 0$.

En plus de cet effet, deux autres peuvent contribuer à la localisation électronique : l'ordre à grande distance des paires W-W peut faire éclater la bande π_{W-W} et le désordre résultant d'une distribution aléatoire des ions Cr^{3+} peut donner naissance à une localisation d'Anderson. Dans ces conditions le transfert électronique n'est plus dû à des porteurs délocalisés mais résulte plutôt d'un mécanisme de hopping entre sites formellement occupés par des cations W^{4+} et W^{5+} . Une telle hypothèse est confirmée par le comportement du pouvoir thermoélectrique : $|\alpha|$ augmente à température croissante, montrant que, du moins au-dessous de la température ambiante, la densité des porteurs reste pratiquement constante, c'est-à-dire que l'excitation d'électrons dans la bande π_{W-O}^* semble ne pas apporter de contribution notable à la conduction électrique.

II-3-2- L'oxyde double $TiWO_4$ et le système $Ti_{1-x}W_{1+x}O_4$

a) Propriétés magnétiques

A notre connaissance le composé $TiWO_4$ et les solutions solides qu'il forme avec WO_2 n'ont fait l'objet que de rares travaux [49]. RÜDORFF et KORNELSON ont déterminé la susceptibilité magnétique de solutions solides TiO_2-WO_2 à quelques températures entre 133 et 373 K. Ils concluent, sur la base d'une légère augmentation de la susceptibilité, à la formation de paires qui auraient tendance à se dissocier à température croissante.

La figure 26 donne la variation de χ^{-1} en fonction de la température entre 4 et 300 K. Les valeurs de la susceptibilité ont été corrigées du diamagnétisme des ions à l'aide des valeurs données dans les tables de Landolt-Börnstein [84]. La contribution électronique à température ambiante est très faible et ne varie pratiquement pas jusqu'à environ 100 K. Ensuite elle croît rapidement selon une loi hyperbolique de la forme :

$$\chi = \frac{C}{T} + \chi_{\text{TIP}}$$

avec $C = 0,003$ et $\chi_{\text{TIP}} = 100 \cdot 10^{-6}$ uem CGS.

Ce résultat exclut, bien évidemment, l'existence d'une majorité d'ions paramagnétiques isolés, mais traduit la présence de tels ions en très faible quantité (de 10^{-2} à 10^{-3} mole⁻¹) qu'ils soient répartis dans le réseau du composé ou qu'ils forment une seconde phase*.

En conclusion les électrons d sont, en grande majorité, appariés, soit au sein de liaison métal-métal σ ou π , soit dans des niveaux collectifs formant une bande d'énergie. Dans le premier cas une contribution diamagnétique telle que celle qui est observée dans AlWO_4 est attendue, alors que dans le second, c'est un paramagnétisme de type Pauli qui est attendu et qui est en réalité observé.

* L'existence de corrélations électroniques pourrait aussi expliquer un tel comportement [96].

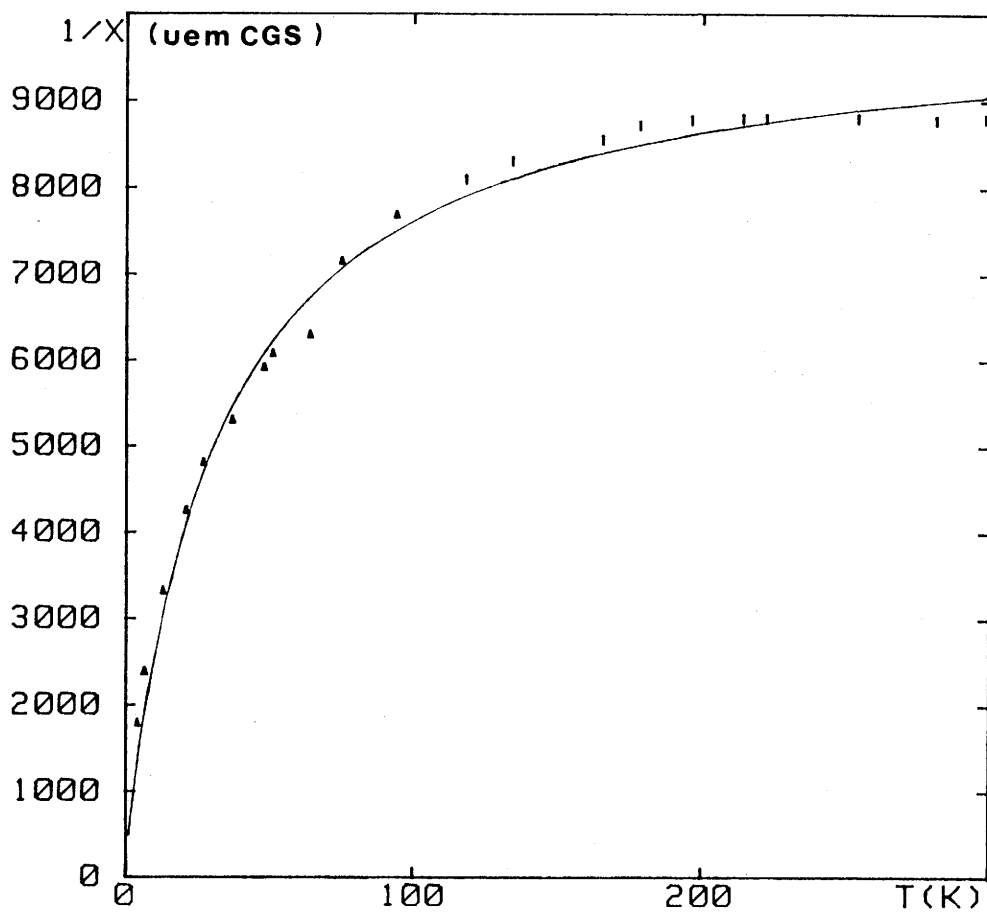


Fig. 26 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de TiWO_4 entre 4 et 300 K.

b) Pouvoir thermoélectrique et conductivité électrique

Le pouvoir thermoélectrique de TiWO_4 est négatif et $|\alpha|$ augmente avec la température atteignant environ $60 \mu\text{V K}^{-1}$ à température ambiante (Fig. 27). Un tel comportement n'est pas sans rappeler celui de WO_2 . Toutefois la valeur de $|\alpha|$ à température ambiante est beaucoup plus élevée ($60 \mu\text{V K}^{-1}$ contre $10 \mu\text{V K}^{-1}$ pour WO_2), ce qui traduit une densité d'état au niveau de Fermi beaucoup plus faible et/ou une masse effective beaucoup plus élevée.

Ce résultat est en bon accord avec la variation thermique de la conductivité électrique (Fig. 28): alors que pour les compositions proches de WO_2 le comportement est bien métallique, avec un coefficient $\frac{d\rho}{dT} < 0$, au contraire pour les compositions proches de TiWO_4 la conductivité semble tendre vers des valeurs très faibles à basse température traduisant une forte tendance à la localisation des porteurs.

Par rapport au modèle que nous avons proposé pour WO_2 , et qui permet d'interpréter le comportement des échantillons pour $0,8 \leq x \leq 1$, nous devons considérer, pour TiWO_4 et les solutions solides de structure rutile ($0 \leq x \leq 0,20$) les deux phénomènes suivants:

- la dilution du tungstène par le titane, lorsque x augmente, entraîne un rétrécissement des bandes d'énergie dérivées des orbitales t_{2g} . L'absence de distorsions, d'un côté, et, d'un autre, l'éventualité de paires W-W n'étant pas exclue, il semble

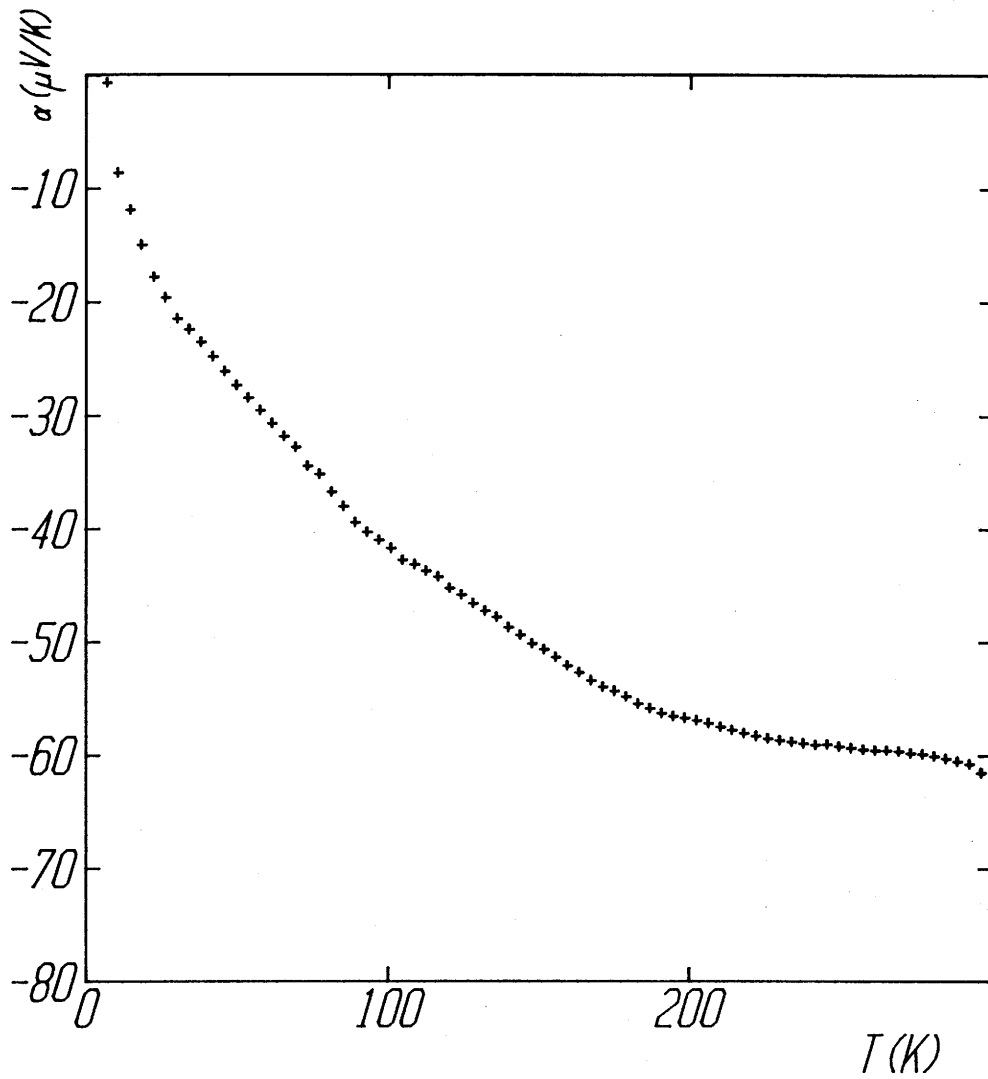


Fig. 27 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de TiWO_4 .

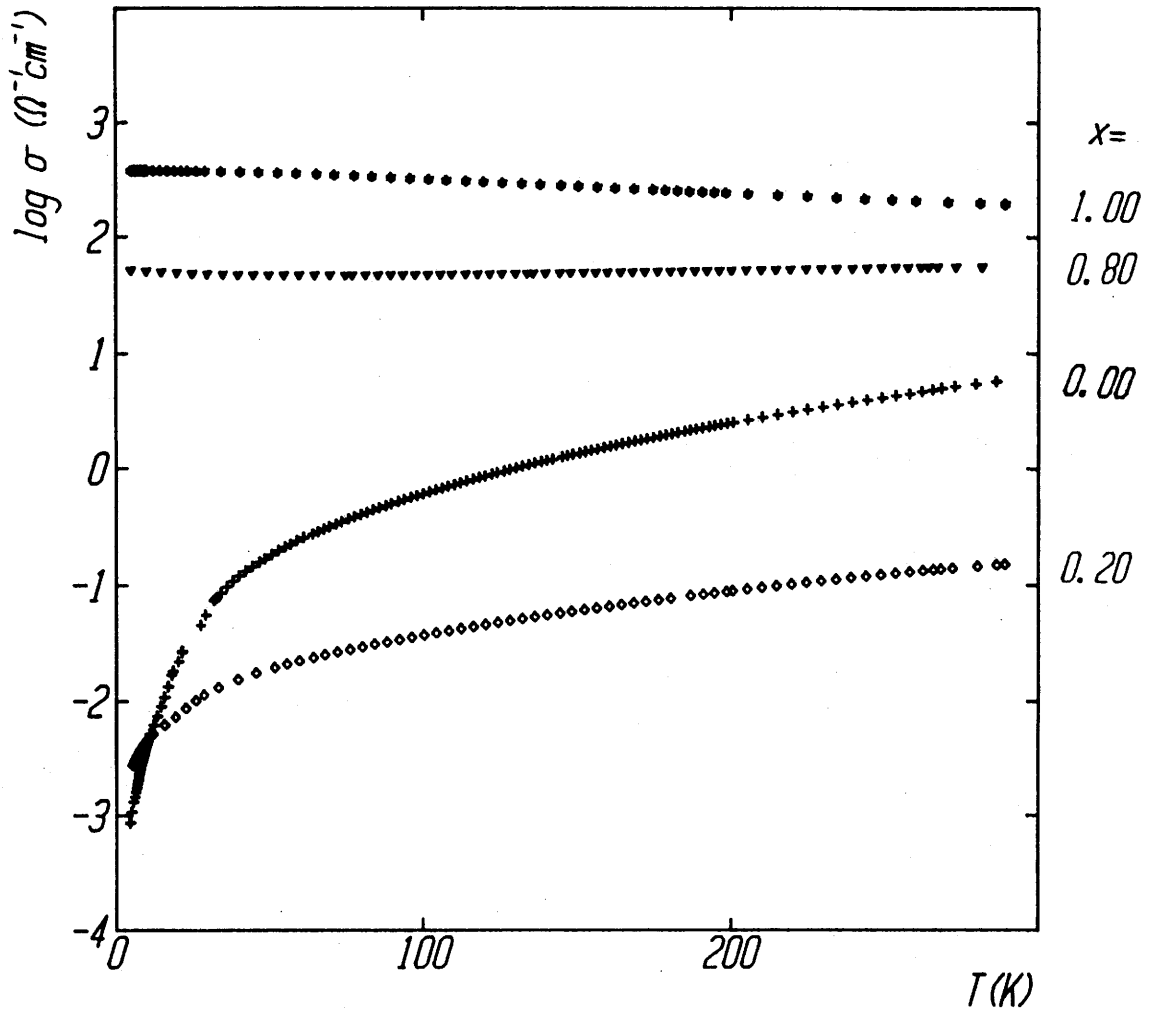


Fig. 28 - Variation thermique de logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$.

difficile de trancher entre les schémas des figures 23-a et 23-c. Tous deux cependant permettent de concevoir une situation telle que celle de la figure 24, que la bande de plus basse énergie soit de type σ_{W-W} ou de type $\pi_{W-W'}$, respectivement,

- l'absence de surstructure pour $TiWO_4$ implique vraisemblablement une distribution désordonnée des atomes de titane et de tungstène et par conséquent une localisation d'Anderson au niveau du pseudo-gap de la figure 24.

II-3-3- Système $Al_{1-x}Ti_xWO_4$

La figure 29 donnant la conductivité électrique des phases $Al_{1-x}Ti_xWO_4$ montre que celles-ci sont dans l'ensemble semi-conductrices. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les deux termes extrêmes, $AlWO_4$ et $TiWO_4$ ont eux-mêmes des comportements semi-conducteurs.

Le pouvoir thermoélectrique de $Al_{0,2}Ti_{0,8}WO_4$ (Fig.30) est positif, résultat en accord avec un schéma énergétique du type de celui de la figure 24 lorsque le nombre d'électrons d diminue et que le niveau de Fermi se déplace vers les basses énergies.

II-4- Conclusions

Nous avons décrit ici WO_2 comme un semi-métal, ce qui le différencie de la plupart des autres oxydes MO_2 de configuration d^n ($n \geq 2$) qui semblent se comporter comme des métaux normaux : en fait leur résistance est de un à deux ordres de grandeur

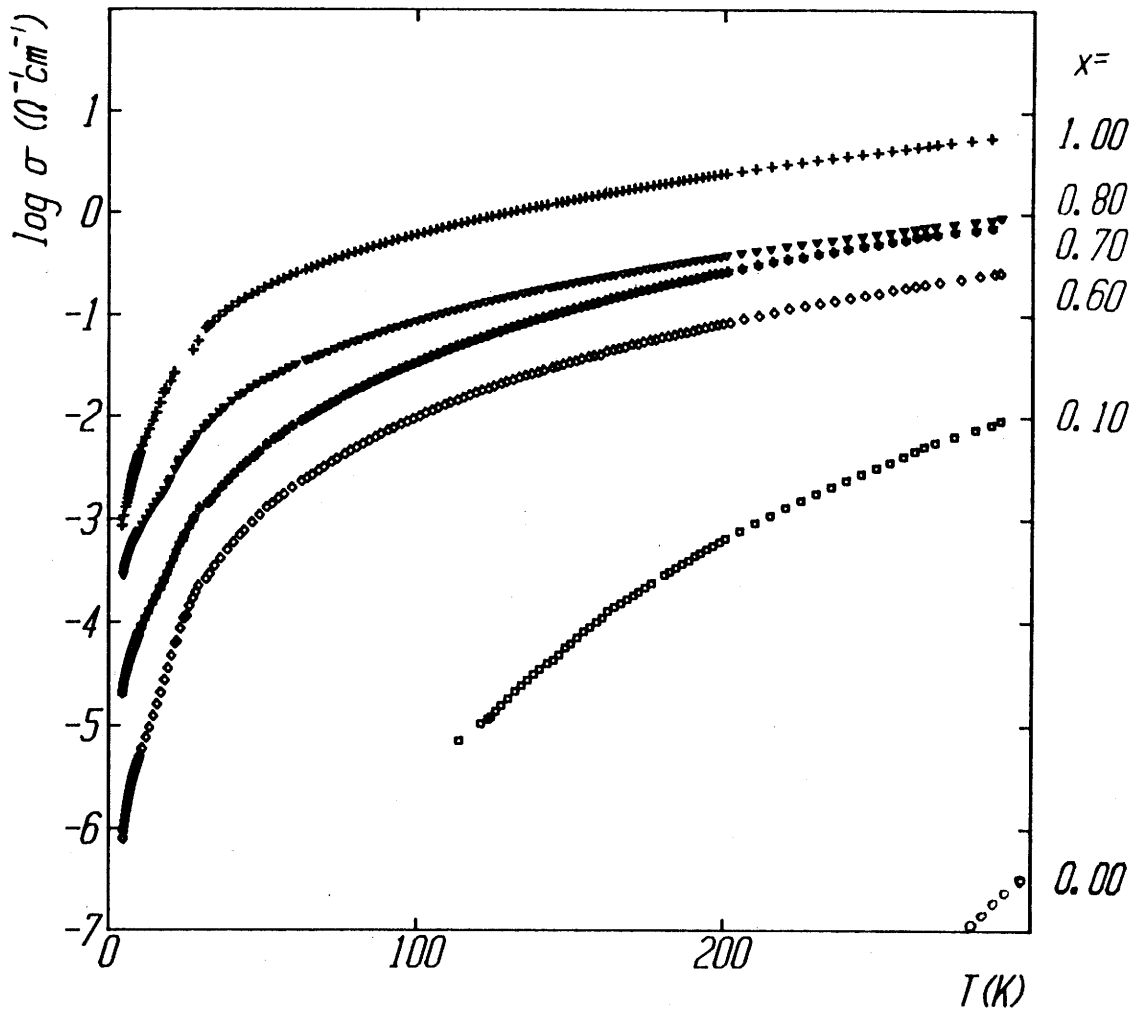


Fig. 29 - Variation thermique de logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$.

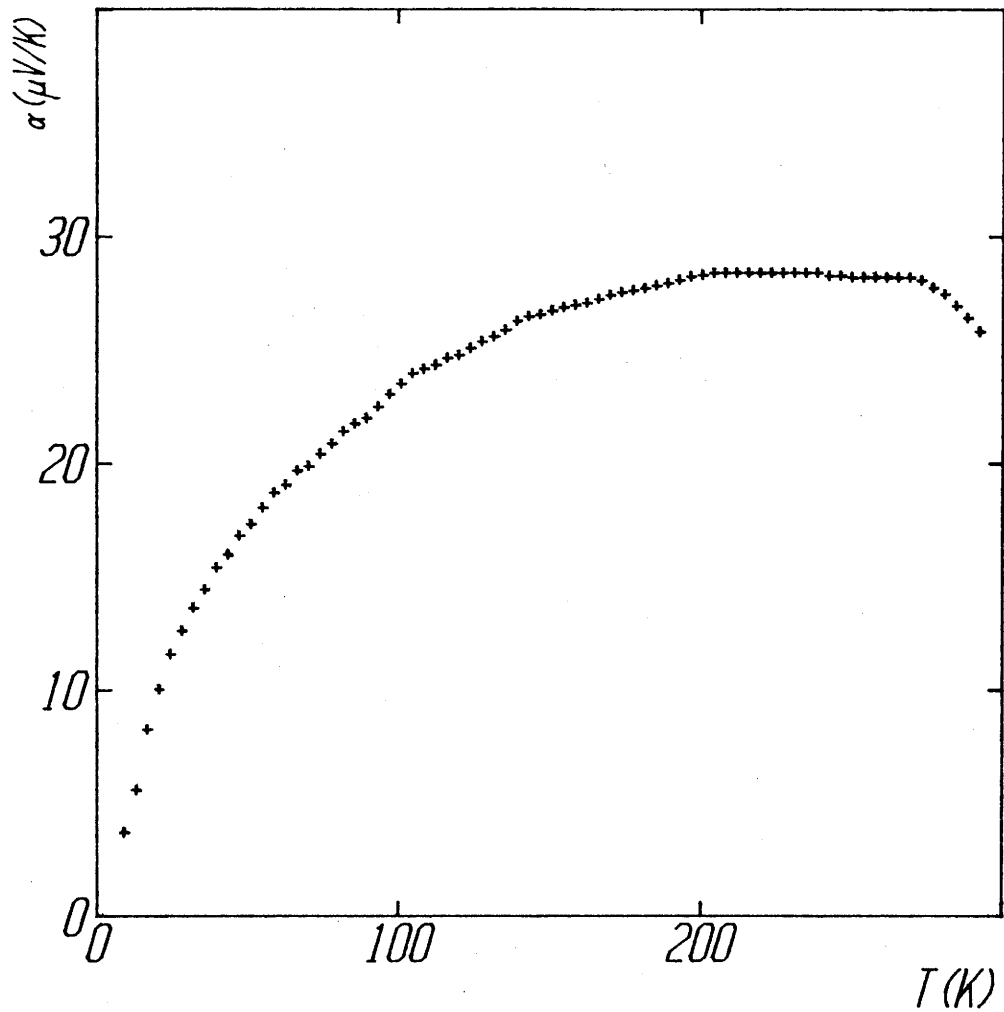


Fig. 30 - Pouvoir thermoélectrique de $\text{Al}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{WO}_4$ en fonction de la température.

inférieure à celle des monocristaux de WO_2 [48]. Le modèle proposé rend bien compte de l'évolution du signe du pouvoir thermoélectrique avec la composition lorsque le tungstène est légèrement substitué par le chrome.

Le comportement de la phase $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ ($0,4 \leq x \leq 0,5$) est également métallique. Cependant le libre parcours moyen est fortement réduit par le désordre structural qui résulte d'une distribution aléatoire des atomes de chrome et de tungstène, ces derniers pouvant être, du moins en partie, appariés. Le comportement magnétique de TiWO_4 exclut des ions W^{4+} (ou $\text{Ti}^{3+} + \text{W}^{5+}$) isolés mais, à notre avis, ne permet pas de trancher entre l'existence de telles paires et des états collectifs localisés au sens d'Anderson ou non.

La variation thermique de la conductivité électrique de la phase rutile métallique $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ a été interprétée sur la base de modèles récents, tenant compte des rôles joués respectivement par le libre parcours moyen inélastique et par les corrélations électroniques.

Nous pensons que la transition métal-non métal observée dans certains des systèmes étudiés ici résulte davantage de la variation des distances W-W avec la composition (comme dans $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$) ou de la localisation d'Anderson (comme pour TiWO_4) plutôt que d'éventuels éclatements de bandes dus à l'établissement d'un ordre entre les paires W-W (comme dans VO_2 par exemple). En effet ces derniers n'interviennent et n'entraînent la localisation qu'en présence de distorsion structurale et pour

un nombre entier d'électrons d par cation. Au contraire, dans le cas du système $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$, le nombre d'électrons d varie de façon continue avec x comme, par exemple, dans un semiconducteur compensé.

L'augmentation des distances moyennes $W-W$ peut être simplement corrélée aux propriétés électroniques lorsque le nombre d'électrons d par atome de tungstène diminue de 2 à 1 : d'une part les liaisons $W-W$ sont affaiblies puisque les électrons d occupent des orbitales π_{W-W} liantes et d'autre part l'effet d'écran dû aux électrons de conduction diminue. On observe ainsi une transition discontinue avec un domaine biphasé entre une phase rutile quadratique dans laquelle les porteurs sont délocalisés et une phase monoclinique où ils sont localisés et transportent le courant électrique par un mécanisme de hopping.

CHAPITRE III

BRONZES OXYGENES DE TUNGSTENE : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

III - BRONZES OXYGENES DE TUNGSTENE : PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

On appelle généralement bronzes oxygénés des composés de formule $M_x TO_n$ caractérisés par l'insertion d'un élément relativement électropositif dans une matrice d'oxyde TO_n où T est un élément de transition. Un phénomène important pour la discussion des propriétés électroniques est le processus d'oxydo-réduction entre les éléments M et T. Il conduit habituellement à une ionisation de M et une réduction partielle de T^{2n+} en $T^{(2n-x)+}$. Les bronzes oxygénés peuvent donc être considérés comme des composés à valence mixte.

Le premier bronze de tungstène mis en évidence est $Na_x WO_3$, obtenu par WÖHLER en 1823 [56]. Il possède un large domaine d'existence en fonction de x. Sa couleur varie du jaune au bleu foncé en passant par le rouge et le violet quand x passe de 1 à 0.

III-1- Rappels sur la structure des bronzes de tungstène

L'ensemble des structures est caractérisé par un enchaînement tridimensionnel d'octaèdres $[WO_6]$ à sommets communs formant des tunnels ou des sites de coordinences variées qui peuvent accueillir les atomes M.

Pour simplifier les notations, nous utiliserons la nomenclature proposée par A. HUSSAIN [57].

III-1-1- Structures dérivées de la perovskite

III-1-1-1- Phase cubique (PTBc)

La phase PTBc ("Perovskite Tungsten Bronze cubic") peut être décrite comme un réseau de type ReO_3 (Fig. 31) où les sites de coordinence 12 sont occupés partiellement par les ions M^{n+} conduisant à une perovskite lacunaire M_xTO_3 .

Deux points sont à remarquer : (i) l'occupation des sites M est généralement statistique à l'exception de compositions spécifiques telles que $\text{Na}_{0,75}\text{WO}_5$ [58] ou $\text{Al}_{0,125}\text{WO}_3$ [59] ; (ii) de légères distorsions du réseau oxygéné peuvent exister : elles ont pu être décelées par diffraction X [60], diffraction de neutrons [61], RMN [62], et spectroscopie Raman [63].

III-1-1-2- Structures apparentées aux différentes variétés allotropiques de WO_3 :

PTBt PTBo PTBm

Ces structures peuvent être décrites en considérant les déplacements des atomes de tungstène par rapport au centre des octaèdres $[\text{WO}_6]$.

Dans la phase quadratique PTBt ("Perovskite Tungsten Bronze tetragonal"), ces déplacements sont parallèles à l'un des axes A_4 de la maille idéale et de sens opposés pour deux atomes voisins situés dans un plan perpendiculaire à cette direction. Cela conduit à une maille élémentaire quadratique de paramètres

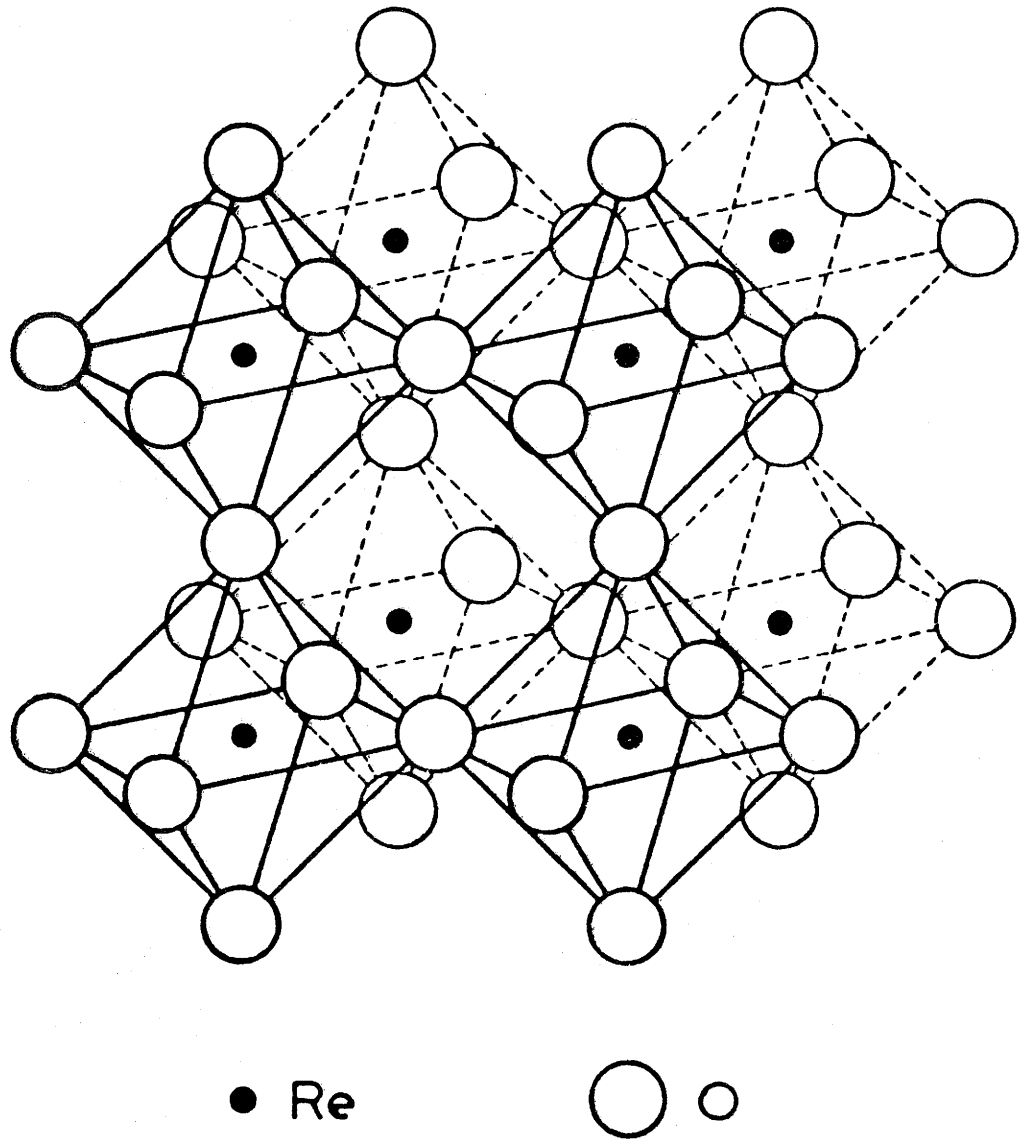


Fig. 31 - Structure de type ReO_3 .

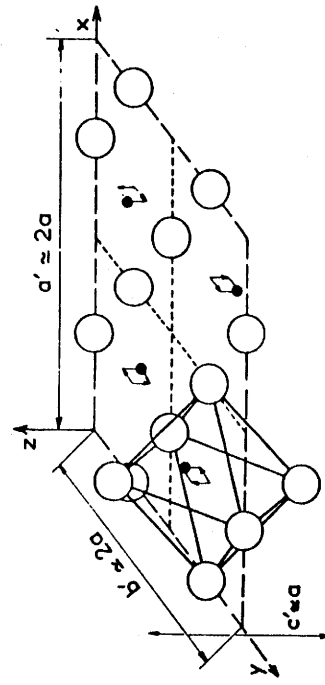
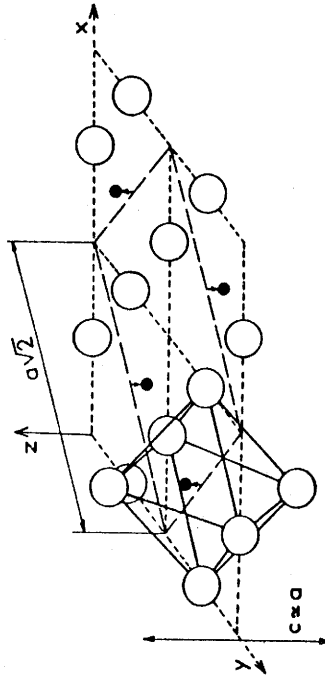
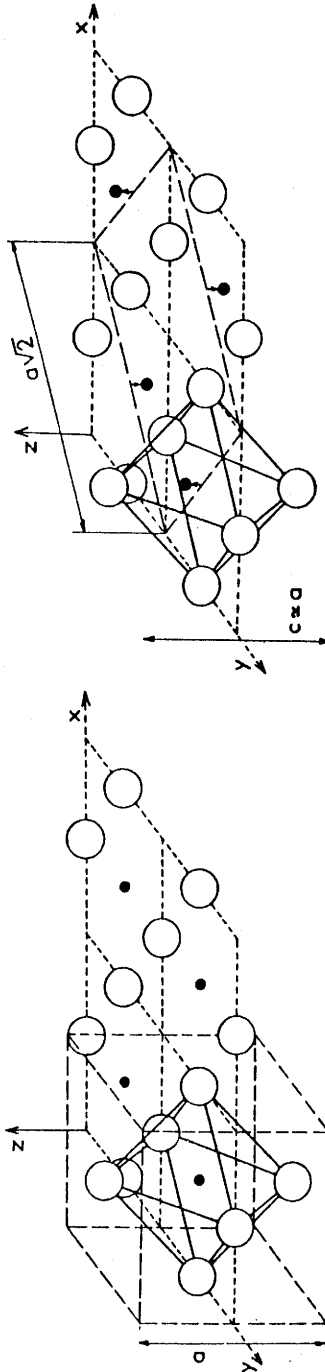
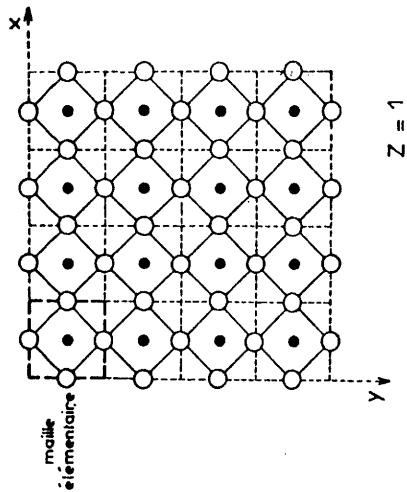
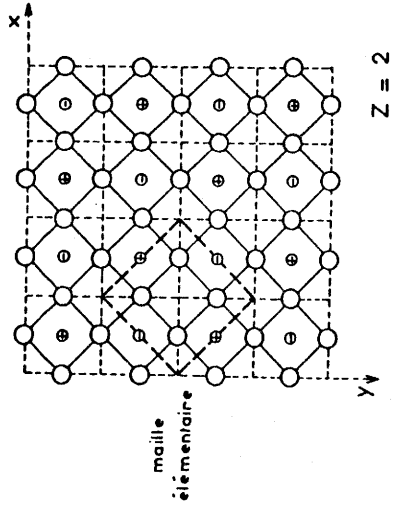
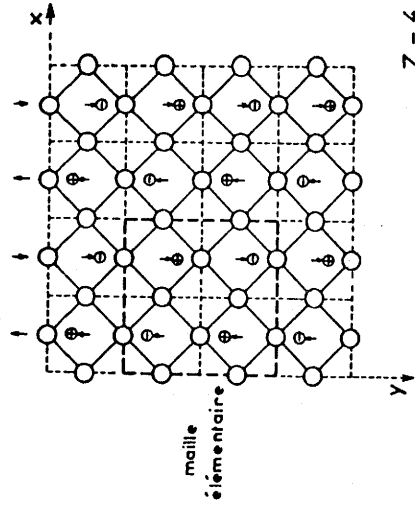


Fig. 32 - Variétés allotropiques de WO_3 .

$c_t = a_c$ et $a_t = \sqrt{2}a_c$ où a_c est le paramètre de maille cubique idéale (Fig. 32-b). Il y a 2 motifs par maille.

Dans la phase PTBo ("Perovskite Tungsten Bronze orthorhombic") les déplacements se font selon deux directions parallèles respectivement aux axes y et z (Fig. 32-c). Leurs sens sont opposés pour deux atomes de tungstène consécutifs le long de la direction [100] et sont de même sens pour ceux appartenant à un même plan (100). Cette distorsion conduit à une maille élémentaire orthorhombique contenant quatre motifs ($a_o \sim b_o \sim 2a_c$; $c_o \sim a_c$) (Fig.32-c) ou monoclinique contenant 8 motifs ($a_m \sim b_m \sim c_m \sim 2a_c$).

III-1-2- Autres structures

Lorsque la taille de l'élément M devient supérieure à celle du sodium, les structures observées ne sont plus de type perovskite mais l'arrangement des octaèdres donne naissance à des tunnels monodimensionnels entraînant une anisotropie des propriétés.

III-1-2-1- Phase quadratique TTb

La structure de la phase TTb ("Tetragonal Tungsten Bronze") a été déterminée par MAGNELI en 1949 sur la composition K_xWO_3 ($0,47 \leq x \leq 0,57$) [64, 65].

Cette structure est constituée par assemblage de chaînes d'octaèdres $[WO_6]$ liés par leurs sommets de manière à former des tunnels triangulaires carrés et pentagonaux constitués par la succession de sites de coordinence 9, 12 et 15 respectivement

(Fig. 33-a). D'une manière générale, les atomes de grande taille n'occupent que les tunnels rectangulaires et pentagonaux. Les sites triangulaires ne peuvent contenir que des atomes de petite taille tels que le lithium [66]

III-1-2-2- Phase hexagonale HTB

Sa structure a été déterminée par MAGNELI [67] sur le bronze de potassium (pour $x = 0,33$). Les chaînes d'octaèdres $|\text{WO}_6|$ forment des tunnels de sections hexagonale et triangulaire correspondant respectivement à des sites de coordinence 18 et 9 (Fig. 33-b). Cette structure se rencontre également pour certains bronzes fluorés et oxyfluorés [68, 69, 70, 71]. On aurait pu penser que seuls des atomes de grande taille pouvaient occuper des tunnels hexagonaux. En réalité ces derniers peuvent également contenir des atomes de sodium [72] ou de lithium [73]. En revanche les tunnels triangulaires ne peuvent accueillir que le lithium [74].

Notons enfin que la présence d'éléments insérés n'est pas indispensable à la formation de cette structure comme l'ont montré les travaux de GERAND et al. sur la variété hexagonale métastable de WO_3 [75].

III-1-3- Phases hybrides de type ITB

La mise en évidence de bronzes de type ITB ("Intergrowth Tungsten Bronzes"), plus récente est également due au groupe de

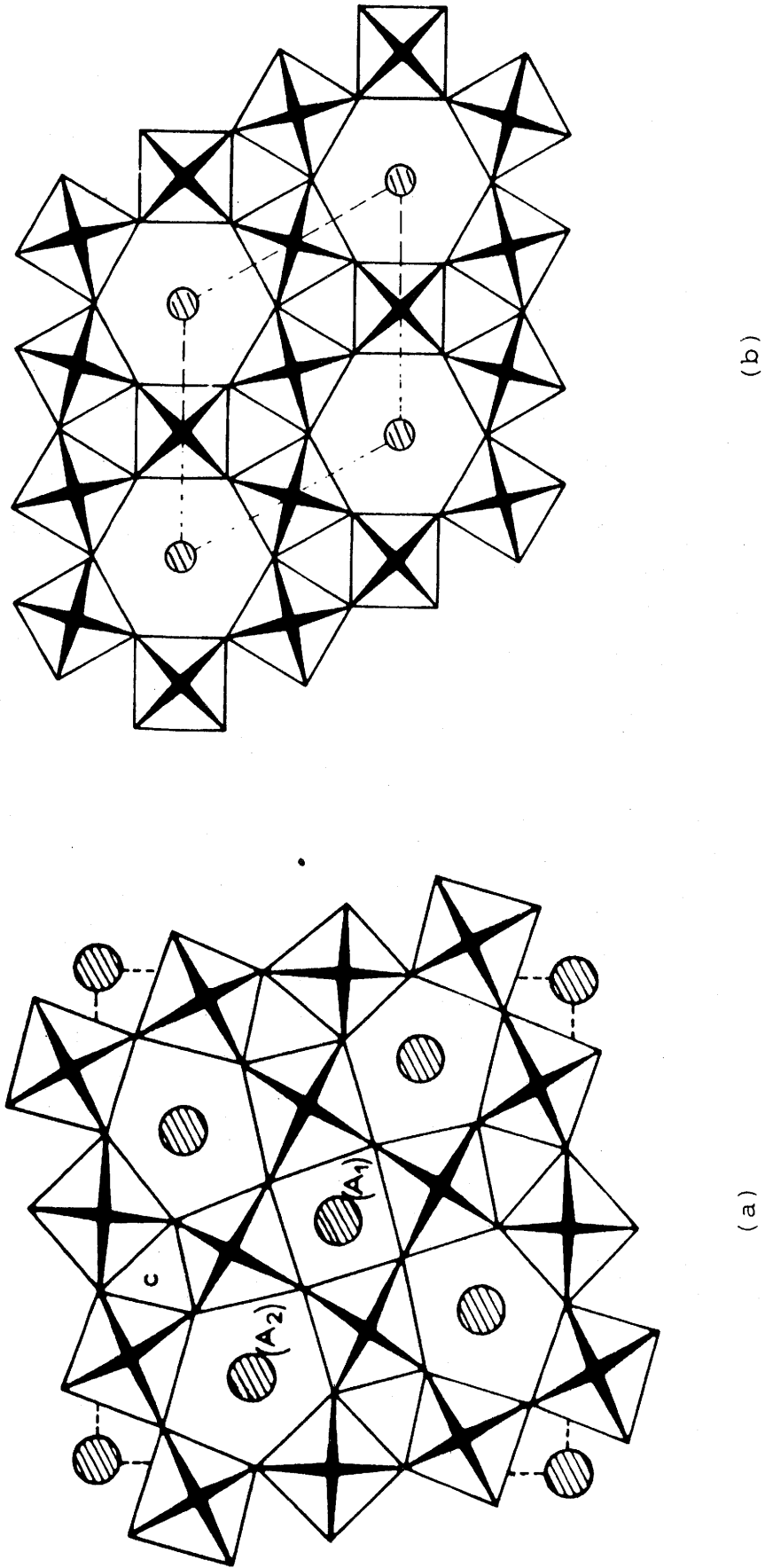


Fig. 33 - Projection idéalisée sur le plan (001) de la structure quadratique de Magnéli (TTB) (a) et projection idéalisée sur le plan (001) de la structure hexagonale de Magnéli (HTB) (b).

STOCKHOLM [76]. La structure a été déterminée par microscopie électronique à haute résolution (HREM), puis confirmée par diffraction X [77]. La phase ITB peut être décrite comme une succession ordonnée de couches de type HTB et de couches de type ReO_3 déformées. Les tunnels hexagonaux peuvent être partiellement occupés par divers éléments de rayon ionique suffisamment grands tels que K, Rb, Cs, Tl [76], Sn [78], Ba [79, 80], Bi [81] etc.

La nomenclature adoptée pour les bronzes ITB est basée sur une notation du type (m, n) où m et n représentent le nombre de rangées d'octaèdres séparant deux plans de sites hexagonaux (Fig. 34).

Le tableau VII donne des informations utiles pour l'identification des phases ITB de types $(1, n)$ ou (n) . L'inclinaison des octaèdres donne lieu à une translation de $b/2$ d'une rangée HTB par rapport à ses voisines dans le cas où elles sont séparées par un nombre impair de rangées d'octaèdres $[\text{WO}_6]$ (Fig. 34). Ce phénomène entraîne le doublement du paramètre a pour $(m+n)$ impair, ce qui est indiqué dans le tableau VII par le facteur r_c . Un facteur r_b analogue peut être défini en considérant l'inclinaison que subissent aussi les octaèdres le long de l'axe c .

L'identification d'un terme de la série $(1, n)$ ou (n) peut se faire simplement à partir d'une image électronique obtenue avec le faisceau parallèle à l'axe c ou b du cristal comme nous le verrons au § III-3-2. Elle peut être complétée à partir des spectres de diffraction électronique à l'aide du tableau VII.

TABLEAU VII

Paramètres utiles pour l'indexation des phases ITB (d'après la réf. [82])

($b \approx 7,3 \text{ \AA}$. a' est la distance séparant deux couches de type HTB. r_c et r_b sont des facteurs de multiplicité du paramètre a définis dans le texte. x_{\min} est le taux d'occupation minimal proposé par KIHLEBORG [82].

Famille	n	(a'/b) idéal	Indices h' de taches intenses h'0 0	r_c	r_b	x_{\max}	x_{\min}
(1,n)	4	3,23	6,7	2	2	0,167	0,095
	5	3,73	7,8	1	1	0,143	0,081
	6	4,23	8,9	2	2	0,125	0,071
	7	4,73	9,10	1	1	0,111	0,063
	8	5,23	10,11	2	2	9,100	0,057
	9	5,73	11,12	1	1	0,091	0,052
	10	6,23	12,13	2	2	0,083	0,048
(n)	6	3,37	6,7	1	2	0,077	0,044
	7	3,87	7,8	2	1	0,067	0,038
	8	4,37	8,9	1	2	0,059	0,034
	9	4,87	9,10	2	1	0,053	0,030
	10	5,37	10,11	1	2	0,048	0,027
	11	5,87	11,12	2	1	0,043	0,025
	12	6,37	12,13	1	2	0,040	0,023

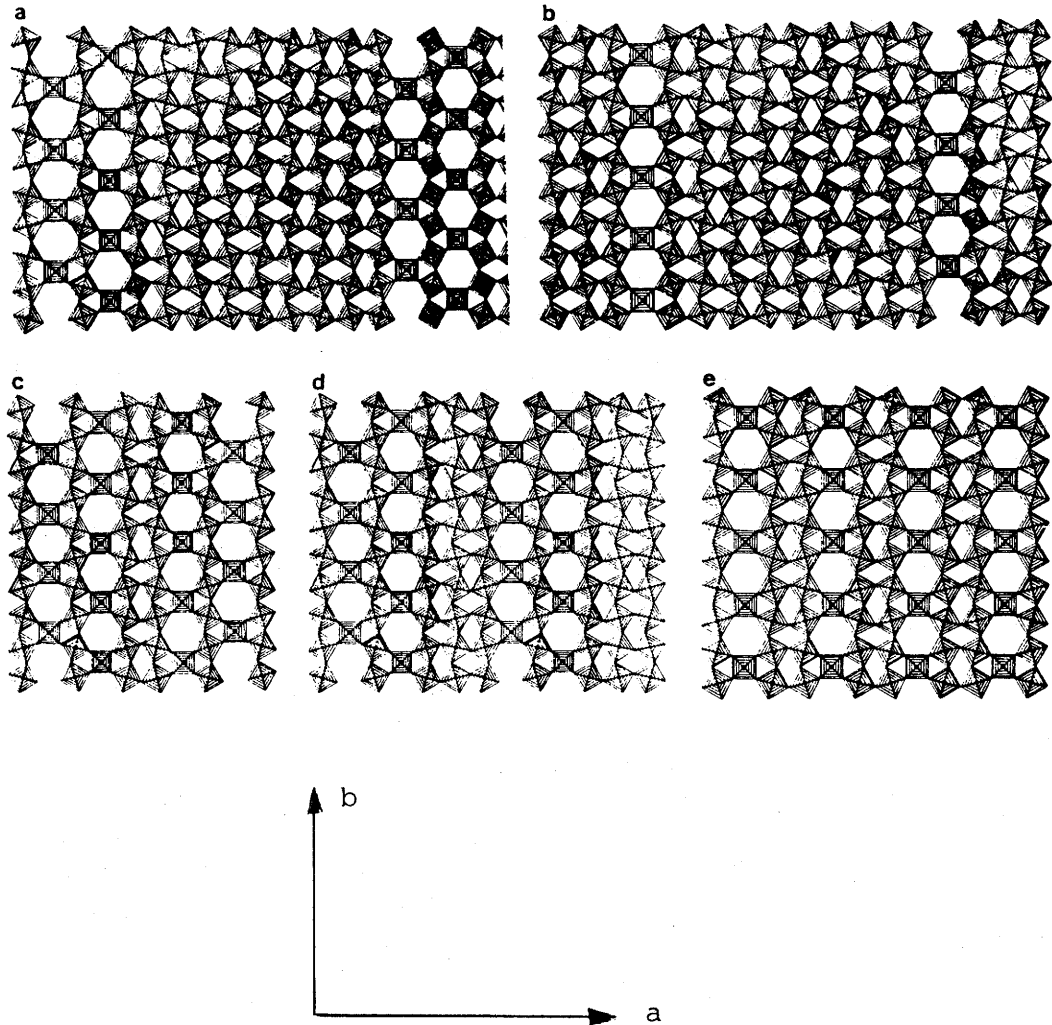


Fig. 34 - Représentation idéalisée de quelques phases de type ITB (1,9)(a) ; (9)(b) ; (1,2)(c) ; (1,3)(d); (2)(e) d'après [80].

Le taux maximal d'insertion pour une phase ITB (1,n) est de $1/n+2$ et pour une phase ITB (n), de $1/(2n+1)$

III-1-4- Structure pyrochlore lacunaire

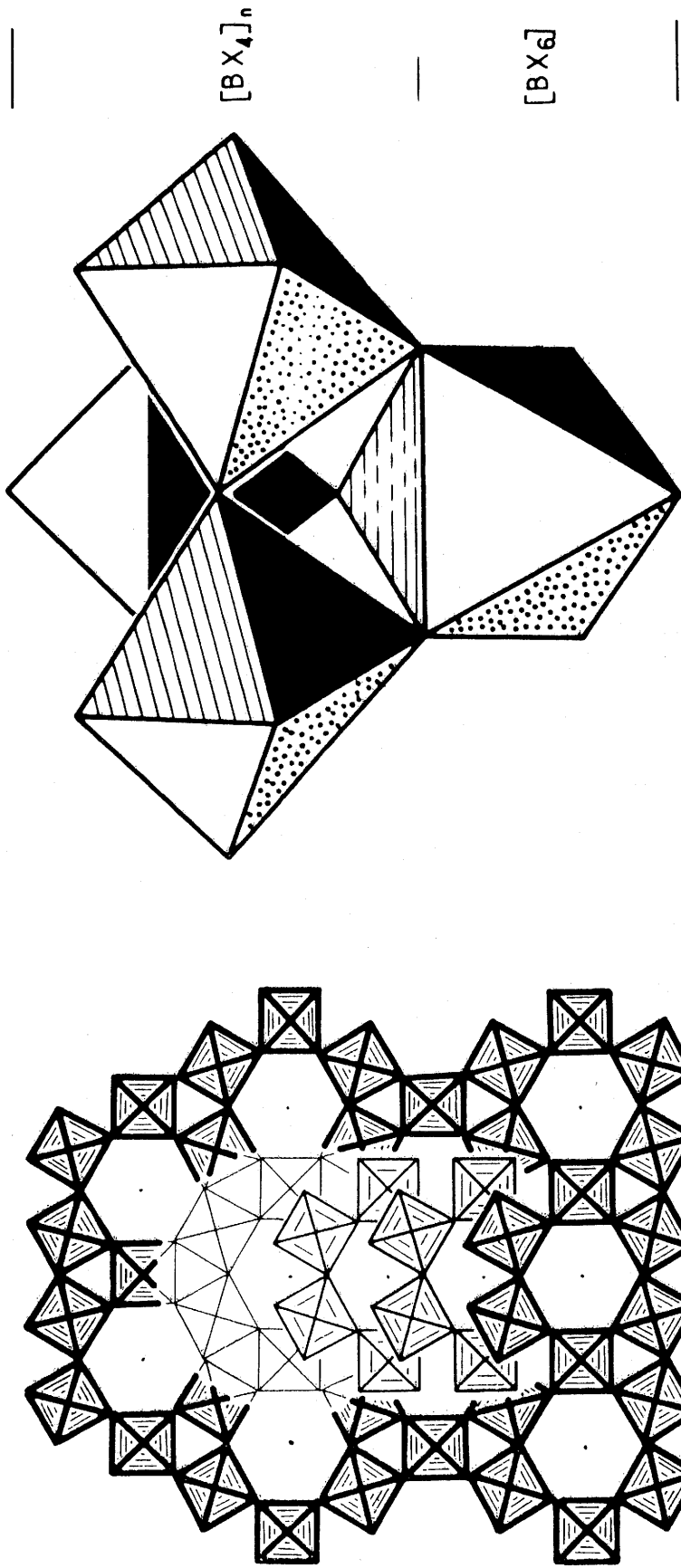
La structure pyrochlore correspond, lorsque tous les sites sont occupés à la composition $A_2B_2X_6X'$. Le réseau cubique (groupe spatial $Fd3m, O_h^7$) contient 8 motifs par maille.

L'enchaînement des octaèdres forme dans les plans (111) des feuillets analogues à ceux des bronzes hexagonaux (Fig. 35-a). La structure pyrochlore est ainsi caractérisée par un sous-réseau de composition $[B_2X_6]_n$ dont la figure 35-b donne une représentation idéalisée. Ces feuillets $[BX_4]_n$ se déduisent les uns des autres par un glissement de $\frac{\sqrt{3} a_{hex}}{3}$ dans la direction [120] de la maille hexagonale donnant ainsi naissance à des sites octaédriques (Fig. 35-b).

Dans ce réseau $[B_2X_6]_n$ deux types principaux de sites cristallographiques sont susceptibles d'accueillir les cations A et les anions X' de taille importante :

- un site 16(d) situé au centre d'un hexagone gauche au sein des feuillets $[BX_4]_n$, occupé par l'ion A ;
- un site 8(b) au centre d'un tétraèdre formé par 4 atomes A et occupé par l'ion X'.

Cette description permet de rendre compte d'écarts important à la stoechiométrie pour A et X' [83] dans la mesure où les sites qu'ils occupent peuvent être considérés comme des sites interstitiels du sous réseau $[B_2X_6]$



(a)

(b)

Fig. 35 - (a) Empilement idéalisé correspondant au réseau $[B_2X_6]$ de la structure pyrochlore
(b) Assemblage entre octaèdre $[BX_6]$ et feuillet $[BX_4]_n$ d'après $|100|$

Cependant lorsque le système est fortement déficitaire, il apparaît des modifications dans l'occupation des sites 8(b) et 16(d) que nous discuterons ultérieurement.

III-2- Bronzes de tungstène et de sodium purs et dopés au vanadium

Dans cette partie de notre travail, nous abordons deux problèmes : l'un concerne la rôle de la substitution du tungstène par le vanadium sur l'évolution des propriétés de transport dans la phase cubique PTBc métallique et l'autre concerne les propriétés électriques de la phase quadratique (PTBt) du système Na_xWO_3 quand x s'approche de la limite supérieure du domaine d'existence.

III-2-1- Croissance cristalline et caractérisation

La composition et la qualité des cristaux obtenus par réduction électrolytique* dépendent de nombreux facteurs tels que la composition du mélange initiale, la température, la durée de la réaction, la pression partielle d'oxygène ainsi que le potentiel de la cathode et l'intensité du courant. Toutefois, d'après les travaux antérieurs consacrés au système Na_xWO_3 , la valeur de x dépend essentiellement des deux premiers paramètres: la composition du bain et la température de la réaction [85].

Le tableau VIII indique les conditions de préparation et les résultats que nous avons obtenus pour plusieurs compositions de bain et diverses températures. Nous avons observé que l'ajout de

* La méthode est décrite à l'annexe C .

TABLEAU VIII

Conditions et résultats de la croissance par réduction électrolytique des bronzes de tungstène et de sodium

N° d'échantillon	Rapport dans le bain		Température de fusion (°C)	Température d'électrolyse (°C)	Cristal obtenu	Structure	Paramètre
	$\frac{[Na]}{[W]}$	$\frac{[V]}{[W]}$					
101	1,4	0	675		Na _{0,79} WO ₃	PTBc	a = 3,8438±0,001
102	1,4	0,01	670	690	Na _{0,83V} 0,03 ^W 0,97O ₃	"	a = 3,8482±0,001
103	1,4	0,02	650	670	Na _{0,79V} 0,06 ^W 0,94O ₃	"	a = 3,8420±0,001
105	1,4	0,04	620	650	Na _{0,81} 0,14 ^W 0,86O ₃	"	a = 3,8285±0,001
110	1	0	735	765	Na _{0,54} WO ₃	"	a = 3,8336±0,001
111	1	0,01	725	750	Na _{0,55V} 0,01 ^W 0,99O ₃	"	a = 3,8357±0,001
112	1	0,02	710	740	Na _{0,53V} 0,024 ^W 0,97O ₃	"	a = 3,8320±0,001
113	1	0,4	735	765	Na _{0,56V} 0,04 ^W 0,96O ₃	"	a = 3,8330±0,001
118	0,8	0	755	830	Na _{0,29} WO ₃	TTB	a = 12,089±0,091 c = 3,7542±0,001
119	0,8	0	755	770	Na _{0,36} WO _{3,12}	Triclinique	-
160	0,72	0	760	830	Na _{0,043} WO ₂	PTBo	a = 7,4820±0,001 b = 7,4110±0,001
161	0,64	0	780	820	Na _{0,11} WO ₃	PTBt	a = 5,2667±0,001 c = 3,9136±0,001
126	0,64	0	780	850	Na _{0,047} WO ₃	PTBo	a = 7,4780±0,001 b = 7,4243±0,001 c = 3,8890±0,001
127	0,64	0	780	870	Na _{0,04} WO ₃	PTBo	a = 7,4870±0,001 b = 7,4018±0,001 c = 3,8655±0,001
135	0,64	0,04	750	790	Na _{0,45V} 0,02 ^W 0,3,275	Triclinique	-
150	0,56	0	880	905	Na _{0,02} WO ₃	PTBo	a = 7,5107±0,001 b = 7,5641±0,001 c = 3,8564±0,001
170*	-	-	-	-	Na _{0,08} WO ₃	PTBt	a = 5,2506±0,031 c = 3,8956±0,001

* polycristallin

faibles quantités de V_2O_5 ou $NaVO_3$ entraînait un abaissement sensible de la température de fusion du mélange, mais ne modifiait pas sensiblement la nature des phases obtenues.

La composition des cristaux a été déterminée par microsonde électronique.

a) Bains caractérisés par un rapport : $\frac{|Na|}{|W|} = 1,4$ ou 1

Les cristaux obtenus sont de symétrie cubique quelle que soit la concentration en vanadium. Il n'a pas été possible d'obtenir de monocristaux pour un rapport $\frac{|V|}{|W|}$ supérieur à 0,05. Ceci peut être en rapport avec la diminution de résistivité électrique du mélange lors de l'ajout de V_2O_5 , une conduction électronique se superposant vraisemblablement à la conduction ionique du bain. La température d'électrolyse influence peu les résultats.

b) Bains caractérisés par un rapport $\frac{|Na|}{|W|} = 0,8$

Pour cette composition initiale, la nature des cristaux obtenus dépend beaucoup de la température de réaction. Au-dessus de $830^\circ C$ les cristaux croissent sous forme d'aiguilles. Les spectres de diffraction X révèlent une isotypie avec la phase quadratique TTb. Entre $830^\circ C$ et $780^\circ C$ on obtient des cristaux en forme de plaquettes dont le réseau présente une symétrie triclinique. En fait ils sont isotypes de la phase $Na_6W_4O_{15}$ obtenue par FRANZEN et al. [86] en absence de vanadium.

c) Bains caractérisés par un rapport $\frac{|\text{Na}|}{|\text{W}|} = 0,64$

Les résultats sont, comme dans le cas précédent, fortement influencés par la température d'électrolyse. Au-delà de 860°C, les cristaux obtenus sont quadratiques, de type PTBt. En-deçà de 860°C se forment des cristaux de la phase triclinique de FRÄNZEN.

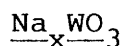
d) Bains caractérisés par un rapport $\frac{|\text{Na}|}{|\text{W}|} = 0,56$

La structure des cristaux obtenus dépend de la température d'électrolyse : ils sont isotypes de la phase triclinique lorsque celle-ci est maintenue proche de la température de fusion du bain, puis de type PTBt et PTBo lorsque la température est plus élevée. On ne détecte de vanadium dans les cristaux obtenus que pour un taux initial $\frac{|\text{V}|}{|\text{W}|} \geq 0,08$. Le domaine d'obtention de la phase triclinique est sensiblement plus étendu qu'en l'absence de vanadium probablement à cause de l'abaissement de la température de fusion du mélange.

Le taux maximum de sodium obtenu dans les cristaux de la phase PTBt se situe aux environs de $x = 0,11$. Cette valeur est très proche de la limite de la phase annoncée par RIBNICK et al. [87] et légèrement supérieure à celle obtenue par REAU et al. [88]

II-2-2- Propriétés de transport électronique

III-2-2-1- Rappels sur le schéma de bande de



Le comportement métallique des bronzes de tungstène cubiques Na_xWO_3 ($x \geq 0,25$) a fait l'objet de nombreuses études, mais la

nature des bandes d'énergie est restée longtemps controversée [89] jusqu'à l'adoption du diagramme énergétique de GOODENOUGH (Fig. 36) [54].

La combinaison des orbitales atomiques conduit, compte tenu de la symétrie de la maille, à 18 niveaux liants dont 12 de caractère σ et 6 de caractère π , 6 niveaux non liants anioniques et 18 niveaux antiliants à caractère cationique prédominant.

Dans le cas de WO_3 supposé cubique, il y aurait 24 électrons par motif formulaire : 6 provenant du tungstène et 3×6 provenant des 3 oxygènes. Les niveaux liants et non liants sont totalement occupés et la bande π^* est vide, donc WO_3 est un isolant. Pour Na_xWO_3 l'ionisation de x électrons de sodium donne x électrons supplémentaires au réseau W-O qui vont occuper le bas de la bande π^* où se situe donc le niveau de Fermi conférant ainsi un caractère métallique.

La forme de la bande de conduction qui découle donc du recouvrement indirect des orbitales $5d t_{2g}$ du tungstène par l'intermédiaire des orbitales $2p$ de l'oxygène et qui détermine la variation de la densité d'état au niveau de Fermi $N(E_F)$ en fonction de x , n'est pas compatible avec un modèle d'électron libre (parabolique). En effet dans ce dernier cas $N(E_F)$ devrait varier comme $x^{1/3}$ alors que les mesures de chaleur spécifique et de susceptibilité magnétique montrent une variation linéaire avec x . Pour expliquer ces résultats WEBMAN et al. [10] utilisent un modèle de percolation entre clusters métalliques de composition $NaWO_3$ situés dans une matrice isolante de WO_3 . Par contre ZUMSTEG [91], TUNSTALL [62], WEINBERGER [93] ont montré que la dépendance

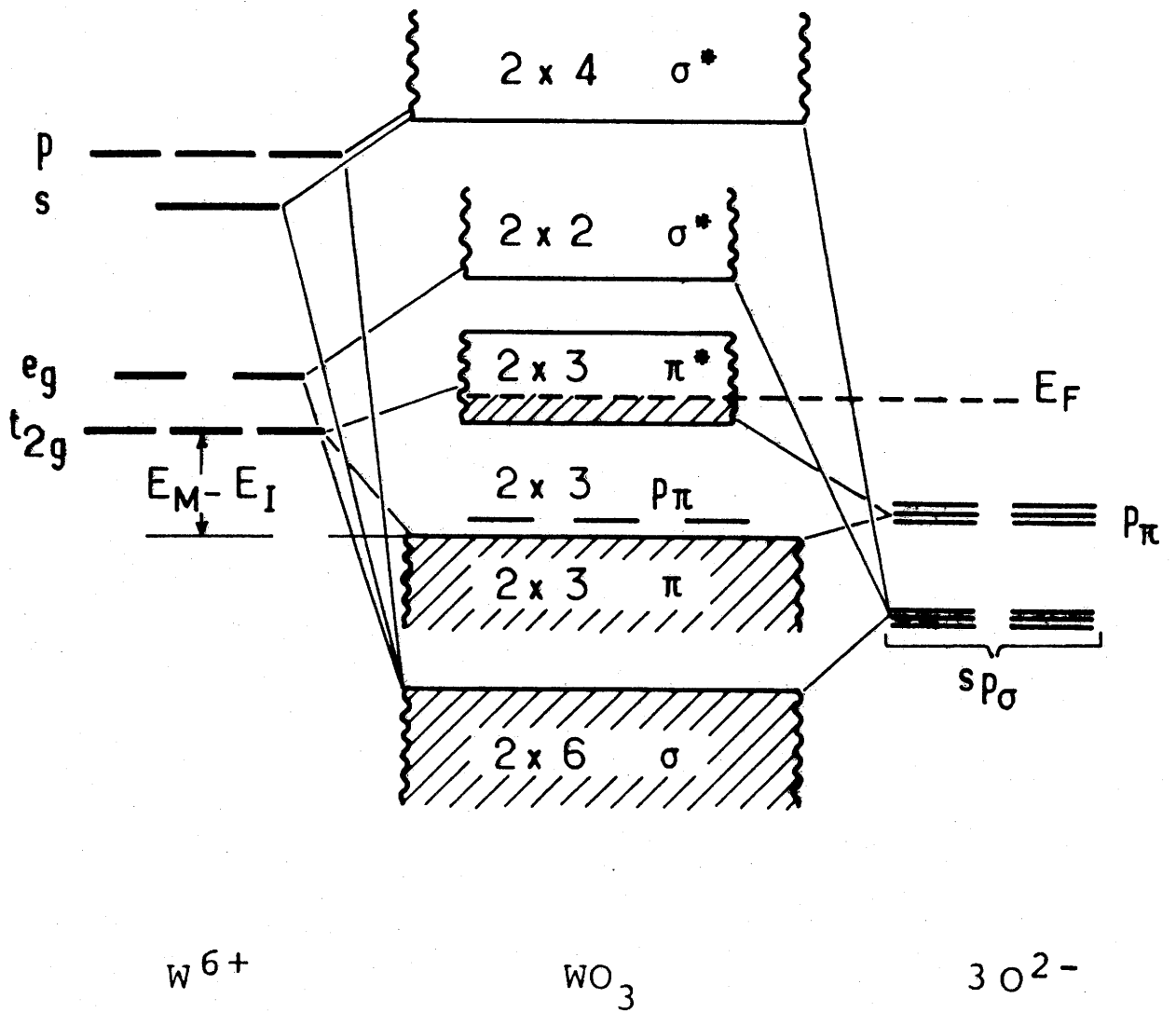


Fig. 36 - Diagramme énergétique pour Na_xWO_3 d'après GOODENOUGH [54].

linéaire de $N(E_F)$ avec x pouvait plus simplement découler d'une bande de conduction présentant une variation exponentielle de la densité d'état, en accord avec les calculs de MATHEISS [94].

III-2-2-2- Phase cubique dopée au vanadium

La figure 37 donne la variation thermique de la résistivité électrique de cristaux de composition $\text{Na}_x\text{V}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ pour lesquels x varie de 0,79 à 0,82 et y de 0 à 0,14. Les travaux antérieurs montrent que pour Na_xWO_3 une telle variation de x n'entraîne un changement de résistivité à température ambiante que de 20% environ [9]. Il est donc raisonnable de considérer que la variation de résistivité observée d'un échantillon à l'autre est essentiellement due au dopage par le vanadium d'autant que, comme prévu, ρ augmente avec y .

Nous avons mesuré les susceptibilités magnétiques de $\text{Na}_{0,79}\text{V}_{0,06}\text{W}_{0,94}\text{O}_3$ et $\text{Na}_{0,81}\text{V}_{0,14}\text{W}_{0,86}\text{O}_3$. La contribution des électrons de conduction a été déterminée à partir des susceptibilités molaires en effectuant les corrections suivantes:

$$\chi_{\text{él.}} = \chi_{\text{mes.}} - \chi_{\text{WO}_3} - x \chi_{\text{dia.Na}} \quad (38)$$

Pour χ_{WO_3} nous avons utilisé la valeur de 14×10^{-6} uem CGS déterminée antérieurement. La contribution diamagnétique des ions Na^+ a été estimée à partir de la valeur donnée dans les tables de Landolt-Börnstein [84]. Les susceptibilités obtenues ne varient pratiquement pas avec la température (Tableau IX).

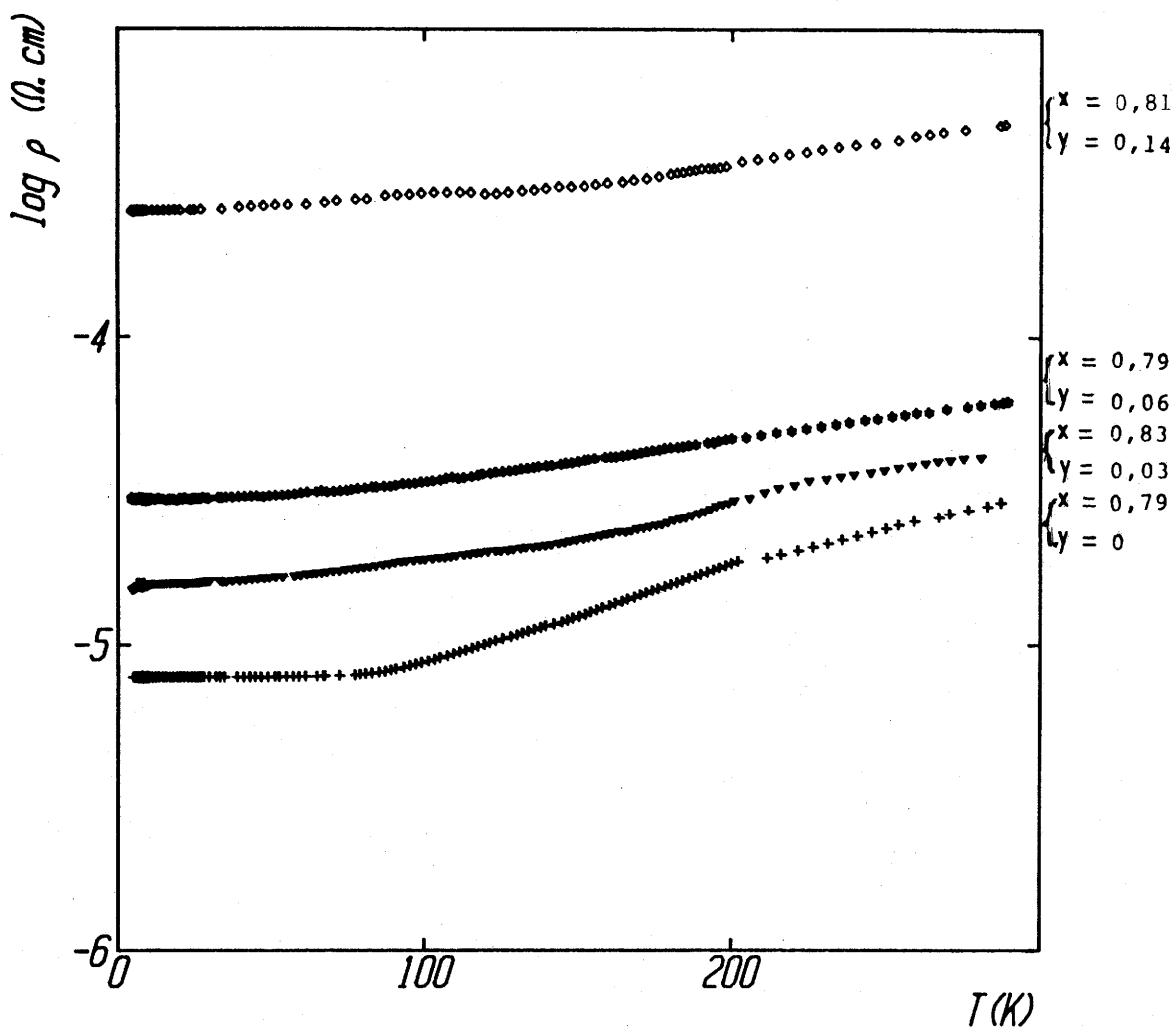


Fig. 37 - Variation thermique du logarithme de la résistivité électrique de $\text{Na}_x\text{V}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$.

TABLEAU IX

Susceptibilité magnétique de $\text{Na}_{0,79}\text{V}_{0,06}\text{W}_{0,94}\text{O}_3$
 et de $\text{Na}_{0,81}\text{V}_{0,14}\text{W}_{0,86}\text{O}_3$ (uem CGS mole⁻¹)

	χ (4 K)	χ (77 K)	χ (300 K)
$\text{Na}_{0,79}\text{V}_{0,06}\text{W}_{0,94}\text{O}_3$	50	48	45
$\text{Na}_{0,81}\text{V}_{0,14}\text{W}_{0,86}\text{O}_3$	100	80	70

Ce résultat exclut l'existence de moments localisés, c'est-à-dire la localisation d'électrons sur les atomes de vanadium pour former des ions V^{4+} .

Le paramagnétisme de Pauli que nous observons est en accord avec les nombreux travaux antérieurs sur Na_xWO_3 [9] et le comportement métallique de la résistivité. Les valeurs obtenues sont sensiblement supérieures à celles données dans la littérature pour $\text{Na}_{0,8}\text{WO}_3$ (30 uem CGS mole⁻¹) [91]. Cette augmentation de χ avec le taux de vanadium (Tableau IX) alors que la concentration en porteurs reste pratiquement constante peut être attribuée à une légère augmentation de la masse effective. Cette augmentation de m^* traduit, en fait, un certain rétrécissement de la bande de conduction $\pi_{\text{W-O}}^*$ lorsque le tungstène est substitué

par le vanadium. Un phénomène tout à fait analogue avait déjà été observé dans le cas de la substitution du tungstène par le tantale et de celle de l'oxygène par le fluor [89]. Il est toutefois clair que cette légère modification de la forme de la bande de conduction ne peut à elle seule expliquer l'augmentation considérable de résistivité observée lorsque le taux de vanadium atteint 0,14. Elle correspond donc à une forte diminution du libre parcours moyen, le produit $l.k_F$ restant néanmoins bien supérieur au critère de Ioffe-Refel (éq. (10)).

III-2-2-3- Phases orthorhombique PTBo et quadratique PBTt

La figure 38 présente la variation de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température pour des cristaux de composition $Na_{0,043}WO_3$ de la phase PTBo et de composition $Na_{0,11}WO_3$ de la phase PTBc. Elle donne également la conductivité d'un échantillon polycristallin de la phase PTBt de composition $Na_{0,08}WO_3$. Le comportement de tous ces échantillons est de type semiconducteur. Pour la phase PTBo ce caractère semiconducteur est clairement confirmé par la variation thermique du pouvoir thermoélectrique qui révèle une activation du nombre de porteurs (Fig. 39). Les énergies d'activation déduites du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité sont données au tableau X.

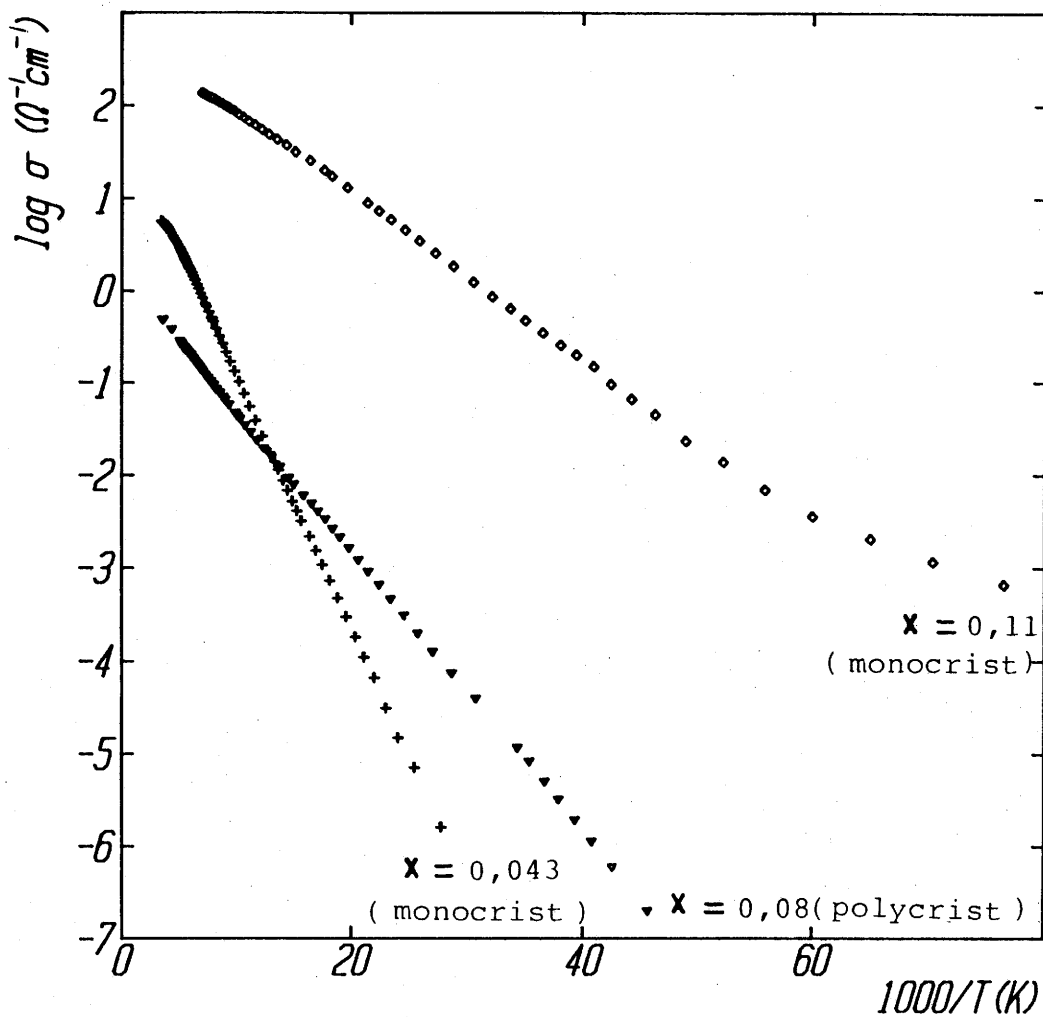


Fig. 38 - Variation du logarithme de la conductivité électrique de Na_xWO_3 (PTBt et PTBo) en fonction de l'inverse de la température.

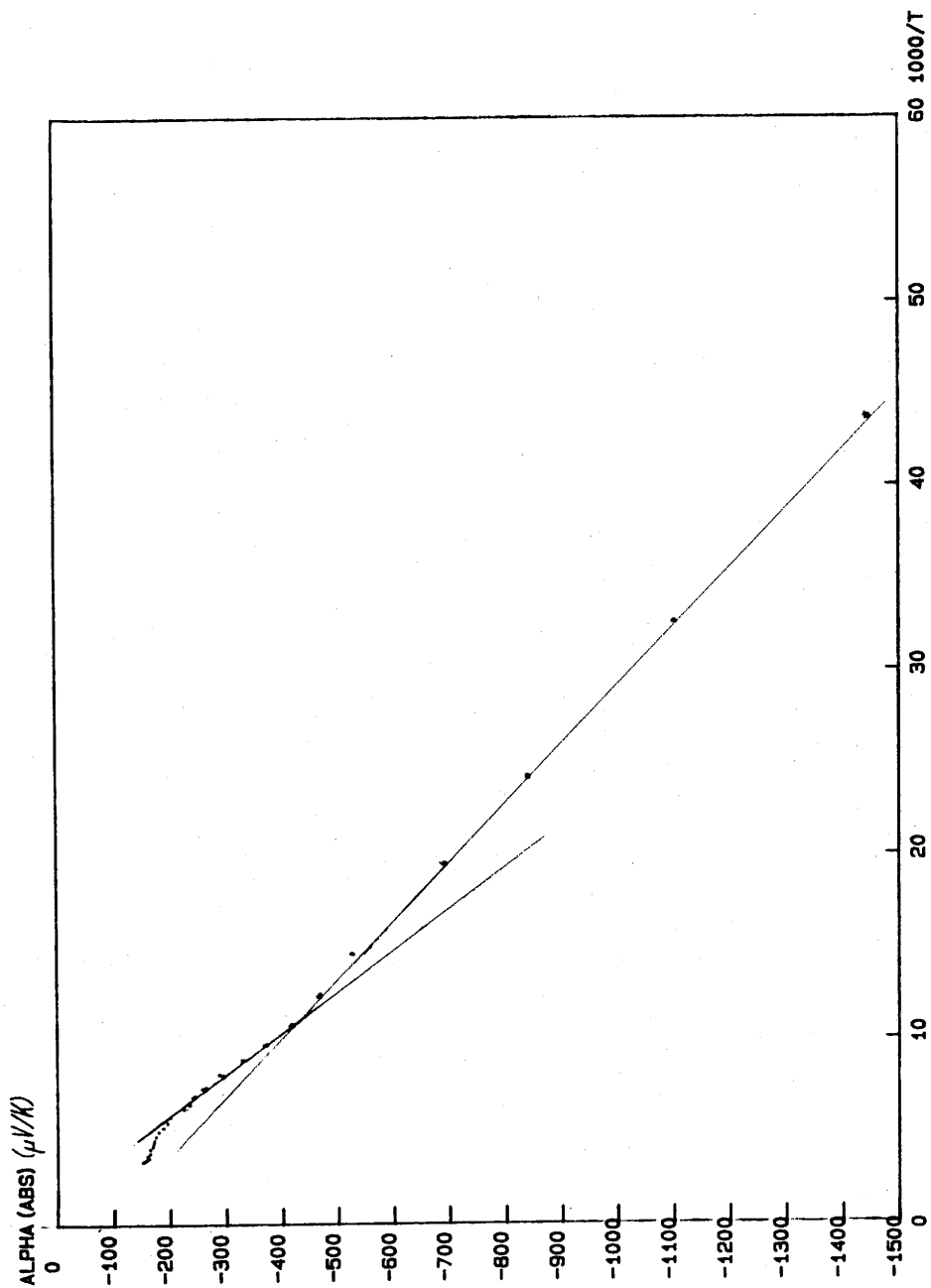


Fig. 39 - Variation du pouvoir thermoélectrique de $\text{Na}_{0,043}\text{WO}_3$ en fonction de l'inverse de la température.

TABLEAU X

Energies d'activation déduites de la variation thermique du pouvoir thermoélectrique (ΔE^α) et de la conductivité (ΔE^σ)

	ΔE^α (eV)	ΔE^σ (eV)
$\text{Na}_{0,043}\text{WO}_3$	0,039 (T < 80 K) 0,044 (T > 80 K)	0,053 (T < 80 K) 0,062 (T > 80 K)
$\text{Na}_{0,08}\text{NO}_3$	-	0,032 (T > 22 K)
$\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$	-	0,019 (T > 20 K)

Par contre les deux échantillons de la phase PTBt ont des pouvoirs thermoélectriques (Fig. 40) dont la valeur absolue a plutôt tendance à croître avec la température, ce qui montre que, du moins en deçà de la température ambiante, la conductivité est surtout due à des porteurs situés au niveau de Fermi. L'énergie d'activation de la conductivité de $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$ serait alors essentiellement celle de la mobilité. On note par ailleurs que pour $\text{Na}_{0,043}\text{WO}_3$ ΔE^σ est supérieure à ΔE^α ce qui signifie que, pour ce cristal également, la mobilité est thermiquement activée avec une énergie d'activation ($\Delta E^\sigma - \Delta E^\alpha$) d'ailleurs assez proche de la précédente. La valeur de 0,032 eV obtenue pour $\text{Na}_{0,08}\text{WO}_3$ est peut-être due à la nature polycristalline de l'échantillon.

Afin de mieux comprendre le comportement de $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$, nous avons effectué une mesure de susceptibilité magnétique entre 4 et 300 K (Fig. 41). La contribution des électrons d a été obtenue de la même manière que précédemment (éq.(38)). Au-dessus de 100 K la susceptibilité est très faible et pratiquement indépendante de la température, c'est-à-dire de type Pauli. A plus basse température elle augmente rapidement et χ^{-1} obéit à une loi de Curie. La constante de Curie correspondante est cependant de 1 à 2 ordres de grandeur inférieure à celle qui serait attendue de la concentration en électrons d si ceux-ci étaient tous localisés sous forme de W^{5+} .

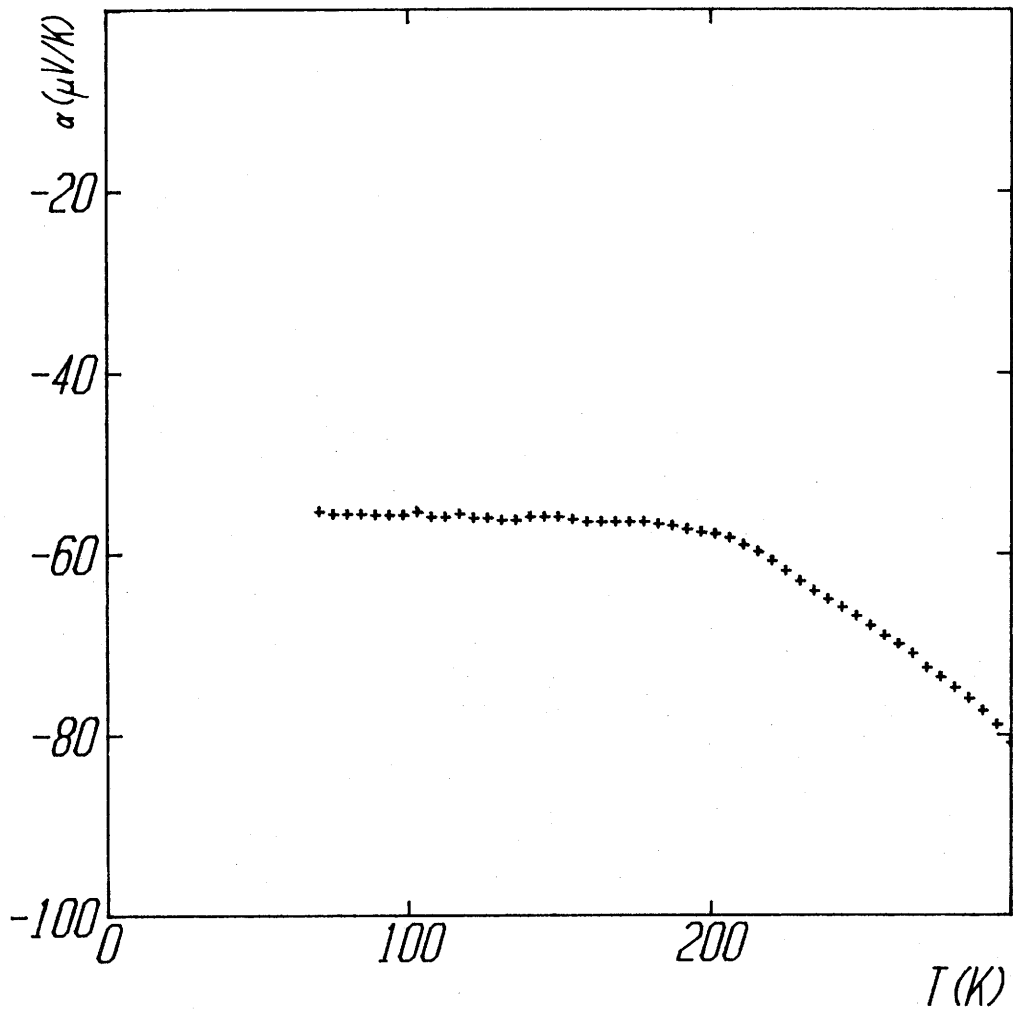


Fig. 40 - Pouvoir thermoélectrique de $\text{Na}_{0,08}\text{WO}_3$.

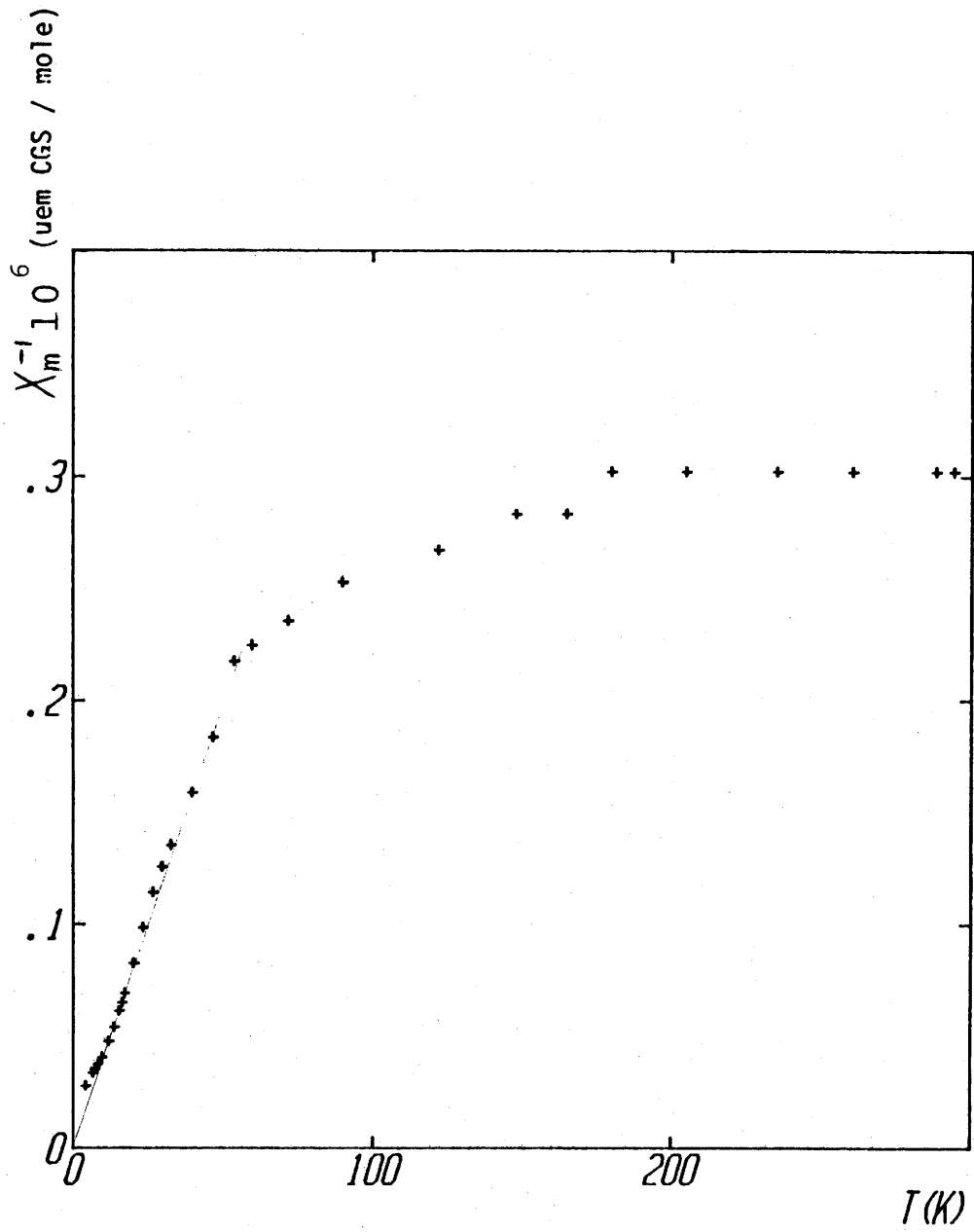


Fig. 41 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$.

La meilleure manière de rendre compte de ces résultats est, nous semble-t-il, de considérer que le niveau de Fermi se situe au bas de la bande de conduction ($\alpha < 0$) au-dessous du seuil de mobilité et que le transport électronique est dû à un mécanisme de hopping (σ thermiquement activé). A basse température le variable range hopping (§ I-7) entraîne la diminution de la pente de la courbe $\log \sigma = f(1/T)$. Dans le domaine linéaire le hopping serait plutôt entre proches voisins (Miller-Abrahams) (cf. §-I-7-a).

Des mesures de photoémission ont montré que la densité d'état au niveau de Fermi était extrêmement faible [95]. Dans le cadre du modèle proposé ceci correspondrait à la formation d'un "Coulomb gap" (cf. I-12). L'existence d'interactions coulombiennes peut expliquer du moins qualitativement le comportement magnétique observé [96].

Le comportement de $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$ est voisin de celui de $\text{Li}_{0,087}\text{WO}_3$ [8] et de celui de $\text{WO}_{2,91}\text{F}_{0,09}$ [16] qui ont des concentrations en électrons d du même ordre de grandeur. La comparaison ne peut être faite qu'entre 77 et 300 K, domaine de température pour lequel les données concernant les deux derniers composés sont disponibles. Dans ce domaine de température elles ne permettraient pas d'ailleurs, de trancher facilement entre un comportement métallique et un comportement semiconducteur. C'est en fait là une des raisons qui ont motivé la présente étude qui montre par l'extension des mesures jusqu'à 4 K que le comportement de $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$ est effectivement semiconducteur mais que la localisation électronique est en fait de type Anderson.

III-3- Bronzes de tungstène et de césium

III-3-1- Croissance cristalline

Pour les raisons évoquées dans l'introduction de ce mémoire, il semblait intéressant d'étudier l'évolution de la température critique de la phase hexagonale HTB lorsque x décroît au-dessous des valeurs déjà étudiées par les auteurs antérieurs. Ces valeurs correspondant à la limite inférieure du domaine d'existence de la phase HTB à l'équilibre thermodynamique, nous avons tenté d'obtenir des monocristaux de cette phase pour des taux de césium plus faibles sous forme métastable. Rappelons, par exemple, qu'un processus de désintercalation a permis à LIGHTSEY et al. [9] d'obtenir des cristaux du bronze cubique Na_xWO_3 pour $x=0,22$ alors que la limite inférieure du domaine est de 0,30. Les essais de désintercalation du césium par un procédé analogue à celui utilisé par LIGHTSEY s'étant révélés plutôt infructueux, nous avons imaginé d'essayer de préparer des bronzes mixtes de césium et lithium dans l'espoir que ce dernier élément serait plus facile à désintercaler. Ceci nous a amenés à effectuer des électrolyses de mélanges de tungstate de césium, WO_3 et tungstate de lithium. Comme le montre le tableau XI, le taux de lithium reste extrêmement faible dans les cristaux de la phase HTB.

Nous n'avons pu obtenir de monocristaux à la cathode que pour des rapports $\frac{|\text{Cs}|}{|\text{W}|}$ supérieurs à 0,8, ce qui conduit à des monocristaux Cs_xWO_3 dont la teneur en césium correspond à une valeur de x comprise entre 0,30 et 0,33 (Tableau XI). En effet lorsque la concentration en césium dans le bain d'électrolyse diminue, la température de fusion augmente fortement rendant plus difficile la mise en oeuvre de l'électrolyse.

TABLEAU XI

Croissance cristalline des bronzes de tungstène, de césium et de lithium

Croissance par réduction électrolytique									
N° d'échantillon	Rapport $\frac{[Cs]}{[W]}$ dans le bain	Rapport $\frac{[Li]}{[W]}$ dans le bain	Température de fusion (°C)	Température d'électrolyse (°C)	Composition du cristal	Structure	Paramètres (Å)		
183	1	0	830	860	$Cs_{0,33}WO_3$	HTB	$a = 7,420 \pm 0,001$ $c = 7,622 \pm 0,001$		
185	1	0,6	760	820	$Cs_{0,47}Li_{0,08}W_{0,92}O_3$	pyrochlore	$a = 10,322 \pm 0,001$		
210	0,8	0	850	890	$Cs_{0,30}WO_3$	HTB	$a = 7,412 \pm 0,001$ $c = 7,613 \pm 0,001$		
212	0,8	0,2	820	840	$Cs_{0,308}Li_{0,005}WO_3$	"	"		
215	0,8	0,4	780	820	$Cs_{0,305}Li_{0,01}W_{0,99}O_3$	"	"		
219	0,8	0,6	760	780	$Cs_{0,315}Li_{0,02}W_{0,98}O_3$	"	"		
Croissance en tube scellé									
N° d'échantillon	Composition initiale	Température (°C)	Durée (jour)	Composition des cristaux	Structure	Paramètres (Å)			
240	$Cs_{0,15}WO_3$	950	5	$Cs_{0,17}WO_3$	HTB	$a = 7,406 \pm 0,001$ $c = 7,576 \pm 0,001$			
241	$Cs_{0,18}WO_3$	950	5	$Cs_{0,20}WO_3$	HTB	$a = 7,412 \pm 0,001$ $c = 7,594 \pm 0,001$			
194	$Cs_{0,25}WO_3$	950	5	$Cs_{0,10}WO_3$	ITB	$a_c = 2 \times 23,831 \pm 0,004$ $b = 7,377 \pm 0,001$			
195	$Cs_{0,20}WO_3$	950	5	$Cs_{0,10}WO_3$	ITB	$c = 2 \times 3,866 \pm 0,001$ "			

Les cristaux plus pauvres en césium ont été obtenus soit par désintercalation du césium, soit par croissance en tube scellé selon la méthode décrite par les auteurs antérieurs [97]. Les résultats sont également donnés au tableau XI.

III-3-2- Caractérisation cristallographique

Le césium et le tungstène ont été dosés à la microsonde électronique de Castaing. Le taux de lithium a été déterminé par spectrométrie d'émission atomique. Le degré d'oxydation du tungstène a été déterminé à partir des résultats d'ATG et la concentration en oxygène en a été déduite selon la méthode décrite à l'annexe D (§ D-5). Les résultats sont donnés au tableau XI pour les cristaux étudiés.

Pour la phase HTB, le très faible taux de lithium explique que les paramètres cristallins soient pratiquement égaux à ceux des bronzes non dopés correspondants dont l'évolution avec x est donnée à la figure 42.

a) Phase hybride de type ITB

Pour un taux d'insertion $x < 0,11$, nous obtenons une phase orthorhombique de type ITB. Nous avons étudié des cristaux de composition $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ($\Delta x = \pm 0,01$) obtenus en tube scellé. Ils se présentent sous forme de fines aiguilles de couleur noire.

Le tableau XII donne l'indexation des diffractogrammes X. Les clichés de diffraction et les images électroniques confirment bien la structure de type ITB (Fig. 43).

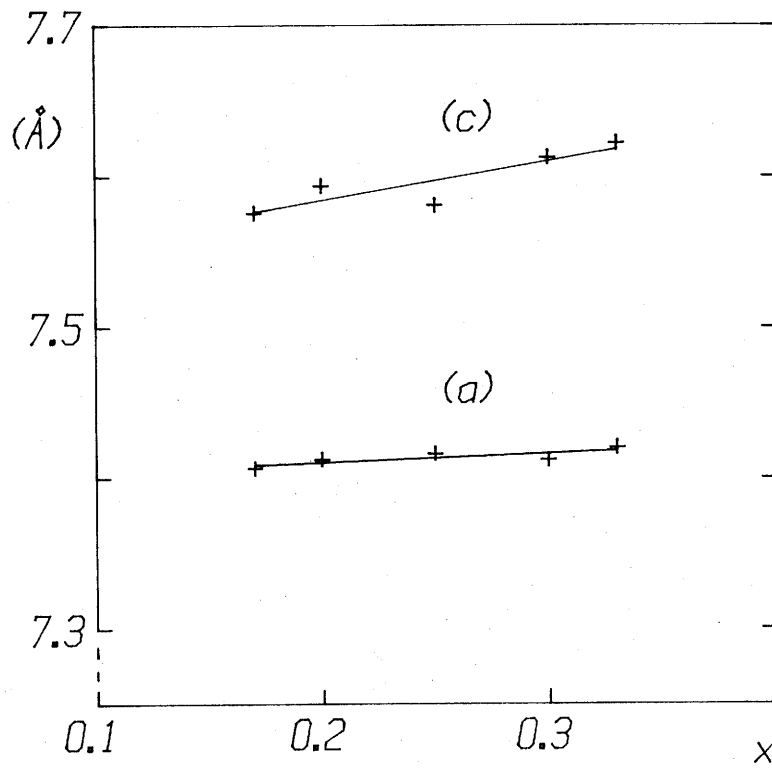


Fig. 42 - Variation des paramètres de maille de la phase Cs_xWO_3 HTB.

TABLEAU XIIIndexation du spectre X de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB (1,4)

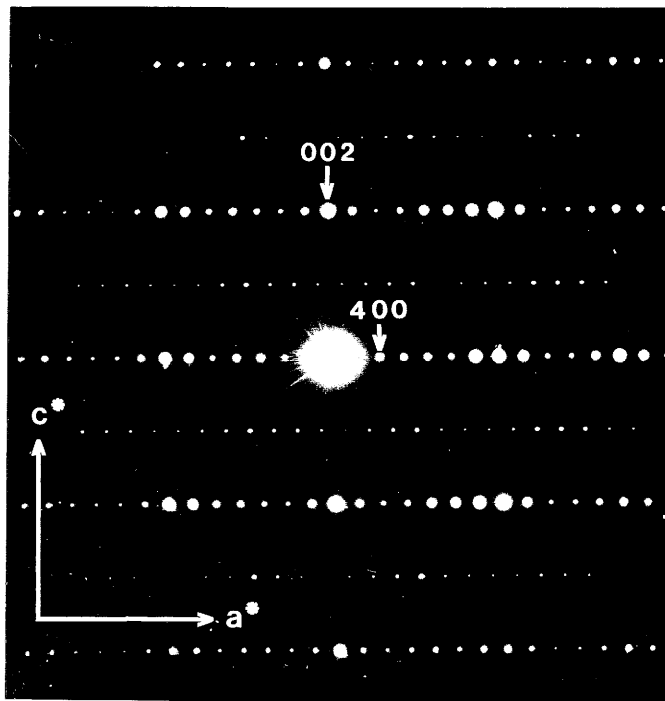
h k l	Intensité*	$d_{\text{obs.}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc.}} (\text{Å})$
8 0 0	t.f	5,967	5,958
10 0 0	t.f	4,767	4,766
12 0 0	F	3,964	3,972
0 2 0	F	3,687	3,688
2 2 0	m	3,642	3,645
4 2 0	f	3,525	3,524
14 0 0	F	3,405	3,404
6 2 0	m	3,341	3,345
13 1 0	f	3,280	3,283
3 2 1	f	3,257	3,258
8 2 0	F	3,133	3,136
14 1 0	f	3,088	3,091
16 0 0	t.f	2,980	2,979
10 2 0	f	2,913	2,917
12 2 0	m	2,701	2,703
11 1 2	f	2,686	2,686
1 0 3	m	2,571	2,573
3 0 3	t.f	2,543	2,544
14 2 0	m	2,498	2,501
1 3 0	f	2,446	2,446
1 3 1	t.f	2,340	2,340
16 2 1	f	2,222	2,220
13 0 3	m	2,107	2,108
20 0 2	f	2,031	2,029
16 2 2	t.f	1,987	1,988
9 2 3	f	1,962	1,962
12 2 3	f	1,865	1,865
12 3 2	m	1,839	1,839
3 3 3	t.f	1,769	1,768

$$a = 2 \times 23,831 \pm 0,004$$

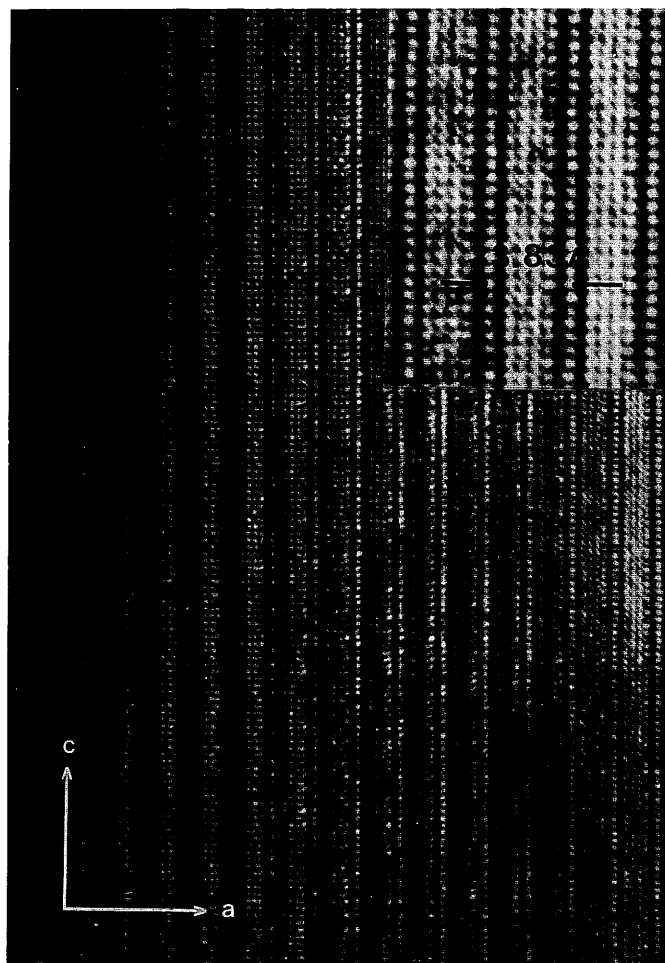
$$b = 7,377 \pm 0,002$$

$$c = 2 \times 3,866 \pm 0,01$$

* F : fort
 m : moyen
 f : faible
 t.f : très faible



(a)



(b)

Fig. 43 - Cliché de diffraction électronique (a) et image de réseau correspondante (b) selon l'axe de zone [010] de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ de structure ITB (1, 4).

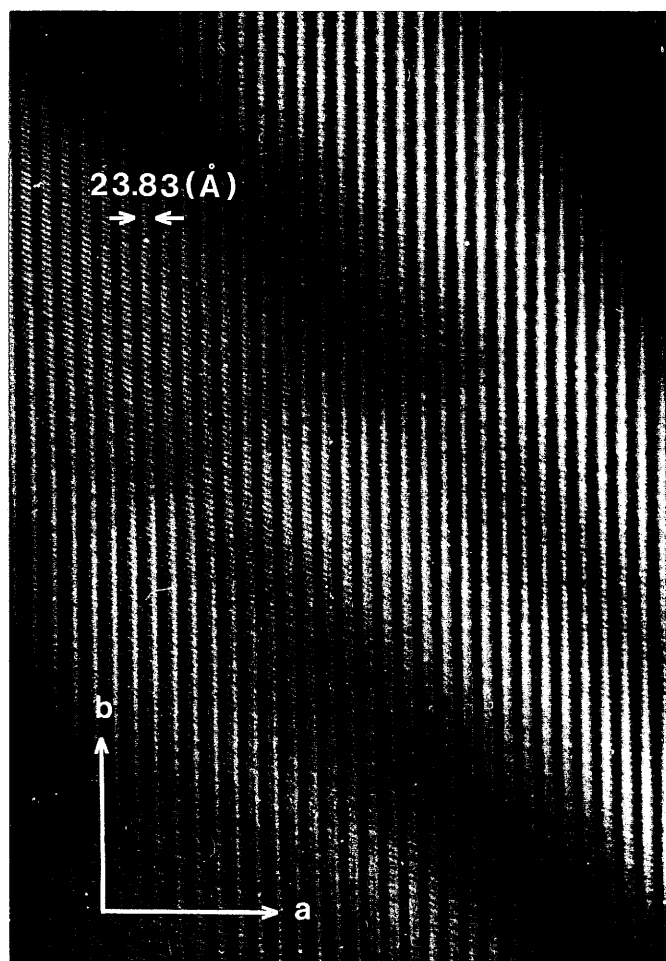
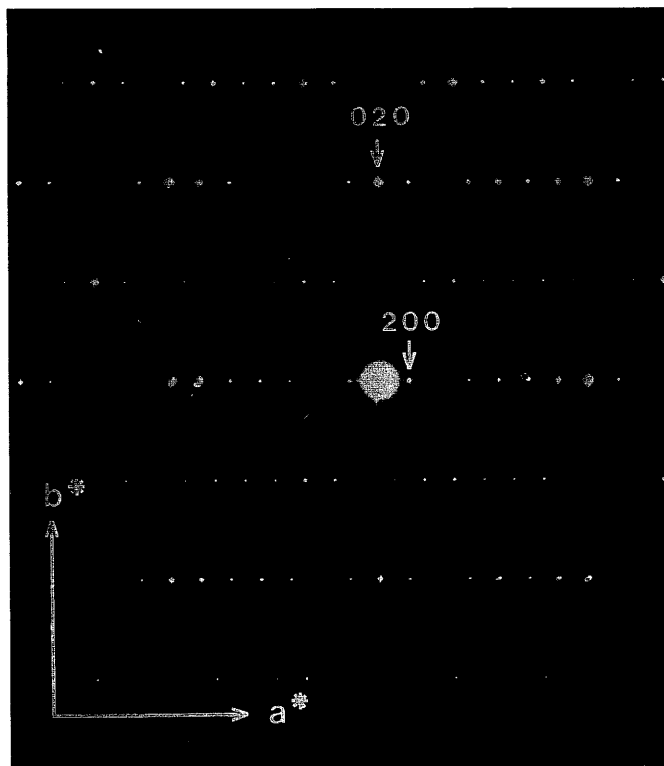


Fig. 43 bis - Cliché de diffraction électronique (c) et image de réseau correspondante (d), selon l'axe de zone $[001]$ de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ de structure ITB (1,4).

Le modèle de KIHNBORG, que nous avons rappelé ci-dessus (§ III-1) permet de déterminer à quel membre de la famille appartiennent nos cristaux. Les clichés de diffraction nous donnent:

$$a' = 23,83 \text{ \AA}, \quad \text{soit } a = 47,66 \text{ \AA}$$

indices h' des taches intenses : 6, 7 soit $h = 12, 14$

Le tableau VII nous conduit à la famille (1, 4). Ce résultat est clairement confirmé par les images de réseau (Fig. 43-b). HUSSAIN a montré que cette famille était fréquemment observée dans le système K_xWO_3 , mais n'a jamais été signalée auparavant pour les bronzes ITB au césium qui présentent le plus souvent les configurations (1, 6) et (1, 7). Comme l'a également souligné HUSSAIN, ce résultat confirme le caractère métastable de ces configurations dont les énergies de formation sont très voisines.

b) Phase pyrochlore

Des monocristaux de forme octaédrique ont été obtenus par l'électrolyse du mélange de Cs_2WO_4 , WO_3 et de Li_2WO_4 (Tableau XI). Le spectre de diffraction X dont l'indexation est donnée au tableau XIII révèle une structure cubique de type pyrochlore. Un cliché de Laue nous a permis de confirmer le groupe spatial $F3dm$. Les mêmes méthodes d'analyse que pour la phase HTB donnent la composition $Cs_{0,47}Li_{0,08}W_{0,92}O_3$, ce qui nous conduit à la formulation générale :

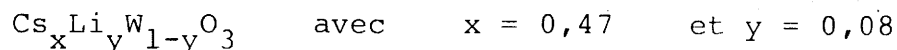
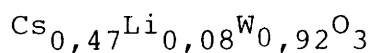


TABLEAU XIII

Indexation du spectre X de la phase pyrochlore



h k l	d _{obs.} (Å)	d _{calc.} (Å)	I _{obs.}	I _{calc.} (8b)	I _{calc.} (16d)
1 1 1	5,9634	5,960	298	288	84
0 2 2	3,6500	3,650	168	135	2
1 1 3	3,1141	3,1124	1000	1000	22
2 2 2	2,9819	2,9799	481	494	1000
0 0 4	2,5808	2,5807	55	46	391
1 3 3	2,3688	2,3682	15	15	1
2 2 4	2,1076	2,1071	36	33	6
3 3 3	1,9871	1,9866	354	326	10
0 4 4	1,8248	1,8248	362	358	374
1 3 5	1,7450	1,7448	46	41	5
2 6 0	1,6314	1,6321	55	46	1
3 3 5	1,5739	1,5741	150	136	5
2 2 6	1,5546	1,5562	212	203	382
4 4 4	1,4886	1,4899	25	24	112
1 1 7	1,4446	1,4454	40	30	9
2 4 6	1,3779	1,3794	40	35	0
3 5 5	1,3422	1,3438	221	216	1
0 0 8	1,2884	1,2903	52	53	54
6 6 0	1,2159	1,2165	16	15	2
5 5 5	1,1913	1,1920	98	95	1

$$a = 10,322 \text{ \AA}$$

$$R = 0,045$$

$$R = 0,67$$

La valeur relativement faible du rayon ionique du lithium ($r_{Li^+}=0,76$) semble donc lui permettre d'occuper le même site octaédrique 16(c) que le tungstène dans le sous-réseau $[B_2X_6]$. Comme nous l'avons rappelé ci-dessus deux sites sont disponibles pour les atomes de grande taille tels que le césium : un site 16(d) qui se situe au centre d'hexagones gauches et un site 8(b) au centre de gravité des quatre sites précédents qui restent disponibles en l'absence d'un septième anion. La faible distance entre ces deux sites ($\sim 2,30 \text{ \AA}$) exclut leur occupation simultanée [98]. Les résultats publiés antérieurement pour des pyrochlores de formule générale A_xMX_3 ($A = K, Rb, Cs, Tl$; $M = Nb, Ta, Mo, W$; $X = O, F$) avec $x < 0,50$ montrent que les atomes A vont préférentiellement en site 8(b) [98, 99, 100]. Nous avons confirmé ce résultat en effectuant un calcul des intensités de raies en supposant que les atomes de césium occupent les uns ou les autres des sites 8(b) ou 16(d) (Tableau XIII). Le facteur de reliabilité est égal à 0,045 dans la première hypothèse et à 0,67 dans la seconde. Les bronzes de structure pyrochlore semblent plutôt rares : en effet dans les pyrochlores, le tungstène est le plus souvent à son degré d'oxydation maximal (VI). L'existence d'électrons d dans le cristal obtenu nous a incités à en étudier les propriétés électriques.

III-3-3- Propriétés électriques

a) Phases HTB et ITB

Nous avons confirmé le caractère métallique de la phase HTB ($0,17 \leq x \leq 0,33$) ainsi que son comportement supraconducteur à basse température (Fig. 44 et 45).

La figure 44 montre également la variation thermique du logarithme de la résistivité électrique de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ de type ITB (1, 4) dans la direction c , dont le comportement est manifestement métallique, ce qui est confirmé par un paramagnétisme de Pauli. Lorsque la température décroît la résistivité tend vers une valeur constante et augmente même très légèrement avant de décroître à nouveau brusquement à 2K (Fig. 46). Ce phénomène n'est pas sans rappeler celui de certains oxydes à haute T_c tels que $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Afin de contrôler si cette chute de ρ pouvait être due à une éventuelle transition vers un état supraconducteur nous avons effectué une mesure de susceptibilité magnétique à faible champ (100 G) à l'aide d'un SQUID. La figure 47 montre qu'effectivement la susceptibilité devient négative au-dessous de 6 K.

La faible valeur absolue de la susceptibilité ne permet pas de trancher définitivement sur le caractère supraconducteur de la phase ITB. En effet les mesures ont dû être effectuées sur des échantillons comportant une vingtaine de cristaux. Une rapide estimation montre que quelques pourcents de phase HTB ($x = 0,20$), soit un seul cristal sur l'ensemble, suffiraient à expliquer la

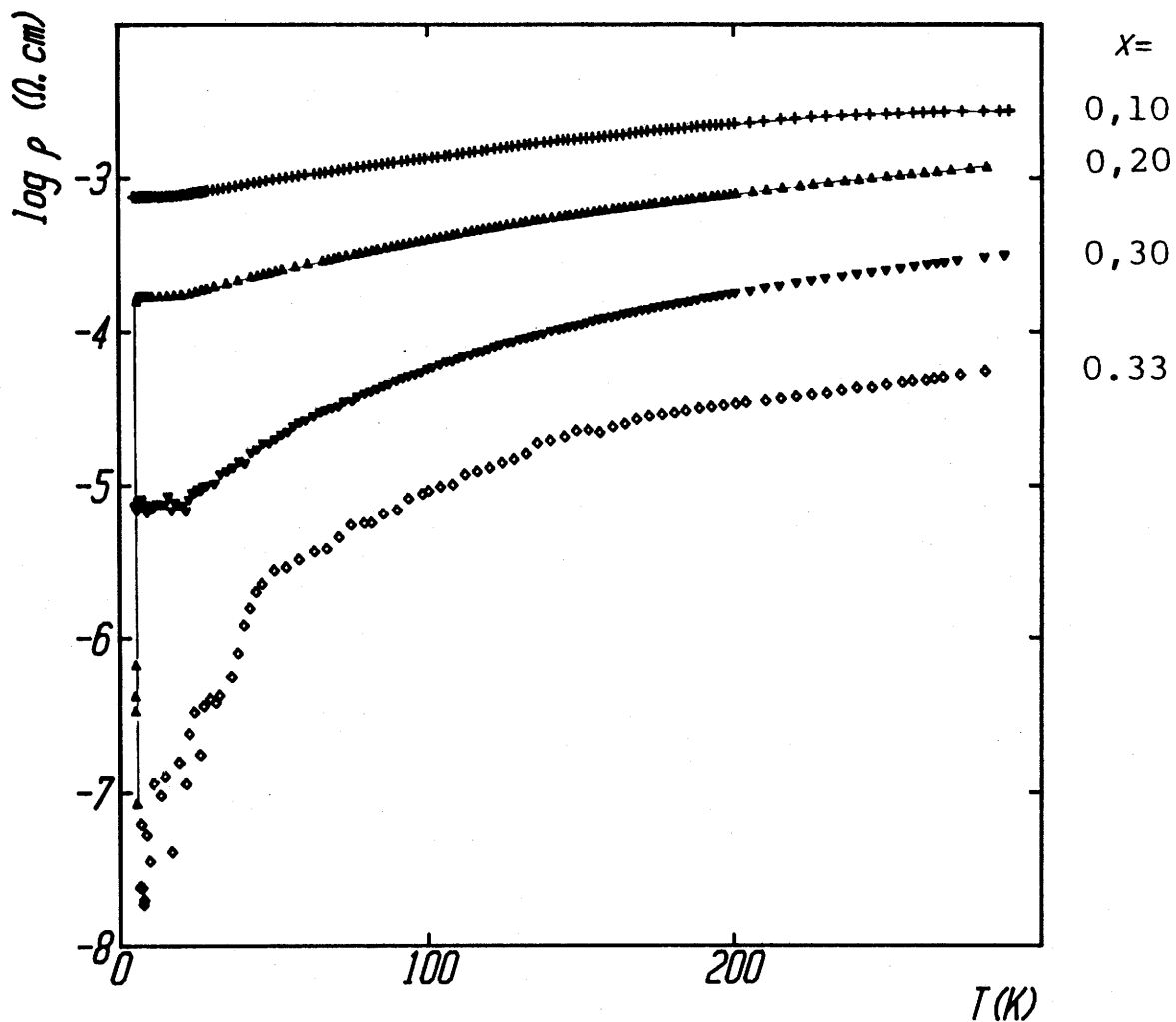


Fig. 44 - Variation thermique du logarithme de la résistivité des cristaux Cs_xWO_3 de structure HTB et ITB selon l'axe c.

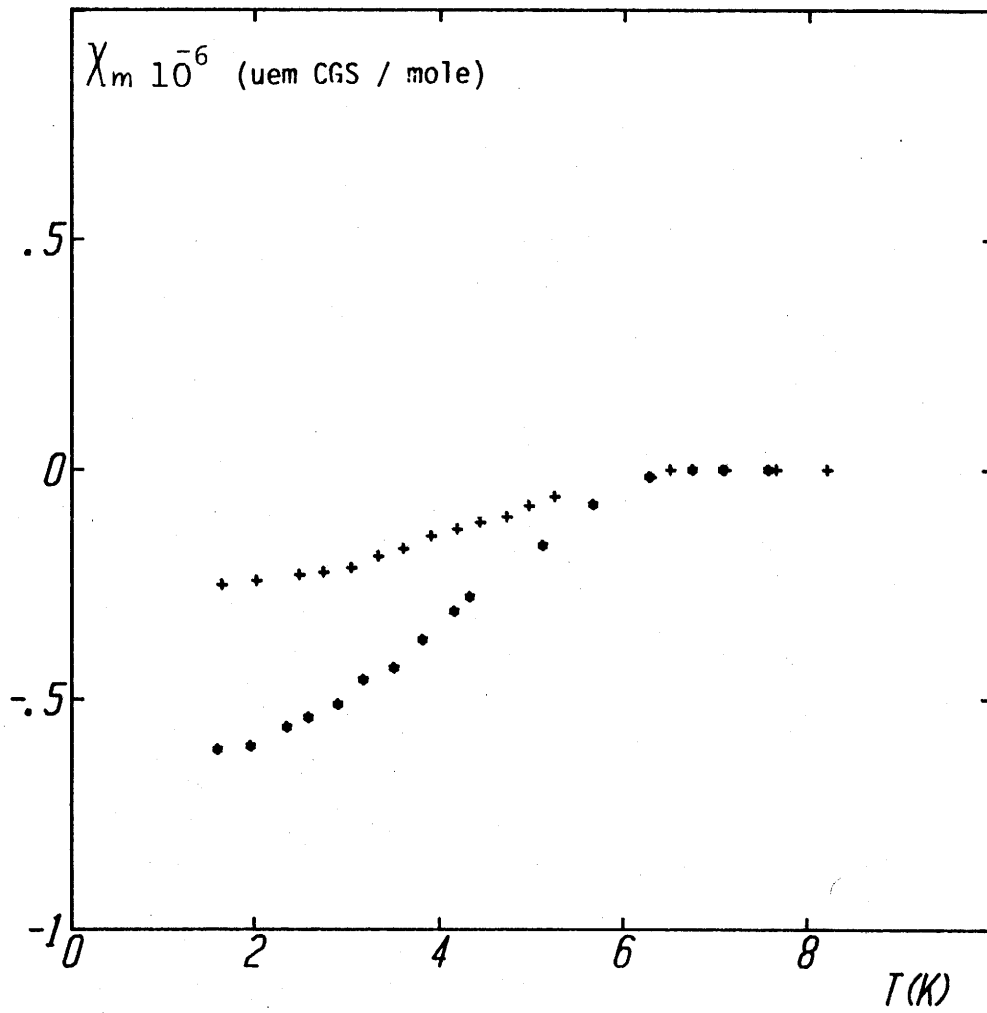


Fig. 45 - Effet Meissner (+) et effet shielding (*) du composé $\text{Cs}_{0,17}\text{WO}_3$ de structure HTB.

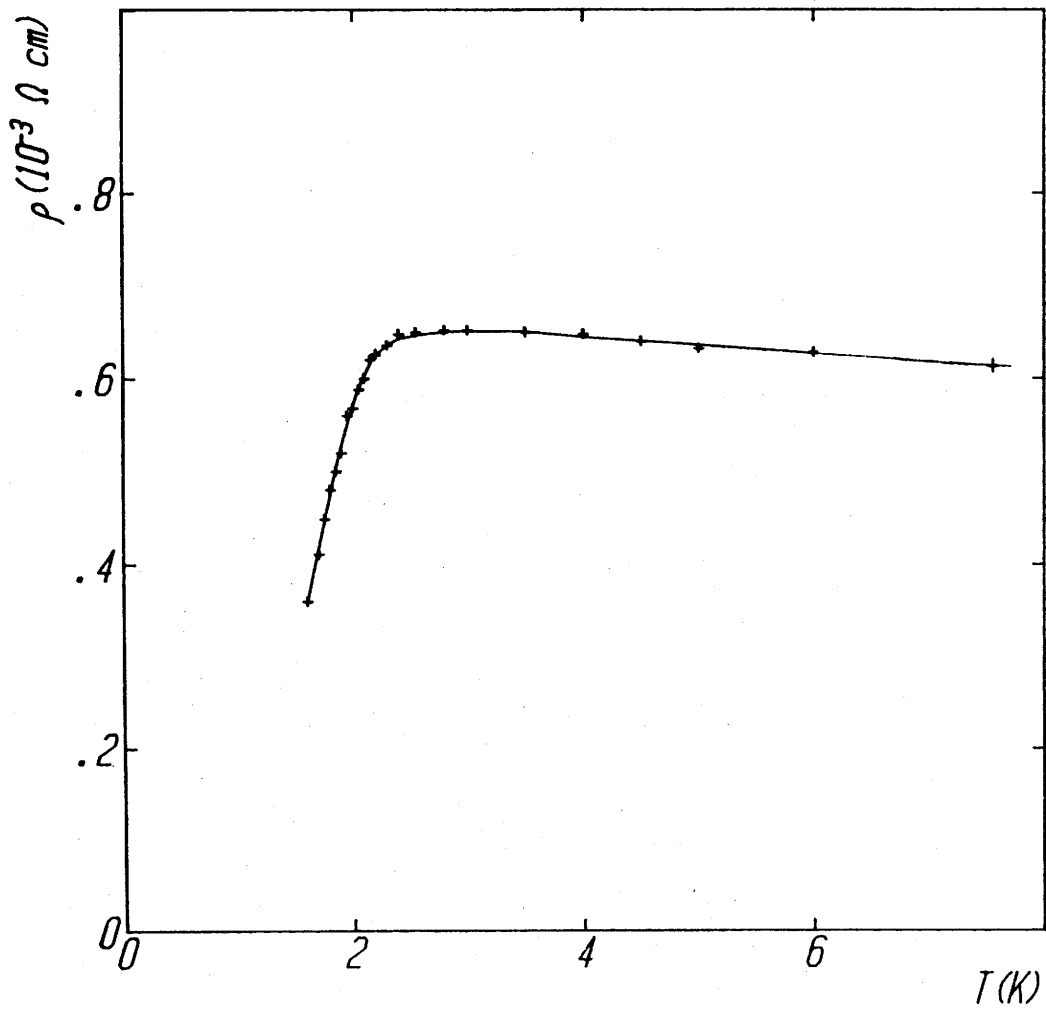


Fig. 46 - Variation thermique de la résistivité électrique d'un cristal de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB (1, 4) à très basse température.

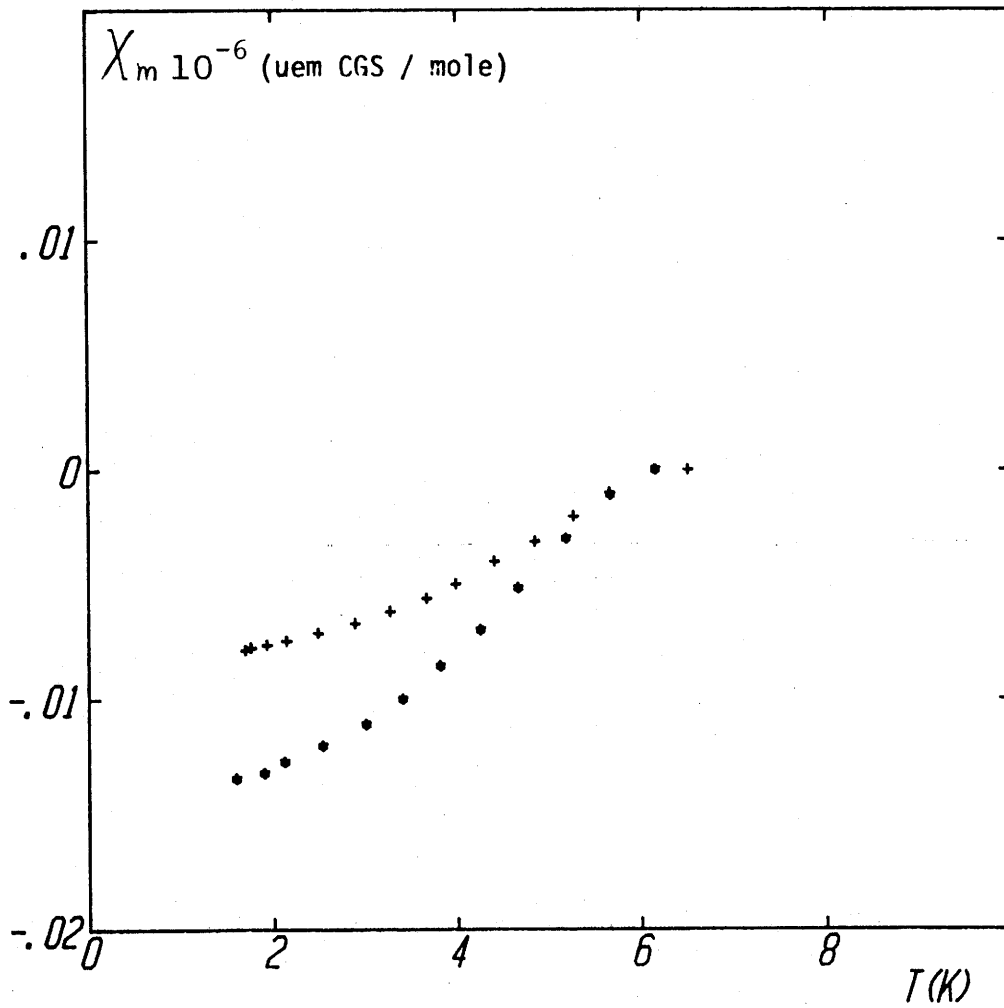


Fig. 47 - Effet Meissner (+) et effet shielding (*) du composé $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB (1, 4).

valeur observée. Il est donc difficile de dire si la transition révélée par la chute de ρ à 2 K est entre un état métallique normal et un état supraconducteur ou bien entre deux états métalliques normaux.

Contrairement à $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$ qui est semiconducteur, comme nous l'avons montré précédemment, $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$, qui comporte un nombre d'électrons d très voisin, est métallique. La différence de structure, PTBt pour le premier et ITB pour le second, est donc responsable de la différence de comportement. Ce résultat est apparemment en contradiction avec celui obtenu par HUSSAIN sur un cristal de $\text{Rb}_{0,10}\text{WO}_3$ [57]. Cet auteur trouve, en effet, un comportement semiconducteur avec une énergie d'activation de 0,04 eV. Cependant il ne précise ni à quel membre de la famille ITB appartient ce cristal, ni dans quelle direction a été effectuée la mesure.

Une explication simple peut être donnée du comportement métallique de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$. Dans la phase ITB les atomes de césium occupent les sites hexagonaux. Pour un ITB de type (1,n) le taux de remplissage de ces sites est donné par $x(2+n)$ (cf. § III-1-3), soit pour $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ de type (1, 4) un taux de remplissage de 60%. Un tel taux de remplissage des tunnels hexagonaux correspond dans la phase HTB à la composition $\text{Cs}_{0,20}\text{WO}_3$. Dans cette description les couches contenant les tunnels hexagonaux confèreraient donc leur caractère métallique à nos cristaux de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB du moins dans la direction parallèle à l'axe c . La taille de nos cristaux, en forme d'aiguilles, ne nous a pas permis, malheureusement, de mesurer la conductivité électrique perpendiculaire à l'axe c .

b) Phase pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$

Le comportement semiconducteur de la phase pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$ (Fig. 48) s'explique par le degré d'oxydation du tungstène égal à 5,92, valeur pour laquelle les bronzes de tungstène sont généralement semiconducteurs, à l'exception de la phase ITB, comme nous venons de le montrer pour $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$.

Le signe négatif du pouvoir thermoélectrique (Fig. 49) montre que les porteurs sont des électrons. Sa valeur absolue relativement importante par exemple par rapport à celle des HTB montre une forte localisation électronique. Il ne s'agit pas cependant d'un semiconducteur "classique" dans lequel la conductivité serait due à des porteurs thermiquement excités vers les états délocalisés d'une bande de conduction auquel cas α serait donné par l'équation 32. Ceci est confirmé par la faible valeur de la susceptibilité magnétique (Fig. 50).

La variation thermique de α montre au contraire que le nombre de porteurs ne varie pas avec la température (même à 4K) (cf. § I-12). Nous en concluons que les porteurs sont localisés au voisinage du niveau de Fermi et qu'ils se déplacent par un mécanisme de sauts thermiquement activés ("hopping").

L'existence d'un nombre non entier d'électrons d par atome de tungstène, et, l'ensemble des résultats obtenus excluent, à notre avis, que la localisation électronique soit due aux corrélations. Elle est alors plus probablement de type Anderson,

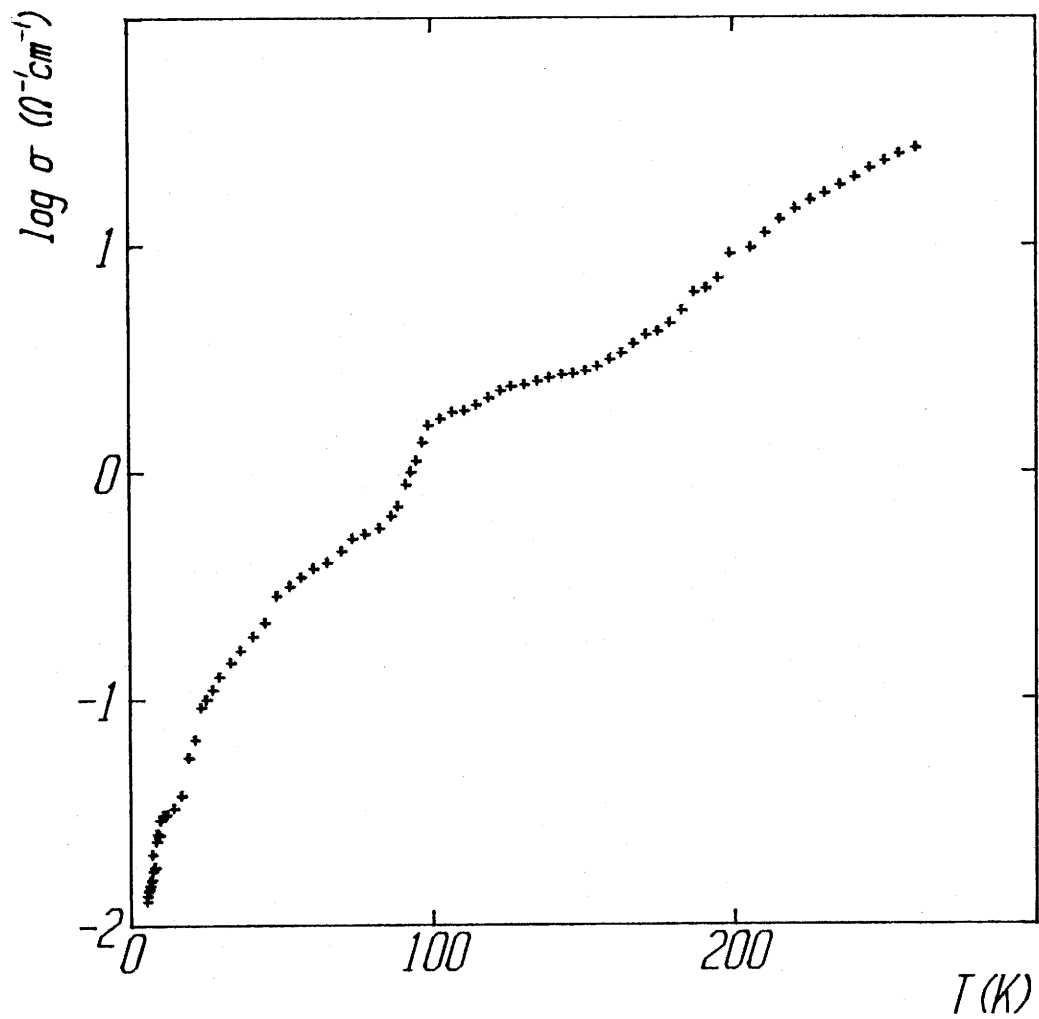
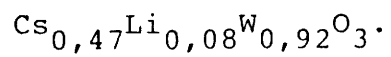


Fig. 48 - Variation thermique du logarithme de la conductivité électrique du bronze pyrochlore



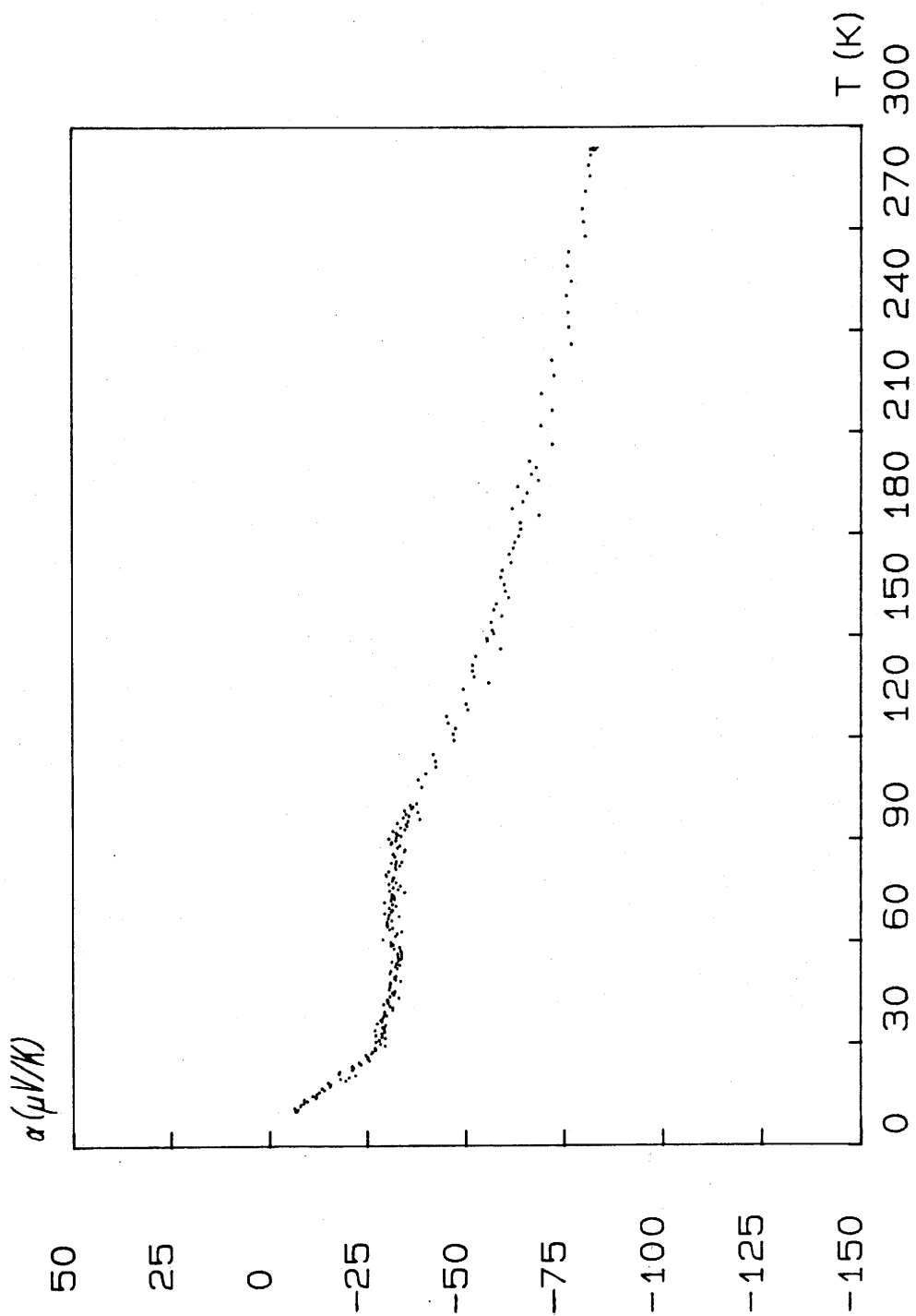


Fig. 49 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique du bronze pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$.

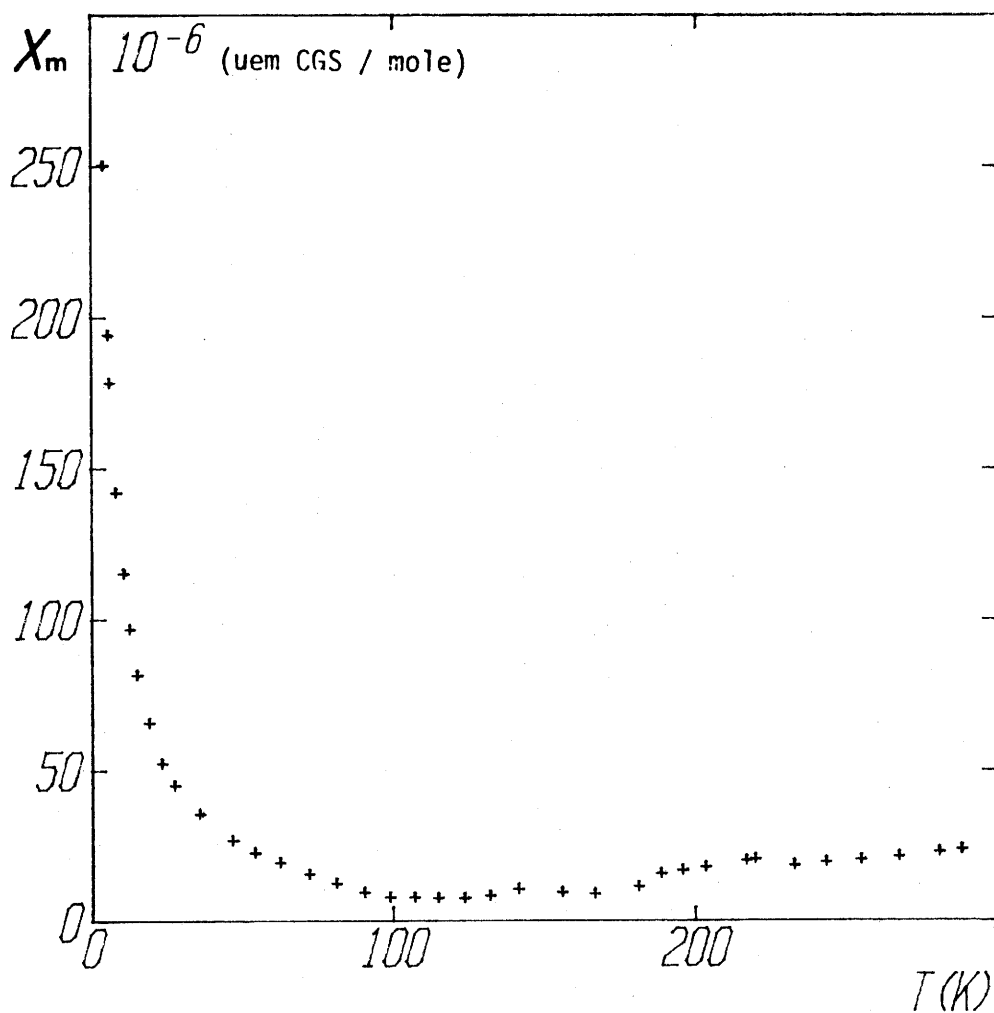


Fig. 50 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique du bronze pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$.

résultant d'une distribution plus ou moins désordonnée des atomes de lithium. Avec environ 0,08 électron d par atome de tungstène le niveau de Fermi serait alors situé au-dessous du seuil de mobilité.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS

Ce travail avait quatre objectifs. Dans la première partie nous avons voulu faire un rapide bilan des théories modernes qui peuvent permettre au chimiste du solide de mieux comprendre les propriétés de transport électronique des matériaux qu'ils élaborent et en particulier des oxydes à valence mixte présentant une non stœchiométrie plus ou moins importante.

Le deuxième objectif nous a amenés à étudier la cristallochimie de divers systèmes $M_{1-x}^{3+}M_x^{4+}WO_4$ tels que $Cr_{1-x}W_{1+x}O_4$, $Al_{1-x}Ti_xWO_4$ et par extension les systèmes $Ti_{1-x}W_{1+x}O_4$ et $Cr_{1-x}Ti_xMoO_4$. La transition métal-non métal, observée dans le système $Cr_{1-x}W_{1+x}O_4$, a été attribuée à l'augmentation des distances moyennes W-W lorsque x diminue. Cette augmentation des distances W-W a été simplement corrélée aux propriétés électroniques. Les propriétés de transport de la phase rutile métallique ont été interprétées sur la base de théories récentes tenant compte des rôles joués respectivement par le libre parcours moyen inélastique et par les corrélations électroniques (effet Altshuler-Aronov).

Les travaux sur les bronzes oxygénés de tungstène nous ont amené à effectuer par électroréduction de sels fondus, la croissance de cristaux contenant un élément dopant, vanadium dans le cas des bronzes de sodium et lithium dans le cas des bronzes de césium. L'expérience a montré qu'il n'était pas possible d'obtenir des taux de substitution ou d'insertion élevés de l'un ou de l'autre de ces éléments. Dans le système métallique $\text{Na}_x\text{V}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ ($x \approx 0,80$) où l'absence d'ions V^{4+} localisés a été confirmée par le comportement magnétique, le vanadium est un centre de diffusion des porteurs efficace.

Le troisième objectif visait à préciser le comportement de la phase PTBt Na_xWO_3 pour x tendant vers la valeur limite ($x \approx 0,11$) de son domaine d'existence. En effet les résultats antérieurs ne permettaient pas de trancher clairement entre un comportement métallique ou non. L'extension des mesures de conductivité à basse température a permis de montrer que cette phase n'était pas réellement métallique ($\sigma(T=0) \rightarrow 0$).

Au contraire de $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$, $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ est métallique. La différence de comportement a pu être expliquée simplement sur la base de considérations structurales : la localisation des atomes de césium dans les couches formées par les tunnels hexagonaux de la phase ITB y entraîne une concentration électronique aussi élevée que dans la phase métallique HTB pour $x \approx 0,20$. L'étude du

système Cs_xWO_3 avait pour but une tentative de corrélation entre l'évolution des propriétés supraconductrices et la transition métal-non métal qui constituait notre quatrième objectif. L'existence d'un domaine biphasé entre les phases HTB et ITB ne permet pas de suivre de façon continue une telle évolution lorsque x diminue. En revanche, nous avons montré que bien que toujours métallique, la phase ITB n'est pas supraconductrice du moins au-dessus de 2 K. Une chute brutale de résistivité au voisinage de cette température pourrait justifier une étude complémentaire ultérieure.

Au cours des expériences de croissance par électroréduction de mélanges fondus de tungstate de césium, de tungstate de lithium et WO_3 , nous avons obtenu un bronze de structure pyrochlore dont le comportement électrique semiconducteur a été attribué à un phénomène de localisation d'Anderson. Nous avons, par ailleurs, montré que cette dernière jouait un rôle important dans l'interprétation de la plupart des systèmes étudiés où elle résulte de la distribution aléatoire des ions insérés ou substitués dans le réseau des oxydes considérés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- |1| P. DAY et R. ROBIN,
Adv. Inorg. Chem., 10, 247 (1966).

- |2| M. POUCHARD, J.C. GRENIER et J.P. DOUMERC,
C.R. Acad. Sc. Paris, 305, 571 (1987).

- |3| N.F. MOTT,
Proc. Phys. Soc. London, 62, 416 (1949).

- |4| N.F. MOTT,
Can. J. Phys. 34, 1356 (1956).

- |5| N.F. MOTT,
Phil. Mag., 6, 287 (1961).

- |6| See e.g., K.W. ASHCROFT et N.D. MERNUN,
Solid. State Physics, Holt, Rinehart et Winston N.Y.,
p. 3342 (1975).

- |7| P.P. EDWARDS et M.J. SIENKO,
Phys. Rev. B17, 2575 (1978).

- |8| H.R. SHANKS, P.H. SIDLES et G.C. DANIELSON,
Non Stoichiometric Compounds, Advances in Chemistry Serie,
Vol. 38, p. 237 (1963).

- |9| P.A. LIGHTSEY, D.A. LILIENFELD et D.F. HOLCOMB,
Phys. Rev. B14, 4730 (1976).

- [10] I. WEBMAN, J. JORTNER et M.H. COHEN,
Phys. Rev., B13, 713 (1976).
- [11] P.A. LIGHTSEY,
Phys. Rev. B8, 3586 (1973).
- [12] M.J. SIENKO et T.B.N. TRUONG,
J. Am. Chem. Soc., 83, 3939 (1961).
- [13] L.E. CONROY et T. YOKOHANA,
Inorg. Chem., 4, 944 (1965).
- [14] V. WITTWER, O.F. SCHIRMER et P. SCHLOTTER,
Solid State. Comm., 25, 977 (1978).
- [15] E. SAHLE et N. NYGREN,
J. Solid State Chem., 48, 154 (1983).
- [16] J.G. REYNOLDS and A. WOLD,
J. Solid State Chem., 6, 565 (1973).
- [17] J.P. DOUMERC,
in The Metal-Non Metal Transition in Disordered Systems,
edited by L.R. Friedman and D.P. Tunstall, Edingurgh:
Schottish Universities Summer Scholl in Physics) p. 313
(1978).
- [18] P. DORDOR, J.P. DOUMERC et G. VILLENEUVE,
Phil. Mag., 47, 315 (1983).
- [19] M.A. DUBSON et HOLCOMB,
Communication privée.

- [20] P. DOUGIER et P. HAGENMULLER,
J. Solid State Chem., 15, 158 (1975).
- [21] Y. MIYAMOTO, S. KUME, J.P. DOUMERC et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 18, 1463 (1983).
- [22] B. ELLIS, J.P. DOUMERC, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,
Solid State Commun., 51, 913 (1984).
- [23] M.A. DUBSON,
Ph. D. Thesis, Cornell (1984).
- [24] G.E. DIKE et C.H. SEAGER,
Phys. Rev., B10, 1421 (1974).
- [25] D.F. HOLCOMB et J.J. REHR,
Phys. Rev., 183, 773 (1969).
- [26] K.F. BERGGREN,
The Metal-Non Metal Transition in Disordered Systems, Ed.
L.R. Friedman et D.P. Tunstall, SUSSP Pub. (1978), p. 400.
- [27] N.F. MOTT et E.A. DAVIS,
Electronic Processes in Non-Crystalline Materials,
2ème édition, Clarendon Press, Oxford (1979), p.18.
- [28] T.F. ROSENBAUM, K. ANDRES, G.A. THOMAS et R.N. BHATT,
Phys. Rev. Lett., 45, 1723 (1980).
- [29] N.F. MOTT et M. KAVEH,
Adv. Phys., 34, 329 (1985).

- |30| D.J. THOULESS,
The Metal-Non Metal Transition in Disordered Systems,
L.R. Friedman et D.P. Tunstall, SUSSP Pub. (1978), p.61,
p.72.
- |31| E. ABRAHAMS, P.W. ANDERSON, D.C. LICHIARDELLO et
T.V. RAMAKRISHNAN,
Phys. Rev. Lett., 42, 673 (1979).
- |32| T.V. RAMAKRISHNAN,
The Metallic and Non Metallic States of Matter, Ed. P.P.
Edwards et C.N.R. Rao, Taylor and Francis p. (1985).
- |33| A. KAWABATA,
Solid State Comm., 38, 823 (1981).
- |34| N.F. MOTT,
Communication privée.
- |35| A.L. EFROS et B.I. SHLOVSKII,
J. Phys. C8, L49 (1975).
- |36| J.H. DAVIES et J.R. FRANZ,
Phys. Rev. B
- |37| G. HOLLINGER, P. PERTOSA, J.P. DOUMERC, F.J. HIMPSEL et
B. REIHL,
Phys. Rev., B32, 1987 (1985).
- |38| P. DORDOR, J.P. DOUMERC et G. VILLENEUVE,
Phil Mag. B, 47 315 (1983).
- |39| B.L. ALTSHULER et A.G. ARONOV,
Solid State Com., 30, 115 (1979).

- |40| N.F. MOTT et H. JONES,
The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Clarendon Press, Oxford (1936).
- |41| J.P. DOUMERC, M. VLASSE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,
J. Solid State Chem., 44, 144-151 (1975).
- |42| M. MAREZIO, D.B. Mc WHAN, J.P. REMEIKA et P.D. DERNIER,
Phys. Rev., B5, 2541 (1972).
- |43| A. MAGNELI et G. ANDERSON,
Acta Chem. Scand., 9, 1378 (1955).
- |44| M. VLASSE, J.P. DOUMERC, P. PESHEV, J.P. CHAMINADE et
M. POUCHARD,
Revue de Chimie Minérale, t13, 451 (1976).
- |45| Y. SHIMONY et L. BEN-DOR,
Mat. Res. Bull., 18, 331 (1983).
- |46| A. GUINIER,
"Théorie et Technique de la Radiocristallographie", édition
Dunod (1956).
- |47| R.D. SHANNON,
Acta Crist., A32, 751 (1976).
- |48| D.B. ROGERS, R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT et J.L. GILLSON,
Inorg. Chem. vol. 8, n°4, 841 (1968).
- |49| W. RÜDORFF et H. KORNELSON,
Revue de Chimie Minérale, 6, 137 (1969).

- [50] M. VALIJI, D. CORDISHCI, D. GAZZOLI,
Congr. Naz. Chim. Iorg. (Atti), 16th, 291 (1983).
- [51] B. ELLIS,
Thèse de Doctorat en Science des Matériaux, Université de
Bordeaux I, (1983).
- [52] J.P. DOUMERC,
Thèse d'Etat, Bordeaux (1974).
- [53] G. VILLENEUVE et P. HAGENMULLER
Localizations and Metal-Insulator Transitions (dedicated to
Sir Nevill MOTT), H. Fritzsche et D. Adler Editeurs, Plenum
Press, p.39 (1985).
- [54] J.B. GOODENOUGH,
"Les oxydes des métaux de Transition", traduction A.
CASALOT, Gauthier Villars (1973).
- [55] P. ANTOINE, R. MARCHAND, Y. LAURENT, C. MICHEL et B. RAVEAU
Mat. Res. Bull., 23, 953 (1988).
- [56] F. WÖHLER,
Ann. Chim. Phys., (2) 43 29 (1823).
- [57] A. HUSSAIN,
Ph. D., Université de Stockholm (1978).
- [58] M. ATOJI et R.E. RUNDLE,
J. Chem. Phys., 32, 627 (1960).
- [59] M. POUCHARD, F. BERDOULAY et D. VANDEVEN,
C.R. Acad. Sc., 266, 1066 (1968).

- [60] R. CLARKE,
Phys. Rev. Lett., 39, 1550 (1977).
- [61] P.J. WISEMAN, P.G. DICKENS,
J. Solid State Chem., 17, 91-100 (1976).
- [62] D.P. TUNSTALL,
Phys. Rev., B11, 2821 (1975).
- [63] E.J. FLYNN, S.A. SOLIN et H.R. SHAWKS,
Solid State Comm., 25, 743 (1987).
- [64] A. MAGNELI,
Arkiv. Kemi, 1, 213 (1949).
- [65] A. MAGNELI,
Arkiv. Kemi, 1, 269 (1949).
- [66] L.G. Van VITERT, H.J. LEVINSTEIN, J.J. RUBIN, C.D. CAPIO,
E.F. DEARBORN et W.A. BORNER,
Mat. Res. Bull., 3, 47 (1968).
- [67] A. MAGNELI,
Acta Chem. Scand., 5, 372 (1951).
- [68] A. TRESSAUD, R. De PAPE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER,
Bull. Soc. Chim. Fr., (10), 3411 (1970).
- [69] A.W SLEIGHT,
Inorg. Chem., 8, 1764 (1969).
- [70] R. DE PAPE, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. Paris, 266C, 803 (1968).

- [71] J.P. DOUMERC et M. POUCHARD,
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 547 (1970).
- [72] T.A. BITHER, J.L. GILLSON et H.J. YOUNG,
Inorg. Chem., 5, 1559 (1966).
- [73] T.E. GIER, D.C. PEASE, A.W. SLEIGHT et T.A. BITHER,
Inorg. Chem., 7, 1646 (1968)
- [74] E. BANKS et A. GOLDSTEIN,
Inorg. Chem., 7, 966 (1968).
- [75] B. GERAND, G. NOWOGROCKI, J. GUENOT et M. FIGLARZ,
J. Solid State Chem., 29, 429 (1979).
- [76] A. HUSSAIN et L. KIHNBORG,
Acta Cryst. A32, 551 (1976).
- [77] A. HUSSAIN,
Chemica Scripta, 11, 224 (1977).
- [78] R. STEADMAN, R.J.D. TILLEY et I.J. Mc COLM,
J. Solid State Chem., 4, 199 (1972).
- [79] T. EKSTRÖM et J.D. TILLEY,
J. Solid State Chem., 28, 259 (1979).
- [80] M.M. DOBSON, J.L. HUTCHISON, R.J. D. TILLEY et K.A. WATTS,
J. Solid State Chem., 71, 47 (1987).
- [81] A. RAMANAN, J. GOPAKAKRISHNAN, M.K. UPPAL, D.A. JEFFERSON
et C.N.R. RAO,
Proc. R. Soc. London, sér. A, 395, 127 (1984).

- [82] L. KIHNBORG,
Chemica Scripta, 14, 187 (1989).
- [83] J.M. LONGO, P.M. RACCAH et J.B. GOODENOUGH,
Mat. Res. Bull., 4, 191 (1969).
- [84] LANDOLT-BÖRNSTEIN,
"Numerical Data and Functional Relationships in Science
and Technology", Springer-Verlag (1966).
- [85] H.R. SHANKS,
Journal of Crystal Growth, 13/14, 433 (1972).
- [86] H.F. FRANZEN, H.R. SHANKS et B.H.S. de JONG,
J. Solid State Chem., NBS, Special Publication, 364, 41
(1972).
- [87] A.S. RIBNICK, B. POST et E. BANKS,
"Non Stoechiometric Compounds", Advance in Chemistry,
Series, Amer. Chem. Soc., 39, 246 (1963).
- [88] J.M. REAU, C. FOUASSIER, G. LE FLEM, J.Y. BARRAUD, J.P.
DOUMERC et P. HAGENMULLER,
Revue de Chimie Minérale, t7, 975 (1970).
- [89] J.P. DOUMERC, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,
"The Metallic and Non-Metallic States of Matter", Edit.
Taylor et Francis (1985) p.287..
- [90] O. MONNEREAU et A. CASALOT,
J. Solid State Chem., 23 (3-4), 399 (1978).

- |91| F.C. ZUMSTEG,
Phys. Rev., B14, 1406 (1976).
- |92| C. KITTEL,
"Introduction to Solid State Physics" by John Wiley and
Sons INC., New-York (1976).
- |93| B.R. WEINBERGER,
Phys. Rev., B17, 566 (1978).
- |94| L.F. MATTHEISS,
Phys. Rev., 181, 987 (1969).
- |95| G. HOLLINGER, F.J. HIMPSEL, N. MARTENSSON, B. REIHL,
J.P. DOUMERC et T. AKAHANE,
Phys. Rev., B27, 6370 (1982).
- |96| K.KAMIMURA,
"The Metal Non-metal Transition in Disordered Systems",
L.R. Friedman, D.P. Tunstall Ed., Scottish Universities
Summer School in Physics Pub., 1978, p.327.
- |97| M.R. SKOKAN, W.G. MOULTON et R.C. MORRIS,
Phys. Rev., B20, 3670 (1979).
- |98| J.L. FOURQUET, G. ORY, G. GAUTHIER et R. DE PAPE,
C.R. Acad. Sci. Paris, 271, 773 (1970).
- |99| C. JACOBONI, C. COURBION, J.L. FOURQUET, G. GAUTHIER et
R. DE PAPE,
C.R. Acad. Sci. Paris, 270, 1455 (1970).

- |100| B. DARRIET, M. RAT, J. GALY et P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull., 6, 1305 (1971).
- |101| M.R. SKOKAN, R.C. MORRIS et W.G. MOULTON,
Phys. Rev., B12, 1077 (1976).
- |102| L.H. CADWELL, R.C. MORRIS et W.G. MOULTON,
Physica, 107B, 525 (1981).
- |103| B.O. MARINDER,
Arkiv Kemi, 19, 435 (1962).
- |104| B.O. MARINDER et A. MAGNELI,
Acta Chem. Scand., 11, 1635 (1958).

ANNEXES

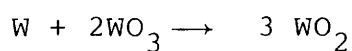
A N N E X E A

PRODUITS DE DEPART

Les oxydes WO_3 , V_2O_5 et TiO_2 sont des produits "Alfa-Product" de puretés respectives 99,7%, 99,8% et 99,8%. Les oxydes Cr_2O_3 , MoO_3 et le carbonate Li_2CO_3 sont des produits "Merck" de puretés respectives 99,9%, 99,5% et 99%. L'oxyde Al_2O_3 est un produit "Johnson Matthey Specpure" de pureté 99,99%. Le carbonate Na_2CO_3 est un produit "Rhône Poulenc" de pureté 99,5%. Le carbonate Cs_2CO_3 est un produit "Aldrich Chimie" de pureté 99,9%.

Le tungstène métallique est obtenu par réduction de WO_3 sous courant d'hydrogène sec à 1000°C pendant 48 heures.

Le dioxyde WO_2 est obtenu en phase solide selon la réaction :

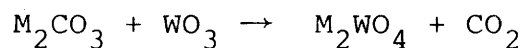


Le mélange de départ est homogénéisé, compacté et scellé sous vide dans un tube de silice. Plusieurs traitements thermiques d'une durée de 24 heures à 1200°C sont nécessaires pour obtenir une réaction complète.

L'analyse thermogravimétrique donne un rapport atomique O/W de 1,9996.

L'oxyde MoO_2 est obtenu par réduction ménagée de MoO_3 sous courant d'hydrogène à 450°C . La réaction est totale au bout de 48 heures. La température doit être contrôlée rigoureusement afin d'éviter la réduction de MoO_2 .

Les tungstates M_2WO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) sont obtenus par réaction en phase solide de WO_3 avec les carbonates correspondants selon la réaction :



La température est maintenue environ à 50°C au-dessous du point de fusion.

A N N E X E B

PREPARATION DES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS

Les échantillons polycristallins sont obtenus par réaction en phase solide à haute température. Les produits de départ sont systématiquement séchés avant utilisation. Le mélange initial est homogénéisé par broyage au mortier. Il est ensuite comprimé ($P \sim 882$ M Pascal) puis introduit dans un tube de silice scellé sous vide. Plusieurs traitements thermiques ont été effectués. Ils ont été entrecoupés de broyages et suivis d'une trempe à température ambiante.

A N N E X E C

CROISSANCE CRISTALLINE PAR REDUCTION ELECTROLYTIQUE
DE SELS FONDUS

C'est en 1860 que SCHEIBLER [1] mit en oeuvre pour la première fois cette technique qui par la suite a beaucoup contribué à l'étude des bronzes de tungstène et de molybdène. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les atomes d'insertion sont des éléments alcalins légers Li, Na, K.

C-1- Vitesse de croissance

Considérons par exemple le cas des bronzes de tungstène et de sodium. Un Faraday (96500 coulombs) entraîne le dépôt à la cathode d'un équivalent-gramme, c'est-à-dire de M/x gramme de Na_xWO_3 si M est la masse molaire de la phase déposée.

La vitesse de croissance pour un cristal de volume V est:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\epsilon IM}{x\rho F} \quad (C.1)$$

où ρ représente la masse spécifique de la phase et I l'intensité du courant mesuré. ϵI est l'intensité du courant responsable du dépôt ($0,85 < \epsilon < 1$).

Si I est constant on obtient par intégration :

$$V = \frac{\epsilon IMt}{x \rho F}$$

FREDLEIN et DAMJANOVIC [2] ont étudié la vitesse de croissance $\frac{dV}{dt}$ et la variation du courant en fonction du temps lorsque la cathode est maintenue à un potentiel constant et lorsque le cristal croît sous forme d'un cube. L'intensité I varie en fonction de la densité de courant $i = \frac{I}{S}$ et du volume V selon l'expression :

$$I = 6 i V^{2/3} \quad (C.2)$$

$$I^{1/2} = 2,45 i^{1/2} V^{1/3} \quad (C.3)$$

La vitesse de croissance du cristal s'exprime alors à l'aide de la relation :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{6\epsilon M i V^{2/3}}{x \rho F} \quad (C.4)$$

d'où en intégrant pour un cristal de volume initial V_0 :

$$V^{1/3} = \frac{2 \epsilon M i}{x \rho F} t + V_0^{1/3} \quad (C.5)$$

En introduisant cette expression dans la relation (3), nous obtenons :

$$I^{1/2} = \frac{4,90 \cdot M \cdot i^{3/2}}{x \rho F} t + 2,45 \cdot i^{1/2} \cdot V_o^{1/3} \quad (C.6)$$

Les auteurs ont vérifié expérimentalement, en utilisant comme électrode de référence un cristal de même composition que $I^{1/2}$ variait linéairement en fonction du temps. Par conséquent, la densité de courant i et le taux d'insertion x demeurent constants au cours de l'électrolyse.

C-2- Mécanisme de la réduction électrolytique

Bien que la technique soit utilisée depuis plus d'un siècle ce n'est qu'assez récemment que des modèles ont été proposés pour interpréter les phénomènes électrochimiques observés.

BANKS et al. [3] ont fait une étude potentiométrique de la réduction électrolytique de mélanges fondus de WO_3 et de M_2WO_4 ($M = Li, Na, K$). La mesure du potentiel d'une électrode de platine par rapport au système Ag/Ag_2WO_4 leur a permis d'établir les courbes de la figure C.1 qui donnent les valeurs du potentiel de demi-vague $E^{1/2}$, ou du potentiel de décomposition $E(D)$ en fonction du logarithme de la concentration C° en WO_3 .

Les expressions de Kolthoff-Lingane :

$$E = Cte + \frac{2,3 RT}{nF} \text{Log} (I_1 - I) \quad (C.7)$$

$$\frac{\Delta E^{1/2}}{\Delta \text{Log} C^\circ} = \frac{2.3 RT}{nF} \quad (C.8)$$

où I_1 est le courant limite, proportionnel à la concentration C° . Les équations ci-dessus montrent que la pente de la courbe $E^{1/2} = f(\text{Log } C^\circ)$ est $\frac{2,3 RT}{nF}$. Elle doit être identique pour $E(D)=f(\text{Log } C^\circ)$ lorsque $I_1 \gg I$, c'est-à-dire en début de réduction et lorsque C° est grand, puisque I_1 est proportionnel à C° .

Les auteurs ont déterminé les valeurs de n en comparant les valeurs expérimentales déduites des courbes de la figure (C.1) et les valeurs théoriques tirées des équations (C.7) et (C.8). Les espèces réduites par gain d'un électron peuvent être soit $(\text{WO}_3)^-$ à l'état de monomère, soit un tétraère $(\text{WO}_3)_4^-$, soit encore un polymère supérieur $(\text{WO}_3)_n^-$, avec n pouvant atteindre 18 selon les domaines de concentration en WO_3 (Tableau C.1).

TABLEAU C.1.

Nature du mélange fondu	Concentration en WO_3	Nature des espèces réduites
$\text{WO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$	0,25% - 15 %	$\text{WO}_3 + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)^-$
	25% - 50%	$(\text{WO}_3)_4 + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)_4^-$
	> 50%	$(\text{WO}_3)_n + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)_n^-$
		$n < 18$
$\text{WO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$	0,7% - 15%	$\text{WO}_3 + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)^-$
	> 45 %	$(\text{WO}_3)_n + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)_n^-$
		$n < 18$
$\text{WO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$	35% - 46%	$(\text{WO}_3)_4 + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)_4^-$
	> 46 %	$(\text{WO}_3)_n + e^- \rightarrow (\text{WO}_3)_n^-$
		$n < 18$

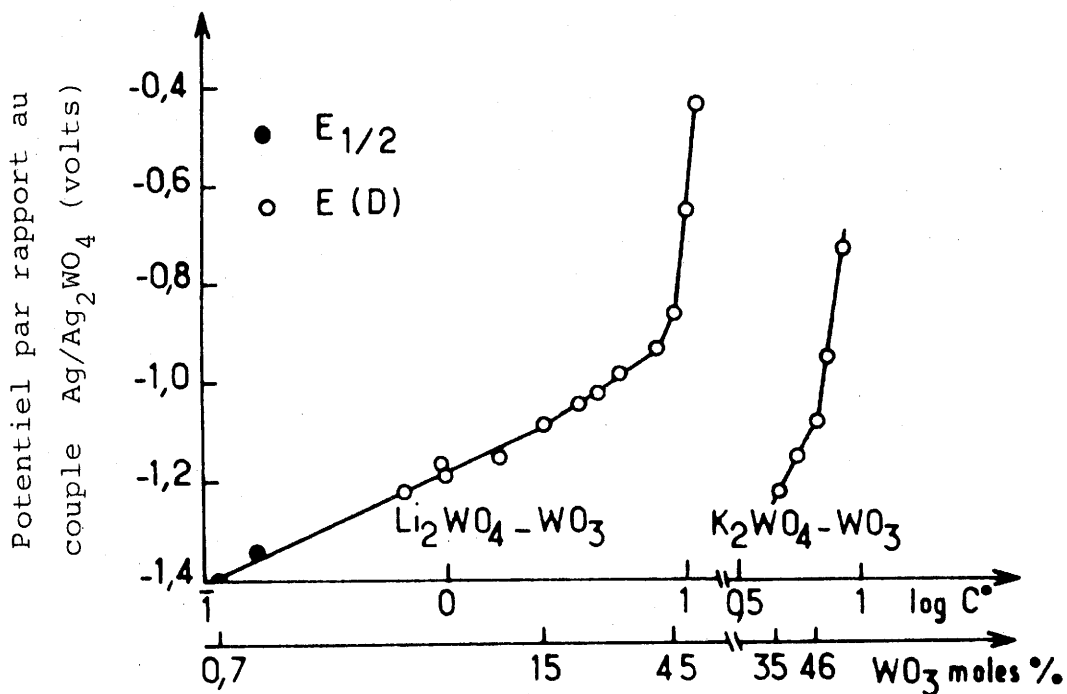
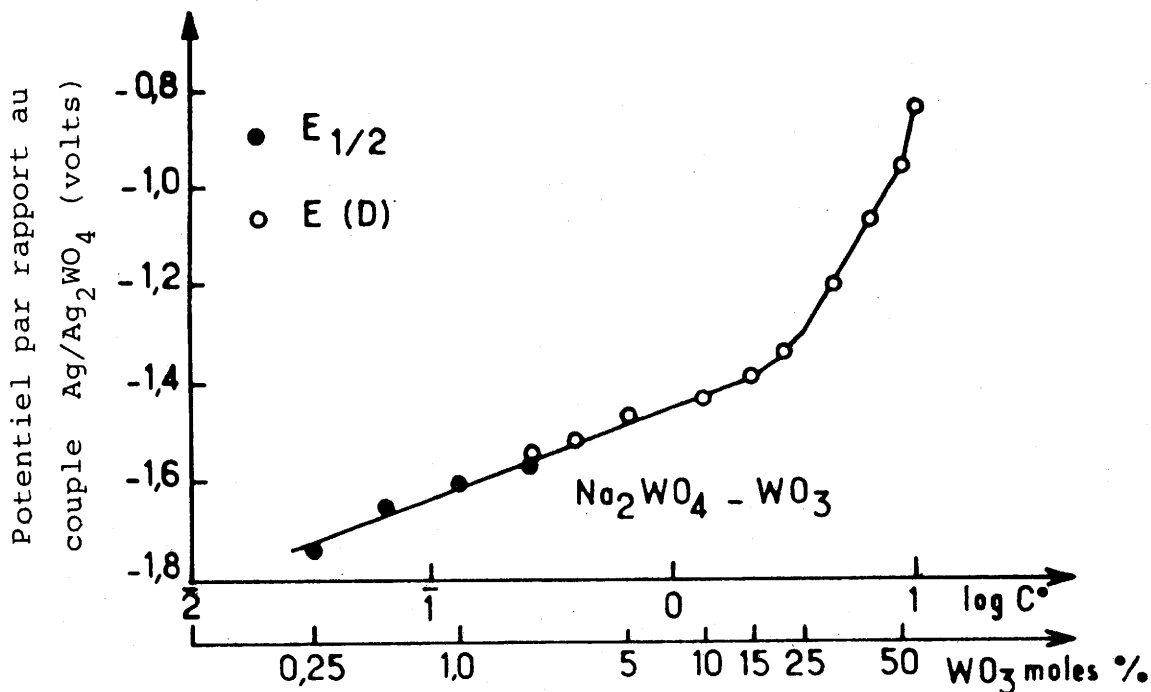


Fig. C.1 - Potentiel de demi vague et potentiel de décomposition pour des mélanges $\text{M}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) d'après BANKS et al. (3).

En consultant le tableau C.I., on remarque que pour un mélange à peu près équimolaire de WO_3 et de Na_2WO_4 , l'espèce réduite est un tétramère $(WO_3)_4^-$ qui, par réaction avec un ion Na^+ devrait donner un cristal de composition $Na_{0,25}WO_3$. Or en réalité, les cristaux obtenus ont une composition voisine de $Na_{0,6}WO_3$.

Pour expliquer ce résultat, FREDLEIN et DAMJANOVIC [2] ont envisager, sans toutefois pouvoir trancher, deux mécanismes possibles: l'un fait intervenir une réduction simultanée des ions Na^+ et l'autre une perte de WO_3 lors de la formation du cristal.

C.3. APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé est représenté à la figure (C.2). Un creuset de platine de 50 cm^3 contient le mélange de tungstate M_2WO_4 (où M est un élément alcalin), de trioxyde de tungstène et éventuellement de l'oxyde d'un élément dopant. Il est chauffé dans un four vertical dont la température est stabilisée à 5°C près à l'aide d'un régulateur "Eurotherm" modèle S utilisant un thermocouple Pt/Pt-Rh 10%. Un second thermocouple de mesure est placé en contact du creuset afin de connaître avec précision la température du bain fondu. La cellule d'électrolyse comporte deux électrodes en platine. La cathode est constituée d'un fil protégé par une gaine d'alumine. Afin de faciliter le dégagement d'oxygène une plaque de platine est soudée à l'extrémité de l'anode. Le courant continu est régulé par une alimentation stabilisée "Lambda", type LP 413 FM.

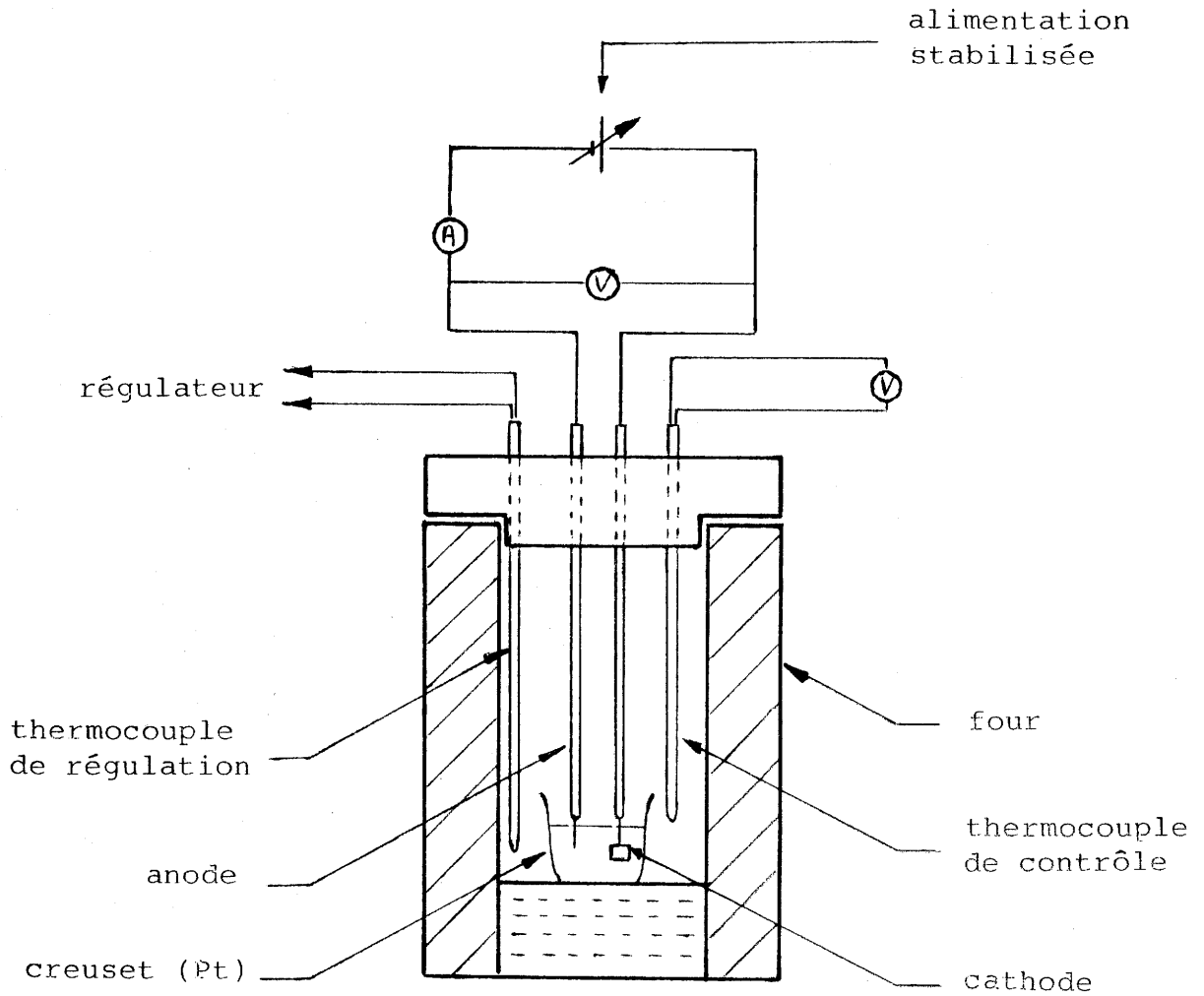


Fig. C.2. - Cellule d'électrolyse pour la croissance cristalline des bronzes oxygénés de tungstène.

La réaction d'électrolyse est interrompue par extraction de la cathode hors du bain. Les cristaux sont ensuite lavés dans l'eau distillée chaude légèrement basique pour éliminer les traces de mélange initial qui se solidifient et adhèrent à leur surface. Bien que maclés, les monocristaux sont généralement de taille suffisante pour les études physiques.

REFERENCES

- |1| C. SCHEIBLER,
J. Prakt. Chem., 80, 204 (1860).

- |2| R.A. FREDLEIN, A. DAMJANOVIC,
J. Solid State Chem., 4, 94 (1972).

- |3| E. BANKS, C.W. FLEISCHMAN et L. MEITES,
J. Solid Stat. Chem., 1, 372 (1970).

- |4| B.W. BROWN et A. BANKS,
J. Am. Chem. Soc., 76, 863 (1954).

A N N E X E D

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

D.1. Analyse radiocristallographique

L'analyse radiocristallographique sur poudre a été effectuée à l'aide de la radiation $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). Nous avons utilisé selon le cas soit un diffractomètre, soit une chambre Debye-Scherrer montée sur un générateur Philips. Du silicium de haute pureté (99,99%) a été utilisé comme étalon interne ($a_{25^{\circ}\text{C}} = 5,4305 \text{ \AA}$).

Les paramètres cristallins ont été affinés par une méthode des moindres carrés mise au point au laboratoire par M. SAUX, B. LESTIENNE et R. VON DER MÜHLL. Le programme d'affinement de structure sur poudre et le programme de calcul des intensités de spectre X à partir d'une structure donnée ont été réalisés également au laboratoire par ces auteurs.

D.2. Analyse thermogravimétrique

Le degré d'oxydation des éléments de transition tels que le molybdène et le tungstène a été vérifié par analyse thermogravimétrique des échantillons en oxydant les produits sous courant d'oxygène à l'aide d'une thermobalance mise au point au laboratoire par L. RABARDEL [3].

D.3. Dosage par microsonde électronique

Les dosages du sodium, césium, vanadium et tungstène dans les monocristaux ont été effectués en collaboration avec M. LAHAYE à l'aide d'une microsonde de Castaing de marque CAMECA type MS-46. Les étalons utilisés sont pour le tungstène et le sodium un cristal de Na_xWO_3 dont la teneur en sodium a été déterminée à partir du paramètre a_c d'après la relation ($a_c = 0,082x + 3,7845$) Å établie par BROWN et BANKS [1] et pour le vanadium le métal. Pour les bronzes de tungstène et de césium, l'étalon est un échantillon de composition $\text{Cs}_{0,25}\text{WO}_3$ obtenu par réaction en phase solide et dont la composition a été vérifiée par A.T.G. un programme de correction de type ZAF, mis au point par J.RUSTE a été utilisé [2].

D.4. Dosage par émission atomique

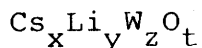
Le lithium a été dosé par émission atomique à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer 306.

Les échantillons sont mis en solution par attaque alcaline à l'aide de carbonate de sodium Na_2CO_3 dont la teneur en lithium a été déterminée par un essai à blanc. La valeur de pH a été fixée à 4 à l'aide d'une solution tampon.

Les solutions étalons sont préparées par dilution d'une solution standard de LiCl.

D.5. Calcul de la composition d'un échantillon de bronze de césium dopé au lithium à partir de diverses analyses

Nous supposons qu'un échantillon de bronze de tungstène au césium et au lithium a une composition :



L'analyse par microsonde électronique donne :

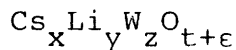
$$\frac{x}{z} = \frac{\text{concentration en césium}}{\text{concentration en tungstène}} \quad (\text{D.1})$$

Le dosage du lithium par émission atomique donne :

$$\frac{yM(\text{Li})}{xM(\text{Cs}) + yM(\text{Li}) + zM(\text{W}) + tM(\text{O})} = \text{taux de lithium mesuré} \quad (\text{D.2})$$

où $M(E)$ est la masse atomique de l'élément E .

Après A.T.G. nous avons un oxyde où le tungstène est à son degré d'oxydation maximal :



L'équilibre de charge nous donne :

$$\epsilon = \frac{6z + x + y - 2t}{2}$$

$$\frac{\frac{6z + x + y - 2t}{2} M(O)}{xM(Cs) + y(M(Li) + zM(W) + tM(O))} = \frac{\text{augmentation de masse}}{\text{masse de départ}} \quad (D.3)$$

L'une des 4 inconnues peut être choisie arbitrairement. Il suffit alors de résoudre un système de 3 équations à 3 inconnues pour déterminer la composition des échantillons.

D.6. Mesure de la conductivité électronique

Nous avons utilisé la méthode dite des "quatre pointes" dont la théorie a été développée par L. LAPLUME [4].

Dans le cas d'échantillons polycristallins, les mesures sont effectuées sur des barreaux parallélépipédiques obtenus par pastillage puis frittage dans des conditions expérimentales identiques à celles de la synthèse.

Les dimensions réduites de certains monocristaux rendent particulièrement délicate la réalisation des quatre contacts. Ces derniers ont été effectués en collaboration avec E. MARQUESTAUT.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareillage conçu par P. DORDOR et al. [5].

Les mesures de conductivité électrique en-dessous de 4K ont été effectuées en collaboration avec B. CHEVALIER.

D.7. Mesure du pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique α_x -Cu de l'échantillon par rapport au cuivre a été mesuré entre 4,2 K et 300 K à l'aide d'une installation mise au point au laboratoire par P. DORDOR [5].

D.8 Mesures magnétiques

Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide soit d'une microbalance de Faraday (en collaboration avec J.C. GRENIER), soit d'un susceptomètre DSM5 (Manics).

Les mesures à très faibles champ ont été effectuées à l'aide d'un SQUID type SHE en collaboration avec J.DARRIET.

D.9. Microscopie électronique

Quelques échantillons ont été observés par microscopie électronique en transmission à haute résolution en collaboration avec J.C. GRENIER. L'appareil utilisé est du type Jeol 2000 FX (200 kV) équipé d'un porte-échantillon goniomètre à double inclinaison ($\pm 30^\circ$). Le produit esr préalablement broyé dans CCl_4 et des particules en suspension sont déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une fine pellicule de carbone.

REFERENCES

- [1] B.W. BROWN et A. BANKS,
J. Am. Chem. Soc., 76, 963 (1954)
- [2] J. RUSTE,
Thèse, Université de Nancy I (1976).

- |3| L. RABARDEL, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER,
Mat. Res. Bull. 6, 1323 (1971).

- |4| L. LAPLUME,
L'Onde électrique, 335, 113 (1955).

- |5| P. DORDOR,
Thèse de Doctorat ès Science, Université de Bordeaux (1967)

- |6| M. POUCHARD,
Thèse de Doctorat ès Science, Université de Bordeaux I (1967)

A N N E X E E

EQUATION DE THOULESS

Considérons un électron au centre d'un système de section $L_2 \times L_3$ et de longueur $L_1 > l$, libre parcours moyen. Sa propagation n'est sensible aux conditions aux limites qu'au voisinage de l'extrémité du système soit lorsqu'il a parcouru la distance $\frac{L_1}{2}$. Si Δt est le temps mis pour franchir la distance L_1 , nous avons, d'après le principe d'incertitude temps-énergie:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} = \frac{\hbar D}{L_1^2} \quad (\text{E.1})$$

où D est le coefficient de diffusion.

En combinant l'équation E₁, avec la relation d'Einstien:

$$\sigma = e^2 D N(E_F)$$

nous obtenons :

$$\Delta E = \frac{\hbar \sigma}{e^2 L_1 N(E_F) \times (L_1 L_2 L_3)} = \frac{\hbar G}{e^2} \frac{dE}{dN}$$

où G est la conductance du système considéré.

Plus les interactions entre systèmes élémentaires sont importantes plus ΔE est grand. Posons $\Delta E = V(L)$.

$\frac{dE}{dN}$ représente l'écart W entre 2 niveaux d'énergie successifs,
 $\frac{dE}{dN} = W$.

D'où finalement, à l'échelle L et à 3 dimensions :

$$G(L) = L \sigma(L) = \frac{e^2}{h} \frac{V(L)}{W(L)}$$

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.....	2
I - <u>GENERALITES SUR LES TRANSITIONS METAL-NON METAL</u>	5
I-1- <u>Rappels sur les systèmes à valence mixte</u>	6
I-2- <u>La transition de Mott</u>	7
I-3- <u>Le modèle de Hubbard</u>	13
I-4- <u>La localisation d'Anderson</u>	16
I-5- <u>Conductivité métallique minimale</u>	20
I-6- <u>Seuil de mobilité et transition métal-non métal</u>	21
I-7- <u>Transport électronique dans les états localisés</u>	25
I-8- <u>Transport par activation au seuil de mobilité</u>	26
I-9- <u>Théorie de la localisation basée sur des</u> <u>méthodes de renormalisation</u>	27
I-10- <u>Conductivité électrique dans les systèmes</u> <u>métalliques fortement désordonnés</u>	31
I-11- <u>Effets des interactions coulombiennes</u> <u>à grande portée</u>	32
I-11-1- Dans le domaine non métallique.....	33
I-11-2- Dans le domaine métallique.....	34
I-12- <u>Pouvoir thermoélectrique</u>	36

II - <u>TRANSITION METAL-NON METAL DANS LES OXYDES DE TUNGSTENE DE</u>	
<u>STRUCTURE RUTILE ET APPARENTEES.....</u>	39
II-1- <u>Rappels sur la structure rutile et ses dérivés....</u>	39
II-1-1- Structure rutile.....	39
II-1-2- Structure de type $AlWO_4$	39
II-1-3- Structure de WO_2	41
II-2- <u>Etude cristallographique.....</u>	41
II-2-1- Préparation des échantillons.....	41
II-2-2- Système $Cr_{1-x}W_{1+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$).....	42
II-2-2-1- Phase monoclinique M ($0 \leq x \leq 0,25$)....	42
II-2-2-2- Phase rutile R ($0,40 \leq x \leq 0,50$).....	44
II-2-2-3- Phase monoclinique M_1	48
II-2-2-4- Discussion.....	51
II-2-3- Système $Ti_{1-x}W_{1+x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$).....	53
II-2-4- Système $Al_{1-x}Ti_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 1$).....	55
II-2-5- Système $Cr_{1-x}Ti_xMoO_4$ ($0 \leq x \leq 1$).....	58
II-3- <u>Propriétés électriques et magnétiques.....</u>	60
II-3-1- Système $Cr_{1-x}W_{1+x}O_4$	60
II-3-1-1- Susceptibilité magnétique.....	60
II-3-1-2- Conductivités électriques et	
pouvoir thermoélectrique.....	66
II-3-1-3- Discussion.....	69
II-3-2- Oxyde double $TiWO_4$ et le système $Ti_{1-x}W_{1+x}O_4$..	82
II-3-3- Système $Al_{1-x}Ti_xWO_4$	88
II-4- <u>Conclusions</u>	88

III - <u>BRONZES OXYGENES DE TUNGSTENE : PROPRIETES</u>	
<u>DE TRANSPORT ELECTRONIQUE</u>	93
III-1- <u>Rappels sur les structures</u>	93
III-1-1- Structures dérivées de la perovskite.....	94
III-1-1-1- Phase cubique (PTBc).....	94
III-1-1-2- Structures apparentées aux différentes variétés allotropiques de WO_3 : PTBt, PTBo, PTBm.....	94
III-1-2- Autres structures.....	97
III-1-2-1- Phase quadratique TTb.....	97
III-1-2-2- Phase hexagonale HTB.....	98
III-1-3- Structures hybrides (ITB).....	98
III-1-4- Structure pyrochlore lacunaire.....	103
III-2- <u>Bronzes de tungstène et de sodium</u>	105
III-2-1- Croissance cristalline et caractérisation..	105
III-2-2- Propriétés électriques.....	108
III-2-2-1- Rappels sur le schéma de bande de Na_xWO_3	108
III-2-2-2- Phase cubique PTBc dopée au vanadium	111
III-2-2-3- Phases orthorhombique (PTBo) et quadratique (PTBt).....	114

III-3- <u>Bronzes oxygénés de tungstène et de césium</u>	122
III-3-1- Croissance cristalline.....	122
III-3-2- Caractérisation cristallographique.....	124
III-3-3- Propriétés électriques.....	132
a) Phases HTB et ITB.....	132
b) Phase pyrochlore.....	138
CONCLUSIONS GENERALES.....	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	146
ANNEXE A	
<u>PRODUITS DE DEPART</u>	157
ANNEXE B	
<u>PREPARATION DES ECHANTILLONS POLYCRISTALLINS</u>	159
ANNEXE C	
<u>CROISSANCE CRISTALLINE PAR REDUCTION ELECTROLYTIQUE</u> <u>DE SELS FONDUS</u>	160
ANNEXE D	
<u>TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX</u>	168
ANNEXE E	
<u>EQUATION DE THOULESS</u>	174
TABLE DES MATIERES.....	176

LISTE DES LEGENDES DES FIGURES

LEGENDES DES FIGURES

	<u>Pages</u>
Fig. 1 - Comparaison du critère de MOTT avec des résultats expérimentaux d'après [7].	10
Fig. 2 - Réseau linéaire comportant un électron par atome. (a) : état fondamental et (b) : état excité.	14
Fig. 3 - Densité d'état du système de la figure 2 pour $B \gg U$ (métal) (a) et $B \ll U$ (isolant) (b). UHB (Upper Hubbard Band) : énergie pour des états doublement occupés.	15
Fig. 4 - Potentiel périodique d'un réseau cristallin (a) et potentiel aléatoire d'ANDERSON (b). A droite densités d'états correspondantes (d'après [27] p. 16)	19
Fig. 5 - Seuil de mobilité (E_c) séparant les états localisés des états délocalisés. Le système est métallique (a) ou non (b) selon la position respective du niveau de Fermi et de E_c .	22
Fig. 6 - Le seuil de mobilité lorsque E franchit E_c .	23

- Fig. 7 - Variation de la conductivité au voisinage de la transition d'ANDERSON dans la théorie du σ_{\min} (courbe en pointillés) et dans la théorie d'échelles (courbe en trait plein). 30
- Fig. 8 - Spectres de la bande de conduction de $\text{Na}_x\text{Ta}_y\text{W}_{1-y}\text{O}_3$ mesurés à 60 eV pour différentes valeurs de x-y: (a) montre les spectres bruts (présentés en (b)) après soustraction du fond continu et décalage pour amener les bas de bande en coïncidence. 35
- Fig. 9 - Variation thermique de α quand le régime de conduction passe d'un hopping à basse température (a) à une excitation au seuil de mobilité (b) (cf. I-7- et 8). 38
- Fig. 10 - Représentation schématique des structures du rutile (a), de AlWO_4 (b) et de WO_2 (c). 40
- Fig. 11 - Variation des paramètres de maille des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 43
- Fig. 12 - Relation entre les mailles des phases R, M, M' et O. 46
- Fig. 13 - Variation du volume de maille réduit des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 52
- Fig. 14 - Variation des paramètres de maille des phases $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 54

- Fig. 15 - Variation des paramètres de maille des phases
 $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$. 56
- Fig. 16 - Variation du volume de maille réduit (V/Z) des
phases $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$. 57
- Fig. 17 - Variation des paramètres de maille des phases
 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{MoO}_4$. 59
- Fig. 18 - Variation du volume de maille réduit des phases
 $\text{Cr}_{1-x}\text{Ti}_{1+x}\text{MoO}_4$. 61
- Fig. 19 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibi-
lité magnétique de $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 63
- Fig. 20 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibi-
lité magnétique de $\text{Cr}_{0,50}\text{W}_{1,50}\text{O}_4$. 64
- Fig. 21 - Variation thermique de logarithme de la résistivité
des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 67
- Fig. 22 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des
phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 68
- Fig. 23 - Diagrammes énergétiques proposés pour les oxydes
 M_2O_4 de structure rutile ou dérivée comportant 1
électron d par cation sans formation (a) et avec
formation de paires M-M (b). Diagramme pour 2
électrons d et formation de liaisons π (c). 71

- Fig. 24 - Densité d'états proposée pour $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ au voisinage de $x = 1$. 75
- Fig. 25 - $\log[\sigma - \sigma(T=0)]$ en fonction de $\log T$ pour $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 0,40$ et $0,50$). 80
- Fig. 26 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de TiWO_4 entre 4 et 300 K. 84
- Fig. 27 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de TiWO_4 . 86
- Fig. 28 - Variation thermique de la conductivité électrique des phases $\text{Ti}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$. 87
- Fig. 29 - Variation thermique de logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x\text{WO}_4$. 89
- Fig. 30 - Pouvoir thermoélectrique de $\text{Al}_{0,20}\text{Ti}_{0,80}\text{WO}_4$ en fonction de la température. 90
- Fig. 31 - Structure de type ReO_3 . 95
- Fig. 32 - Variétés allotropiques de WO_3 . 96
- Fig. 33 - Projection idéalisée sur le plan (001) de la structure quadratique de Magnéli (TTB) (a) et projection idéalisée sur le plan (001) de la structure hexagonale de Magnéli (HTB) (b). 99

- Fig. 34 - Représentation idéalisée de quelques phases de type ITB (1,9)(a) ; (9)(b) ; (1,2)(c) ; (1,3)(d) ; (2)(e) d'après [80]. 102
- Fig. 35 - (a) Empilement idéalisé correspondant au réseau $[B_2X_6]$ de la structure pyrochlore
(b) Assemblage entre octaèdre $[BX_6]$ et feuillet $[BX_4]_n$ d'après [100]. 104
- Fig. 36 - Diagramme énergétique pour Na_xWO_3 d'après GOODENOUGH [54]. 110
- Fig. 37 - Variation thermique du logarithme de la résistivité électrique de $Na_xV_yW_{1-y}O_3$. 112
- Fig. 38 - Variation du logarithme de la conductivité électrique de Na_xWO_3 (PTBt et PTBo) en fonction de l'inverse de la température. 115
- Fig. 39 - Variation du pouvoir thermoélectrique de $Na_{0,043}WO_3$ en fonction de l'inverse de la température. 116
- Fig. 40 - Pouvoir thermoélectrique de $Na_{0,08}WO_3$. 119
- Fig. 41 - Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $Na_{0,11}WO_3$. 120

- Fig. 42 - Variation des paramètres de maille de la phase
 Cs_xWO_3 HTB. 125
- Fig. 43 - Clichés de diffraction électronique (a) et image de
réseau correspondant (b) selon l'axe de zone [010]
de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ de structure ITB (1, 4). 127
- Fig. 43 bis - Cliché de diffraction électronique (c) et image
de réseau correspondante (d), selon l'axe de
zone [001] de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ de structure ITB (1,4). 128
- Fig. 44 - Variation thermique du logarithme de la résistivité
des cristaux Cs_xWO_3 de structure HTB et ITB selon
l'axe c. 133
- Fig. 45 - Effet Meissner (+) et effet shielding (.) du
composé $\text{Cs}_{0,17}\text{WO}_3$ de structure HTB. 134
- Fig. 46 - Variation thermique de la résistivité électrique
d'un cristal de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB (1,4) à très basse
température. 135
- Fig. 47 - Effet Meissner et effet shielding du composé
 $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB (1, 4). 136
- Fig. 48 - Variation thermique du logarithme de la conducti-
vité électrique du bronze pyrochlore
 $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$. 139

Fig. 49 - Variation thermique du pouvoir thermoélectrique du
bronze pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$.

140

Fig. 50 - Variation thermique de la susceptibilité magnétique
du bronze pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$.

141

LISTE DES LEGENDES DES TABLEAUX

LEGENDES DES TABLEAUX

		<u>Pages</u>
Tableau I	- Compositions critiques à la transition M-NM pour quelques systèmes de type bronze oxygéné.	12
Tableau II	- Indexation du spectre de diffraction X du composé CrWO_4 .	45
Tableau III	- Indexation du spectre X de $\text{Cr}_{0,5}\text{W}_{1,5}\text{O}_4$ - Position de l'oxygène (0,286; 0,286; 0) - Position des cations (0 ; 0 ; 0) - Paramètre d'agitation thermique : $B_{\text{O}} = 0,90$; $B_{\text{Cr}} = 0,50$ et $B_{\text{W}} = 0,38$).	47
Tableau IV	- Positions atomiques dans le groupe $\text{P4}_2/\text{mm}$.	49
Tableau V	- Résultats des affinements sur la position des atomes de chrome et de tungstène.	50
Tableau VI	- Propriétés magnétiques des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{W}_{1+x}\text{O}_4$.	65
Tableau VII	- Paramètres utiles pour l'indexation des phases ITB (d'après réf. [82]). ($b \approx 7,3$ Å. a' est la distance séparant deux couches de type HTB. r_c et r_b sont des facteurs de multiplicité du paramètre a définis dans le texte. x_{min} est le taux d'occupation minimal proposé par KIHILBORG [82]).	101

Tableau VIII	- Conditions et résultats de la croissance par réduction électrolytique des bronzes de tungstène et de sodium.	106
Tableau IX	- Susceptibilité magnétique de $\text{Na}_{0,79}\text{V}_{0,06}\text{W}_{0,94}\text{O}_3$ et de $\text{Na}_{0,81}\text{V}_{0,14}\text{W}_{0,86}\text{O}_3$ (uem CGS mole ⁻¹).	113
Tableau X	- Energies d'activation déduites de la variation thermique du pouvoir thermoélectrique (ΔE^α) et de la conductivité (ΔE^σ).	117
Tableau XI	- Croissance cristalline des bronzes de tungstène, de césium et de lithium.	123
Tableau XII	- Indexation du spectre X de $\text{Cs}_{0,10}\text{WO}_3$ ITB (1,4)	126
Tableau XIII	- Indexation du spectre X de la phase pyrochlore $\text{Cs}_{0,47}\text{Li}_{0,08}\text{W}_{0,92}\text{O}_3$.	130

Vu et approuvé,

Talence le,

Le Président de l'Université
de BORDEAUX I