



**HAL**  
open science

# Etude structurale sous pression de BaVS<sub>3</sub>, un composé quasi-1D à électrons corrélés, et effets des substitutions chimiques

Sylvain Bernu

► **To cite this version:**

Sylvain Bernu. Etude structurale sous pression de BaVS<sub>3</sub>, un composé quasi-1D à électrons corrélés, et effets des substitutions chimiques. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112173 . tel-00647329

**HAL Id: tel-00647329**

**<https://theses.hal.science/tel-00647329v1>**

Submitted on 1 Dec 2011

**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.

Laboratoire de Physique des Solides  
Université Paris-Sud

# THÈSE

En vue d'obtenir le grade de Docteur en Physique

*École Doctorale de Physique de la Région Parisienne*

---

Etude Structurale sous pression de  $\text{BaVS}_3$ ,  
un composé quasi-1D à électrons corrélés,  
et effet des substitutions chimiques.

---

Sylvain Bernu

Jean-Paul Pouget	Président du jury
Pascale Foury-Leylekian	Directeur de thèse
Vita Ilakovac	Examinateur
Jean-Paul Itié	Examinateur
Jose-Emilio Lorenzo-Diaz	Rapporteur
Silvia Tomic	Rapporteur

Soutenue le 3 octobre 2011



# Remerciements

Par ces quelques lignes je voudrais remercier ceux qui m'ont soutenue pendant cette thèse et particulièrement :

Jean-Paul Pouget et Pascale Foury pour leur disponibilité et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés dans les discussions que nous avons eu tout au cours de ce travail.

Michael Pelloux, Stéphane Rouzière, Gilles Guillet et Brahim Kasmi, ingénieurs et techniciens sans qui rien n'aurait été possible.

Plus généralement, l'Equipe des Rayons X et tout le laboratoire pour leur soutien.

Le Service Mécanique du LPS qui a contribué à l'amélioration des expériences.

Denis Pertermann pour son aide en informatique et électronique.

Jean Claude Chervin, Jean Paul Itié et Bernard Couzinet qui m'ont fait profiter de leur expertise dans le domaine des haute pression.

Rémy Pichon pour ses conseils dans l'utilisation du MEB.

Sylvain Ravy et Pierre Fertey pour le travail effectué au synchrotron SOLEIL.

Je voudrais aussi remercier ma famille pour le soutien qu'ils m'ont apporté pendant cette thèse.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Éléments de théorie</b>	<b>9</b>
2.1	La transition de Peierls . . . . .	9
2.1.1	La susceptibilité de Lindhard . . . . .	9
2.1.2	Effet des phonons . . . . .	11
2.1.3	Etat fondamental à température nulle . . . . .	14
2.1.4	Systèmes quasi-unidimensionnels . . . . .	17
2.1.5	Couplage interchaîne . . . . .	19
2.1.6	Effet de commensurabilité . . . . .	21
2.1.7	Accrochage aux impuretés . . . . .	22
2.2	D'autres instabilités . . . . .	24
2.2.1	Les ondes de densité de spins . . . . .	24
2.2.2	La transition de spin-Peierls . . . . .	27
2.2.3	Les ordres de charges . . . . .	30
2.3	Liquides de Luttinger . . . . .	33
2.3.1	Hamiltonien de g-ology . . . . .	33
2.3.2	Bosonisation . . . . .	35
<b>3</b>	<b>BaVS<sub>3</sub></b>	<b>41</b>
3.1	Propriétés structurales . . . . .	41
3.2	Structure électronique . . . . .	42
3.2.1	Modèle ionique . . . . .	42
3.2.2	Structure de bande . . . . .	44
3.3	Les transitions de phase de BaVS <sub>3</sub> . . . . .	46
3.3.1	La transition structurale à 250 K . . . . .	46
3.3.2	La transition métal - isolant à 70 K . . . . .	49
3.3.3	La transition magnétique à 30 K . . . . .	53
3.4	Expériences de photoémission sur BaVS <sub>3</sub> . . . . .	55

3.5	Importance de la qualité des échantillons . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Aspects Expérimentaux</b>	<b>63</b>
4.1	La diffraction des rayons X . . . . .	63
4.1.1	Principe . . . . .	63
4.1.2	Extinctions de réflexions . . . . .	64
4.1.3	Cristal soumis à une modulation displacive quelconque . . . . .	66
4.2	Description des expériences . . . . .	68
4.2.1	Le 3-cercles . . . . .	68
4.2.2	Le Laue monochromatique . . . . .	70
4.2.3	Temps de faisceau à l'ESRF . . . . .	70
4.3	Diffraction sous pression . . . . .	70
4.3.1	Cellule pression à enclumes diamants . . . . .	71
4.3.2	Mesure <i>in-situ</i> de la pression . . . . .	74
4.3.3	Premiers Essais . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Etude d'échantillons substitués</b>	<b>81</b>
5.1	Echantillons sous-soufrés . . . . .	82
5.1.1	Propriétés physiques . . . . .	82
5.1.2	Etude sur photos . . . . .	82
5.1.3	Etude approfondie d'un échantillon . . . . .	83
5.2	La série $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ . . . . .	87
5.2.1	Études antérieures . . . . .	88
5.2.2	La série $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ pour $x \leq 0.10$ . . . . .	89
5.2.3	La série $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ pour $0.15 \leq x \leq 0.19$ . . . . .	91
5.3	Longueurs de corrélation des structures diffuses . . . . .	98
5.4	Discussion . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Etude sous pression de <math>BaVS_3</math></b>	<b>107</b>
6.1	Problématique . . . . .	107
6.2	Premiers essais . . . . .	109
6.3	Travail sur la cellule Syntek . . . . .	109
6.3.1	Expériences au laboratoire . . . . .	110
6.3.2	Expérience à l'ESRF . . . . .	118
6.4	Apport d'une autre étude structurale . . . . .	122
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>127</b>

<b>A</b>	<b>Quelques données expérimentales</b>	<b>131</b>
A.1	Mesure de susceptibilité magnétique . . . . .	131
A.2	Poses au Laue monochromatique . . . . .	132
A.3	Mesures de transport . . . . .	135
<b>B</b>	<b>Transformée de Fourier d'une fonction de corrélation expo-</b>	
	<b>nentielle</b>	<b>139</b>
<b>C</b>	<b>Articles</b>	<b>141</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>143</b>



# Chapitre 1

## Introduction

Une des grandes sources de richesse en physique du solide provient certainement des effets directs et indirects des corrélations électroniques. Grâce aux interactions coulombiennes peuvent se former des états complexes où les électrons ne peuvent plus être correctement décrits par la théorie des bandes et aussi des états localisés responsables de nombreux phénomènes (magnétisme, effet Kondo, Interactions RKKY,...). Se pose aussi la question des systèmes multi-orbitaux où plusieurs états électroniques provenant d'orbitales différentes coexistent au niveau de Fermi. Le système est alors d'autant plus riche quand ces différents états électroniques n'ont pas la même capacité à se délocaliser par recouvrement d'orbitale entre plus proches voisins. Prenant en compte les effets des corrélations électroniques, on voit que l'on obtient alors des systèmes d'une grande subtilité dont la description ne peut pas reposer sur la solution d'un unique modèle.

Dans les systèmes de basse dimension, l'anisotropie structurale se reflète dans les propriétés électroniques des composés. Lorsque l'anisotropie est suffisamment importante les électrons évoluent dans une dynamique de plus basse dimension. Les systèmes de basse dimension ne sont pas simplement des systèmes très anisotropes, mais des systèmes où la physique des électrons a lieu en un nombre de dimensions réduit. En particulier, les systèmes unidimensionnels présentent de nombreux phénomènes qui leur sont associés : Formation d'ondes de densité de charge ou de spin, liquides de Luttinger, ... La physique des systèmes unidimensionnels est l'objet de nombreux travaux du fait des nombreuses phases en compétition qui peuvent être mises en évidence dans de tels systèmes.

Le système que j'ai étudié pendant cette thèse,  $\text{BaVS}_3$ , est un système multi-orbitaire dans lequel deux types d'états sont présents au niveau de

Fermi. L'un consiste en une bande d'électrons délocalisés au caractère fortement unidimensionnel et l'autre provient de deux bandes très peu dispersives pour lesquelles les corrélations électroniques sont fortes. La compréhension de la structure électronique de  $\text{BaVS}_3$  ne peut exclure l'interaction coulombienne entre électrons de ces différentes bandes. Un rapide coup d'oeil à la structure électronique de ce système révèle combien sa physique est intrigante. Ce système possède trois transitions de phase : Une transition purement structurale à 250 K, la transition métal-isolant à 70 K qui est et fut l'objet de nombreuses études et une transition magnétique à 30 K encore peu comprise. L'essentiel de cette thèse s'intéresse aux aspects structuraux de la transition métal-isolant. Cette transition s'accompagne d'une modulation structurale de vecteur d'onde  $(1,0,1/2)_O$  qui correspond à l'apparition de réflexions satellites dans les diagrammes de diffraction X.

Si on cherchait à résumer l'ensemble du travail de cette thèse, on pourrait articuler la problématique autour de l'étude de l'influence de paramètres externes sur la transition métal - isolant, vue par l'intermédiaire des mesures structurales. La diffraction des rayons X est une technique très puissante et "simple" pour avoir accès à la valeur du vecteur d'onde d'une modulation structurale associée à une transition électronique. La valeur de ce vecteur d'onde est une information très pertinente pour pouvoir comprendre la physique de la transition, dans cet échantillon dont la structure électronique est loin d'être simple à appréhender. Il était connu au début de ma thèse qu'il existe une autre instabilité, de vecteur de modulation  $(1/3,1/3,0.8)_H$ , qui semble être en compétition avec celle qui est à l'origine de la transition métal - isolant, et qui est vue dans des composés substitués. De même, la question se pose de savoir combien l'instabilité  $(1,0,1/2)_O$  est stable sous l'influence de paramètres externes. Notons bien qu'il s'agit d'une modulation dont la composante selon l'axe des chaînes est commensurable. Dans un premier temps (chapitre 5), l'étude a porté sur l'effet de non-stoechiométries en soufre, qui ont pour effet de modifier le nombre total d'électrons au niveau de Fermi, et sur l'effet de substitutions du baryum par le strontium, qui sont des substitutions isoélectroniques. Le deuxième temps de cette thèse s'intéresse à l'évolution sous pression de la transition métal - isolant (chapitre 6). Les mesures de transport sous pression ont montré que cette transition disparaissait sous pression en un point critique quantique à 2 GPa. De la littérature ne se dégage aucune explication satisfaisante pour cette forte dépendance de la température de transition avec la pression. Il est certain que la pression influe sur les paramètres de maille du système, ce qui va modifier les valeurs des paramètres microscopiques qui définissent la structure électronique du composé. Pour pouvoir effectuer ces

mesures sous pression, un dispositif de diffraction sous pression avec mesure *in situ* de la pression a été adapté au cryostat du diffractomètre. La présentation de ce montage est donnée au chapitre 4. Le chapitre 2 présente quelques aspects des théories courantes concernant les systèmes unidimensionnels. Il n'a pas été fait mention de notions générales concernant l'effet des corrélations électroniques et d'aspects concernant les systèmes multi-orbitales pour ne pas donner trop d'importance à ce chapitre. Enfin, le chapitre 3 présente BaVS<sub>3</sub> à travers une sélection de résultats présentés dans la bibliographie existante sur le composé.



# Chapitre 2

## Éléments de théorie

### 2.1 La transition de Peierls

#### 2.1.1 La susceptibilité de Lindhard

On considère un gaz d'électrons indépendants dont la relation de dispersion est  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  et dont l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}$$

On suppose que le gaz d'électrons est soumis à un potentiel électrostatique périodique  $V = V_{\mathbf{q}} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \frac{1}{2} V_{\mathbf{q}} (e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} + e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}})$ . L'hamiltonien du système perturbé par le potentiel périodique devient :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\mathbf{q}}$$

où

$$\hat{H}_{\mathbf{q}} = -\frac{1}{2} e V_{\mathbf{q}} (\hat{\rho}_{\mathbf{q}} + \hat{\rho}_{-\mathbf{q}})$$

et

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}$$

On cherche à déterminer la réponse du gaz électronique à cette perturbation lorsque il est dans son état fondamental  $|\Psi_0\rangle$  à température nulle :

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{|\mathbf{k}| < k_F, \sigma} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger |0\rangle$$

La perturbation à l'ordre 1 de l'état des électrons s'écrit :

$$|\Psi_1\rangle = -\frac{1}{2}eV_{\mathbf{q}} \sum_i \frac{\langle \varphi_i | \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | \Psi_0 \rangle}{E_i - E_0} |\varphi_i\rangle + cc$$

On prend pour les  $|\varphi_i\rangle$  les premiers états excités du système, ce qui constitue une approximation :

$$|\varphi_i\rangle = \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{p},\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k},\sigma} |\Psi_0\rangle \quad ; \\ |\mathbf{k}| < k_F \quad , \quad |\mathbf{k} + \mathbf{p}| > k_F$$

Le calcul étant au premier ordre, la modulation de densité électronique induite par la perturbation, de vecteur d'onde nécessairement égale à  $\mathbf{q}$  s'obtient par :

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = \langle \Psi_0 | \hat{\rho}_{\mathbf{q}} | \Psi_1 \rangle$$

Tous calculs faits, on obtient :

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = eV_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}}$$

où  $f_{\mathbf{k}}$  désigne la distribution de Fermi-Dirac.

Le résultat de ce calcul effectué à température nulle reste vrai à température finie. On définit alors la polarisabilité des électrons, ou *susceptibilité de Lindhard*,  $\chi(\mathbf{q}, T)$ , par :

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = -eV_{\mathbf{q}}\chi(\mathbf{q}, T)$$

Ainsi :

$$\chi(\mathbf{q}, T) = - \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(T) - f_{\mathbf{k}}(T)}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}} \quad (2.1)$$

Au voisinage de la surface de Fermi,  $f_{\mathbf{k}}$  passe de 1 à 0, mais  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  reste voisin de  $\varepsilon_F$ . On remarque que dès lors que la topologie de la surface de Fermi permet l'emboîtement parfait, en anglais *nesting*, d'une portion de la surface de Fermi dans une autre portion de la surface de Fermi par la translation de vecteur  $\mathbf{q}$ , un nombre important d'états d'énergie  $\varepsilon_F$  vont se retrouver connectés à d'autres états de même énergie dans le calcul de la susceptibilité de Lindhard. Celle-ci présentera alors une singularité au vecteur de *nesting*  $\mathbf{q}$ . Elle sera d'autant plus divergente que la température est proche de 0.

Par exemple considérons des systèmes idéaux. Dans un système 3D, la surface de Fermi est une sphère de rayon  $k_F$ . Il existe un emboîtement non-parfait pour tout vecteur de *nesting* de norme  $2k_F$ . Rigoureusement, de tels

emboîtements connectent seulement 2 états de la surface de Fermi. La susceptibilité  $\chi(\mathbf{q}, T)$  est singulière aux vecteurs de norme  $2k_F$ , mais ne diverge pas, même à température nulle, car le poids des états reliés par le vecteur de *nesting* n'est pas assez important dans l'expression de  $\chi(\mathbf{q}, T)$ .

Pour un système bidimensionnel, la surface de Fermi est un cylindre dont l'axe est orthogonal aux plans du système. L'emboîtement de la surface de Fermi aux vecteurs de composante  $2k_F$  parallèlement aux plans est meilleur, même si il reste imparfait, car il se réalise le long de droite. Cette fois, il y a une infinité d'états connectés par le *nesting*, mais le poids de ces états n'est pas suffisant pour rendre la susceptibilité de Lindhard divergente. Néanmoins  $\chi(\mathbf{q}, T)$  présente des singularités non divergentes pour ces vecteurs.

Par contre, pour un système unidimensionnel, la surface de Fermi est constitué de 2 plans orthogonaux aux chaînes, situées en  $+k_F$  et  $-k_F$ . L'emboîtement parfait est possible, et ce pour tout les vecteurs dont la composante parallèle aux chaînes est égale à  $2k_F$ . La polarisabilité des électrons  $\chi(\mathbf{q}, T)$  présente un maximum au vecteurs  $\mathbf{q}$  dont la composante selon l'axe des chaînes est égale à  $2k_F$ . Elle diverge logarithmiquement à température nulle. Comme à chaque fois que l'on observe une divergence pour une susceptibilité en physique du solide, ceci est le signe d'une transition de phase imminente. Si l'on ne tient pas compte des phonons, le gaz d'électron 1D n'est isolant qu'à température nulle. Par contre, si le potentiel perturbateur est due aux phonons, le "métal" 1D transite vers un état isolant : c'est la transition de Peierls. Cette transition pour les systèmes unidimensionnels consiste en une modulation de la densité électronique de vecteur d'onde  $2k_F$  associée à une modulation displacive des ions qui constituent les chaînes, elle aussi de vecteur d'onde  $2k_F$ , mais déphasée de  $\pi/2$  par rapport à la modulation de densité de charge : les ions chargés positivement se déplacent vers les zones de plus forte densité électronique. Du point de vue de la structure de bande, pour la même raison qui fait qu'il y a un *gap* en bord de zone de Brillouin dans les isolants de bande, cette modulation displacive ouvre un *gap*  $2\Delta$  au niveau de Fermi.

### 2.1.2 Effet des phonons

Comme on vient de le voir, la susceptibilité de Lindhard ne diverge qu'à température nulle pour un système unidimensionnel. Il faut tenir compte de l'effet des phonons pour pouvoir montrer qu'il existe une transition de phase à température non-nulle dans de tels systèmes, dans le cadre d'une théorie de champs moyen. Considérons que le champ perturbateur s'écrit  $h_{\mathbf{q}}$ . La susceptibilité de Lindhard nous donne la réponse de la densité électronique à cette

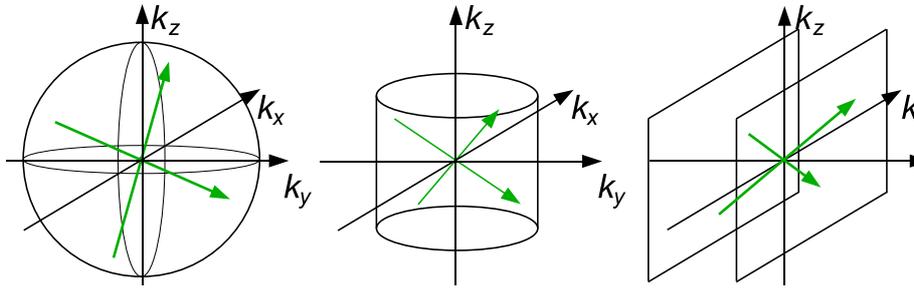


FIGURE 2.1 – Exemple d’emboîtement de surface de Fermi dans des systèmes idéaux 3D, 2D et 1D. L’emboîtement est parfait uniquement dans le cas unidimensionnel.

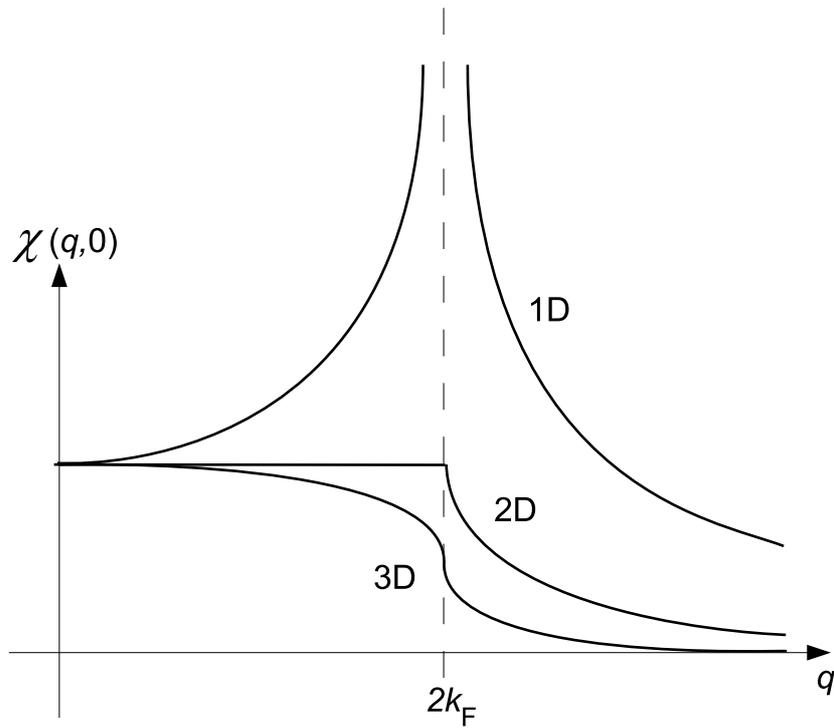


FIGURE 2.2 – Susceptibilité de Lindhard à température nulle dans les cas idéaux 3D, 2D et 1D.

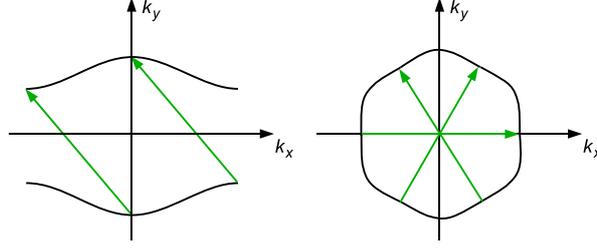


FIGURE 2.3 – Exemple d’emboîtements pour un système quasi-1D et un système bidimensionnel possédant une topologie de surface de Fermi particulière.

perturbation :

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = \chi(\mathbf{q}, T)h_{\mathbf{q}}$$

La modification de la densité électronique va attirer les ions dans vers les zones de plus forte densité électronique. Cette modulation displacive des ions va être à l’origine d’un champ perturbateur additionnel que l’on notera  $\tilde{h}_{\mathbf{q}}$ , et qui dépend de la modification de la densité électronique par des constantes microscopique que l’on résume à  $\lambda(\mathbf{q})$  :

$$\tilde{h}_{\mathbf{q}} = \lambda(\mathbf{q})\delta\rho_{\mathbf{q}}$$

Ainsi,

$$\begin{aligned}\delta\rho_{\mathbf{q}} &= \chi(\mathbf{q}, T)(h_{\mathbf{q}} + \tilde{h}_{\mathbf{q}}) \\ \delta\rho_{\mathbf{q}} &= \chi(\mathbf{q}, T)(h_{\mathbf{q}} + \lambda(\mathbf{q})\delta\rho_{\mathbf{q}})\end{aligned}$$

On obtient donc :

$$\delta\rho_{\mathbf{q}} = \frac{\chi(\mathbf{q}, T)}{1 - \lambda(\mathbf{q})\chi(\mathbf{q}, T)}h_{\mathbf{q}}$$

Notant, la susceptibilité totale du système  $\chi_t(\mathbf{q}, T)$ , celle-ci s’écrit :

$$\chi_t(\mathbf{q}, T) = \frac{\chi(\mathbf{q}, T)}{1 - \lambda(\mathbf{q})\chi(\mathbf{q}, T)} \quad (2.2)$$

A température finie,  $\chi(\mathbf{q}, T)$ , n’est pas divergente mais présente un maximum en  $q = 2k_F$ . On voit donc que la susceptibilité  $\chi_t(\mathbf{q}, T)$  sera divergente dès lors que :

$$\lambda(\mathbf{q})\chi(\mathbf{q}, T) = 1 \quad (2.3)$$

Il se produit alors une transition de phase à une température non-nulle par l'effet cumulé de l'emboîtement de la surface de Fermi sur sa translatée de vecteur  $\mathbf{q}$  et du couplage électrons-phonons.

### 2.1.3 Etat fondamental à température nulle

On considère l'hamiltonien de Fröhlich qui décrit le couplage entre électrons et phonons pour une chaîne d'ions accompagnés de leurs électrons, sans prendre en compte le terme de phonons pur :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (\hat{a}_{\mathbf{q}}^{\dagger} + \hat{a}_{-\mathbf{q}}) \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (2.4)$$

où  $\hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger}$  est l'opérateur de création d'un électron dans l'état  $\mathbf{k}$ ,  $\hat{a}_{\mathbf{q}}^{\dagger}$  est l'opérateur de création d'un phonon de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et  $g(\mathbf{k}, \mathbf{q})$  la constante de couplage électron - phonon.

Comme on l'a vu précédemment, la transition de Peierls correspond à une modulation displacive statique de la chaîne d'ions de vecteur d'onde  $2k_{\text{F}}$ . Ceci veut dire que dans l'état fondamental, les modes phonons à  $\pm 2k_{\text{F}}$  sont macroscopiquement occupés. Une distorsion de réseau s'exprime en prenant le champ moyen du champ de déplacement des ions :

$$\hat{u}_{\mathbf{q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega_{\mathbf{q}}}} (\hat{a}_{\mathbf{q}} + \hat{a}_{-\mathbf{q}}^{\dagger})$$

On peut donc réduire le terme de couplage électron - phonons uniquement aux deux termes en  $\pm 2k_{\text{F}}$  considérés en champ moyen. En négligeant la dépendance en  $\mathbf{k}$  de  $g(\mathbf{k}, \mathbf{q})$ , on pose le champ moyen :

$$\Delta = g(2k_{\text{F}}) \langle \hat{a}_{2k_{\text{F}}}^{\dagger} + \hat{a}_{-2k_{\text{F}}} \rangle$$

Il ne reste donc que deux termes pour le couplage électron - phonon dans l'hamiltonien précédent :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} + \Delta \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}+2k_{\text{F}}} + \Delta^* \hat{c}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}-2k_{\text{F}}} \right) \quad (2.5)$$

Bien que cet hamiltonien soit décrit en seconde quantification, sa diagonalisation est possible en première quantification. En l'absence de phonons, on note  $|\phi_{\mathbf{k}}\rangle$  les états propres d'un électron. On considère la superposition d'état

entre un état électronique au voisinage de  $-k_F$  de vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  et l'état obtenu par la translatée de  $2k_F$ , au voisinage de  $+k_F$  :

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = \alpha_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle \quad (2.6)$$

On cherche à rendre l'hamiltonien diagonal pour ces états, de sorte que :

$$\hat{H}|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = E_{\mathbf{k}}|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}}(\alpha_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle) = & \alpha_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+2k_F}|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle \\ & + \alpha_{\mathbf{k}}\Delta|\phi_{\mathbf{k}-2k_F}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}\Delta|\phi_{\mathbf{k}}\rangle \\ & + \alpha_{\mathbf{k}}\Delta^*|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}\Delta^*|\phi_{\mathbf{k}+4k_F}\rangle \end{aligned} \quad (2.7)$$

Si le remplissage n'est pas commensurable, c'est à dire que  $k_F \neq a^*/4$  ( $a$  étant la distance entre deux ions de la chaîne), alors les états  $|\phi_{\mathbf{k}-2k_F}\rangle$  et  $|\phi_{\mathbf{k}+4k_F}\rangle$  ne sont pas situés au voisinage du niveau de Fermi. Leurs énergies est donc très différentes de l'énergie des autres états considérés. En projetant sur  $\langle\phi_{\mathbf{k}}|$  et  $\langle\phi_{\mathbf{k}+2k_F}|$  et considérant que  $\varepsilon_{\mathbf{k}+2k_F} \simeq -\varepsilon_{\mathbf{k}}$ <sup>1</sup>, on obtient le système linéaire :

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}) + \beta_{\mathbf{k}}\Delta &= 0 \\ \alpha_{\mathbf{k}}\Delta^* - \beta_{\mathbf{k}}(\varepsilon_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}) &= 0 \end{aligned}$$

La condition d'annulation du déterminant du système précédent nous donne le spectre de l'hamiltonien (2.5) diagonalisé :

$$E_{\mathbf{k}} = \text{sign}(|\mathbf{k}| - k_F)\sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2} \quad (2.8)$$

Il s'ouvre donc dans l'état fondamental un *gap* d'amplitude  $2\Delta$  au niveau de Fermi, qui accompagne la modulation structurale de la chaîne d'ions (Fig. 2.4).

Pour déterminer l'amplitude du *gap* et donc l'amplitude de la modulation structurale, il faut considérer la compétition entre le gain d'énergie électronique dû à l'ouverture du *gap* et le coût élastique dû à la distorsion structurale. Le gain total d'énergie dans l'état fondamental s'écrit :

$$\delta E_t = \delta E_{\text{el}} + \delta E_{\text{str}}$$

Le gain d'énergie électronique correspond à la somme des gains d'énergie pour tous les états remplis à température nulle :

$$\delta E_{\text{el}} = \int_{-k_F}^{+k_F} (E_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}})d\mathbf{k}$$

---

1. l'égalité étant obtenue lorsque l'on linéarise la relation de dispersion des électrons au voisinage de  $\varepsilon_F$

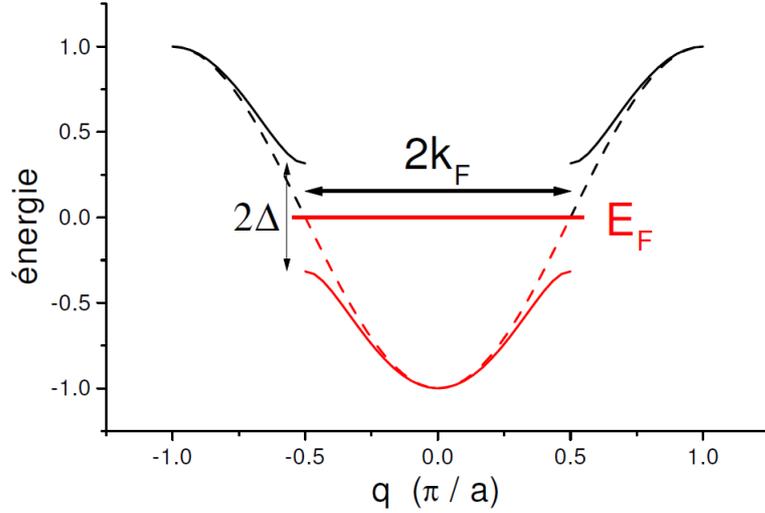


FIGURE 2.4 – Ouverture du *gap* dans l'état fondamental pour la transition de Peierls.

Considérant que le *gap* est petit devant la largeur de bande, on linéarise la relation de dispersion des électrons :  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar v_{\text{F}}(|\mathbf{k}| - k_{\text{F}})$ . On obtient alors :

$$\frac{\delta E_{\text{el}}}{L} = -N(E_{\text{F}}) |\Delta|^2 \left( \ln \left( \frac{2E_{\text{F}}}{|\Delta|} \right) + \frac{1}{2} \right)$$

Le déplacement des atomes dû à la modulation structurale a un coût élastique :

$$\frac{\delta E_{\text{str}}}{L} = \frac{1}{2} K u_{2k_{\text{F}}}^2$$

où  $K$  est une constante de raideur élastique. Comme on l'a vu,  $\Delta = g u_{2k_{\text{F}}}$ , d'où :

$$\frac{\delta E_{\text{str}}}{L} = \frac{1}{2} K \left| \frac{\Delta}{g} \right|^2$$

En minimisant  $\frac{\delta E_{\text{el}}}{L} + \frac{\delta E_{\text{str}}}{L}$  par rapport à  $\Delta$ , on obtient l'expression du *gap* à température nulle :

$$\Delta_0 = 2E_{\text{F}} e^{-\frac{1}{\lambda}} \quad (2.9)$$

où

$$\lambda = \frac{2N(E_{\text{F}})g^2}{K} \quad (2.10)$$

On remarque que cette expression pour le *gap* à température nulle met en évidence une certaine analogie avec la théorie BCS pour les supraconducteurs conventionnels. En effet, la théorie de la transition de Peierls considère l'emboîtement de la surface de Fermi sur sa translatée de vecteur  $2k_F$  alors que la théorie BCS considère l'emboîtement de la surface sur elle-même par une translatée de vecteur nul. L'effet de l'emboîtement dans la transition de Peierls est d'apparier des paires électron - trou de vecteur  $2k_F$  alors que la théorie BCS des supraconducteurs apparie des paires d'électrons de spin opposé et de vecteur d'onde total nul.

En résumé, l'effet du couplage électron - phonon dans l'hamiltonien (2.5) est d'ouvrir un *gap* dans le spectre des excitations en même temps que la chaîne cristalline subit une modulation structurale de vecteur d'onde  $2k_F$ .

Historiquement, Rudolf Peierls découvrit cette transition du point de vue théorique en 1955 alors qu'il rédigeait un ouvrage de physique du solide [1]. Il en introduisit la description dans le livre sans pour autant rédiger d'article sur sa découverte. Il fallu attendre l'essor de la physique des composés unidimensionnels dans les années 1970, pour que la première observation de la transition de Peierls puisse être faite dans le composé  $K_2Pt(Cn)_4Br_{0.3}xH_2O$  [2]. D'autres composés célèbres comme  $NbSe_3$  [3] ou les bronzes bleus  $K_{0.3}MoO_3$  [4] ont aussi été conséquemment étudiés pour la transition métal-isolant qu'ils présentent, que l'on interprète comme une onde de densité de charge.

### 2.1.4 Systèmes quasi-unidimensionnels

Il est connu que les systèmes purement unidimensionnels ne peuvent pas présenter de transition de phase à une température non nulle. Ceci est du au fait qu'il est toujours entropiquement favorable de créer une fluctuation de domaine dans une phase ordonnée dès que la température est finie. En effet, pour un système unidimensionnel le coût énergétique dû à deux parois de domaine est constant et indépendant de la taille du domaine et du système. Le gain entropique quand à lui varie comme le logarithme de la taille du système. A la limite thermodynamique une phase ordonnée ne peut donc exister dans un système unidimensionnel. Contrairement aux systèmes bidimensionnels et tridimensionnels où les théories de champ moyen donnent des prédictions qualitativement justes, la théorie de champ moyen présentée plus haut ne peut décrire un système unidimensionnel à cause de l'effet des fluctuations.

Hormis les expériences modernes utilisant les procédés de nanofabrication pour réaliser des fils quantiques ou les expériences sur un nanotube individuel [5], où l'on peu réellement observer de la physique unidimensionnelle, les

systèmes cristallins réels ne sont pas des systèmes rigoureusement unidimensionnels mais plutôt des systèmes tridimensionnels très anisotropes. Comme le montre la figure 2.3, il n'est pas nécessaire d'avoir un système rigoureusement unidimensionnel pour pouvoir observer une transition de Peierls, seul une condition de bon emboîtement est nécessaire. Néanmoins, ces systèmes quasi-unidimensionnels présentent des caractéristiques typiques des systèmes unidimensionnels. En particulier, on observe dans les clichés de rayons X des "lignes diffuses" perpendiculaires à l'axe des chaînes comme phénomène précurseur à la transition de Peierls [2] ce qui signifie qu'il n'y a pas de corrélation dans les fluctuations transversalement aux chaînes, mettant en évidence l'unidimensionnalité du composé.

Dans les composés quasi-unidimensionnels, les électrons sont dans un régime unidimensionnel lorsque la température est supérieure à une température  $T^*$ , température à laquelle se produit un *cross over* entre un régime tridimensionnel et un régime unidimensionnel. Cette température  $T^*$  s'estime aisément en comparant le terme de saut  $t_{\perp}$  transversalement aux chaînes dans le modèle des liaisons fortes avec l'agitation thermique. Considérant que la relation de dispersion des électrons s'écrit :

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \hbar v_F(|k_{\parallel}| - k_F) - 2t_{\perp} \cos(k_{\perp} b)$$

L'effet du terme additionnel dans la relation de dispersion est de "gondoler" la surface de Fermi, considérant qu'il est petit.

Au voisinage de l'énergie de Fermi, la variation de la valeur de  $k_{\parallel}$  due au gondolement de la surface de Fermi vaudra :

$$(\delta k_{\parallel})_g = \frac{4t_{\perp}}{\hbar v_F}$$

Considérant que la marche de Fermi s'étale sur  $4k_B T$ , la variation de  $k_{\parallel}$  due à l'élargissement thermique vaut :

$$(\delta k_{\parallel})_{th} = \frac{4k_B T}{\hbar v_F}$$

On estime ainsi la température de *cross over* :

$$T^* = \frac{t_{\perp}}{k_B} \quad (2.11)$$

Ce calcul simple montre que lorsque la température est supérieure à cette température de *cross over*, le système se comporte comme un système unidimensionnel. Il ne peut donc pas y avoir d'établissement d'un ordre à longue

portée et l'on observe des fluctuations unidimensionnelles dès que la température est inférieure à la température de transition estimée par une théorie de champ moyen [6, 7].

### 2.1.5 Couplage interchaîne

Pour que la transition de Peierls puisse se produire dans un système réel, il faut considérer l'interaction entre les différentes chaînes du système. Lorsque les fluctuations d'amplitude des ondes de densité de charge interagissent entre chaînes voisines, les phases des chaînes adjacentes s'arrangent entre elles pour créer un ordre tridimensionnel, rendant la transition de phase possible. Les ondes de densité de charge correspondant à une modulation de la densité électronique, l'interaction entre les ondes de densité de charge des différentes chaînes a généralement une origine coulombienne.

Pour une chaîne, les fluctuations d'amplitude sont décrites par la fonctionnelle de l'énergie libre :

$$\mathcal{F}_{1D} \{ \Delta(x) \} = \int_x \left( a(T) |\Delta(x)|^2 + b |\Delta(x)|^4 + c \left| \frac{\partial \Delta(x)}{\partial x} \right|^2 \right) dx$$

En prenant la transformée de Fourier 1D de la fonctionnelle de l'énergie libre et en considérant que  $\Delta(q_{\parallel})$  n'a de valeur qu'autour de  $q_{\parallel} = 2k_F + \delta q_{\parallel}$ , et en négligeant les termes d'ordre 4 en  $\Delta$  proportionnels à  $b$ , on obtient :

$$\mathcal{F}_{1D} \{ \Delta(q_{\parallel}) \} = \sum_{q_{\parallel}} (a(T) + c\delta q_{\parallel}^2) |\Delta(q_{\parallel})|^2$$

D'après cette expression, la longueur de corrélation du paramètre d'ordre dans le régime de fluctuation prétransitionnel est :

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{c}{a(T)}}$$

Notant  $\Delta_i(q_{\parallel i})$  l'expression du paramètre d'ordre sur la chaîne  $i$ , on modélise l'énergie de couplage interchaîne par le terme :

$$\mathcal{F}_{\text{int}} \{ \Delta_i(q_{\parallel i}) \} = 2J_{\perp} \sum_{\langle i,j \rangle} \text{Re} \left( \Delta_i(q_{\parallel i}) \Delta_j^*(q_{\parallel j}) \right)$$

où  $J_{\perp}$  est positif et décrit l'interaction entre les chaînes. On voit d'après cette formule que l'énergie d'interaction sera minimum pour deux chaînes adjacentes lorsque les paramètres d'ordres seront en opposition de phase.

L'énergie libre de l'ensemble des chaînes s'écrit :

$$\mathcal{F} \{ \Delta_i(q_{\parallel i}) \} = \sum_i \mathcal{F}_{1D}(\Delta_i(q_{\parallel i})) + \mathcal{F}_{\text{int}} \{ \Delta_i(q_{\parallel i}) \}$$

Prenant la transformée de Fourier 3D du paramètre d'ordre :

$$\Delta(\mathbf{q}) = \sum_i \Delta_i(q_{\parallel i}) e^{iq_{\perp} R_i}$$

où  $\mathbf{q} = (q_{\parallel}, q_{\perp})$ , on obtient l'énergie libre du système :

$$\mathcal{F} \{ \Delta(\mathbf{q}) \} = \sum_{\mathbf{q}} (a(T) + c\delta q_{\parallel} + 2J_{\perp} \cos(q_{\perp} d_{\perp})) |\Delta(\mathbf{q})|^2$$

où  $d_{\perp}$  est la distance entre deux chaînes voisines. Considérant que l'énergie d'interaction est minimum lorsque les chaînes adjacentes sont en opposition de phase, on pose  $q_{\perp} = \frac{\pi}{d_{\perp}} + \delta q_{\perp}$  et on obtient ainsi :

$$\mathcal{F} \{ \Delta(\mathbf{q}) \} = \sum_{\mathbf{q}} (a(T) - 2J_{\perp} + c\delta q_{\parallel}^2 + J_{\perp} d_{\perp}^2 \delta q_{\perp}^2) |\Delta(\mathbf{q})|^2 \quad (2.12)$$

Ainsi, la transition de phase en un ordre tridimensionnel  $\mathbf{q} = (2k_{\text{F}}, \frac{\pi}{d_{\perp}})$  aura lieu à une température  $T_{\text{C}}$  telle que

$$a(T_{\text{C}}) = 2J_{\perp}$$

De la fonctionnelle (2.12) on déduit l'expression de des longueurs de corrélation inter- et intrachaîne :

$$\xi_{\parallel}(T) = \sqrt{\frac{c}{a(T) - 2J_{\perp}}}$$

et

$$\xi_{\perp}(T) = d_{\perp} \sqrt{\frac{J_{\perp}}{a(T) - 2J_{\perp}}}$$

Ainsi, le *cross over* entre le régime de fluctuation 1D et 3D aura lieu lorsque  $\xi_{\perp}(T) = d_{\perp}$ , c'est à dire à une température  $T^*$  telle que :

$$a(T^*) = 3J_{\perp}$$

Le terme  $2J_{\perp}$  que l'on obtient dans la fonctionnelle (2.12) dépend de la géométrie de l'agencement de chaînes. Le cas considéré ici est en fait un cas bidimensionnel. Un même calcul dans un réseau de chaînes orthorhombique donnerait un terme  $4J_{\perp}$ .<sup>2</sup>

---

2. Il existe aussi une autre interprétation courante concernant la stabilisation de l'ordre

## 2.1.6 Effet de commensurabilité

Il y a un cas particulier à la théorie de champ moyen présenté en 2.1.3 lorsque le remplissage de la bande électronique est de commensurabilité 2, c'est à dire que le système est demi rempli et qu'il y a un électron par ion. Alors,  $k_F = \frac{a^*}{4}$ . Dans la diagonalisation de l'hamiltonien (2.5), on utilise une superposition d'états (2.6) pour aboutir au système (2.7). Dans le cas commensurable, les états  $|\phi_{\mathbf{k}-2k_F}\rangle$  et  $|\phi_{\mathbf{k}+4k_F}\rangle$  ont une énergie qui reste au voisinage de l'énergie de Fermi. En effet,  $|\phi_{\mathbf{k}-2k_F}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle$  et  $|\phi_{\mathbf{k}+4k_F}\rangle = |\phi_{\mathbf{k}}\rangle$ . Le système (2.7) devient alors :

$$E_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle) = \alpha_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}+2k_F}|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle + (\Delta + \Delta^*) (\alpha_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}+2k_F}\rangle + \beta_{\mathbf{k}}|\phi_{\mathbf{k}}\rangle) \quad (2.13)$$

De manière imagée, cela revient à dire que l'emboîtement de la surface de Fermi se fait simultanément par des vecteurs  $+2\mathbf{k}_F$  et  $-2\mathbf{k}_F$  modulo un vecteur du réseau réciproque. La résolution du système (2.13) est similaire à la résolution de (2.7) et on obtient :

$$E_{\mathbf{k}} = \text{sign}(|\mathbf{k}| - k_F) \sqrt{\varepsilon_{\mathbf{k}}^2 + (2\text{Re}(\Delta))^2} \quad (2.14)$$

On voit que le gain maximum d'énergie lors de l'ouverture du gap a lieu lorsque le paramètre d'ordre est réel, c'est à dire que la phase du paramètre d'ordre est égale à 0 ou  $\pi$ . Le *gap* dans la structure de bande est alors de  $4\Delta$ . Ainsi dans les systèmes demi rempli, le *gap* est le double de celui d'un système non commensurable. Les calculs de la partie 2.1.3 sont similaires et l'expression du *gap* à température nulle s'écrit :

$$\Delta_0 = 2E_F e^{-\frac{1}{2\lambda}}$$

Ce gain d'énergie dû à la commensurabilité prend son importance dans le cas où le système est voisin de la commensurabilité. En effet si  $k_F \simeq \frac{a^*}{4}$ , alors le système préférera ouvrir un gap en  $q_C = \frac{a^*}{4}$  plutôt qu'en  $2k_F$  au nom de ce gain d'énergie. Le rattrapage de l'erreur se fait dans la phase de l'onde de densité de charge. Notant la modulation de la densité électronique :

$$\delta\rho = \delta\rho_0 \cos(q_C x + \varphi(x))$$

---

tridimensionnel lors d'une transition de Peierls qui repose sur le gondolement de la surface de Fermi. Lorsque la surface de Fermi est gondolée le nesting peut être parfait pour un vecteur de modulation donné (Cf. Fig. (2.3-gauche)). La modulation structurale acquiert des composantes transverses à l'axe des chaînes quand la dynamique du système passe de 1D à quasi-1D.

la phase de l'onde de densité de charge s'écrit :

$$\varphi(x) = (2k_F - q_C) x$$

Pour répondre au gain d'énergie dû à la commensurabilité, il se forme un réseau de solitons dans la phase de l'onde de densité de charge : la phase  $\varphi(x)$  évolue par palier constant autour de la pente  $(2k_F - q_C)$ , chaque palier étant séparé par un soliton de phase [8] comme schématisé figure 2.5.

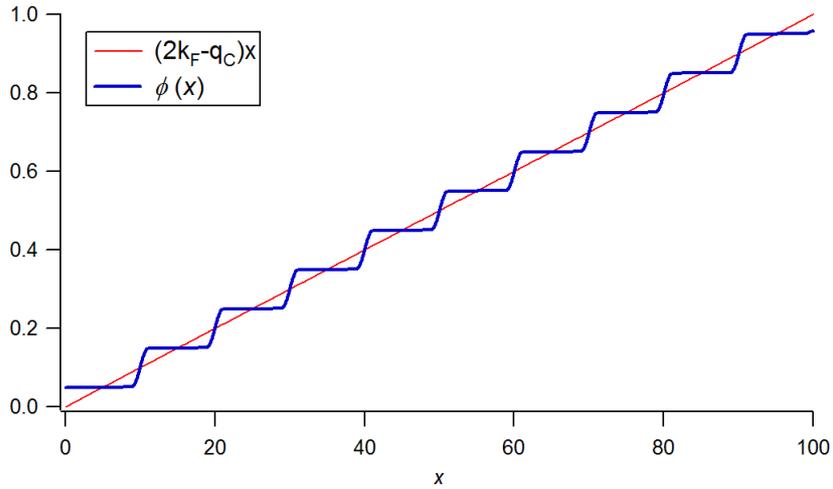


FIGURE 2.5 – Réseau de solitons dans la phase de l'onde de densité de charge lorsque le remplissage est voisin de la commensurabilité 2.

### 2.1.7 Accrochage aux impuretés

Dans les systèmes où sont présentes des impuretés, la modulation de la densité électronique interagit avec le potentiel créé par chaque impureté. Considérant que ce potentiel est à courte portée, le terme d'interaction entre la modulation électronique et une impureté s'écrit  $V_0\rho(x)\delta(x - R_i)$  où  $R_i$  est la position d'une impureté. Si on ne considère pas les variations spatiales de l'amplitude de l'onde de densité de charge mais uniquement les variations de phase, alors  $\rho(x) = \rho_0 \cos(q_C x + \varphi(x))$ . Ainsi le terme d'interaction onde de densité de charge - impureté s'écrit :

$$H_{\text{imp}} = \int_x V_0 \rho_0 \sum_i \delta(x - R_i) \cos(q_C x + \varphi(x)) dx$$

A ce terme s'ajoute un terme qui décrit l'opposition qu'a l'onde de densité de charge à voir sa phase varier trop rapidement [9] :

$$H_{\text{ph}} = \int_x \frac{v_F}{4\pi} \left( \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right)^2 dx$$

Ainsi, une onde de densité de charge en présence d'impuretés est décrite par :

$$H = \int_x \left( \frac{v_F}{4\pi} \left( \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} \right)^2 + V_0 \rho_0 \sum_i \delta(x - R_i) \cos(q_C x + \varphi(x)) \right) dx \quad (2.15)$$

On note  $n$  la densité d'impureté. L'ordre de grandeur du deuxième terme est :

$$H_{\text{imp}} \sim n V_0 \rho_0$$

L'ordre de grandeur du premier terme est :

$$H_{\text{ph}} \sim n \frac{v_F}{4\pi} \left( \frac{1}{\frac{1}{n}} \right)^2 \frac{1}{n} \sim v_F n^2$$

On obtient donc le paramètre qui décrit l'importance relative de ces deux termes  $\epsilon$  :

$$\epsilon = \frac{\rho_0 V_0}{n v_F}$$

Lorsque  $\epsilon \gg 1$ , le deuxième terme domine l'énergie et la phase  $\varphi(x)$  est minimisée en chaque impureté. On parle d'accrochage fort aux impuretés (*strong pinning*). En chaque impureté, la phase s'ajustera de sorte que  $q_C R_i + \varphi(R_i) = \pi$ . Le premier terme aura pour effet d'assurer une évolution douce de la phase entre chaque valeur définie par les impuretés. La taille caractéristique des domaines  $L_0$  est ainsi définie par la densité des domaines et  $L_0^{-1} = n$ .

Au contraire, lorsque  $\epsilon \ll 1$  on parle d'accrochage faible aux impuretés (*weak pinning*). C'est le terme de phase qui l'emporte sur le potentiel d'accrochage. La phase  $\varphi(x)$  a alors une évolution lente sur une longueur caractéristique  $L_0$  comprenant de nombreuses impuretés. Pour estimer  $L_0$ , on considère que la phase est constante du point de vue du deuxième terme dans tous les domaines de taille caractéristique  $L_0$ . Alors :

$$H_{\text{imp}} = V_0 \rho_0 \sum_i \text{Re} \left( e^{i q_C R_i + \varphi_0} \right)$$

Comme le nombre d'impuretés dans le domaine  $nL_0$  est grand, cette somme s'évalue comme dans un problème de marche au hasard :

$$H_{\text{imp}} \simeq V_0 \rho_0 \sqrt{nL_0} \operatorname{Re}(e^{i\varphi_0})$$

La phase  $\varphi_0$  s'ajuste de sorte que ce terme soit minimum :

$$H_{\text{imp}} \simeq -V_0 \rho_0 \sqrt{nL_0}$$

Pour le terme de phase, on considère que la phase évolue lentement sur l'échelle de longueur  $L_0$  :

$$H_{\text{ph}} \simeq \frac{v_F}{4\pi} \frac{1}{\alpha L_0}$$

on démontre que le facteur de forme  $\alpha = 3/\pi^2$ .

Comparant ces deux termes, on obtient la taille caractéristique des domaines :

$$L_0^{-1} = \left( \frac{\alpha \pi V_0 \rho_0}{v_F} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{3}}$$

Utilisant le paramètre  $\epsilon$  :

$$(nL_0)^{-1} = (\alpha \pi \epsilon)^{\frac{2}{3}}$$

Ce qui justifie de manière cohérente l'approximation de marche au hasard en montrant qu'il y a bien un nombre important d'impuretés par domaines  $L_0$ .

## 2.2 D'autres instabilités

La partie précédente donne quelques éléments de la description théorique de l'instabilité de Peierls dans un système unidimensionnel. Dans cette partie, l'interaction coulombienne des électrons n'a pas été prise en compte. Lorsque l'on tient compte de cette interaction, d'autres instabilités caractéristiques des systèmes unidimensionnels peuvent être mises en évidence. Si l'interaction coulombienne est moyennement forte, on peut observer une onde de densité de spin. Lorsque l'interaction coulombienne devient plus forte, on peut observer un ordre de charge, ou une transition de spin-Peierls si les électrons sont localisés.

### 2.2.1 Les ondes de densité de spins

Considérons l'hamiltonien de Hubbard prenant en compte l'interaction coulombienne à courte portée pour un système unidimensionnel :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}, \sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i, \uparrow} \hat{n}_{i, \downarrow} \quad (2.16)$$

Les électrons étant des fermions,  $\hat{n}_{i,\sigma}^2 = \hat{n}_{i,\sigma}$  de sorte que :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{U}{2} \sum_i (\hat{n}_{i,\uparrow} - \hat{n}_{i,\downarrow})^2 + \frac{NU\hat{\rho}}{2}$$

Faisant apparaître l'opérateur de spin local  $\hat{\sigma}_i = \frac{1}{2}(\hat{n}_{i,\uparrow} - \hat{n}_{i,\downarrow})$ ,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - 2U \sum_i \hat{\sigma}_i^2 + \frac{NU\hat{\rho}}{2}$$

Introduisant la transformée de Fourier de  $\hat{\sigma}_{\mathbf{q}} = \sum_i \hat{\sigma}_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$ , on obtient :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{2U}{N} \sum_{\mathbf{q}} \hat{\sigma}_{\mathbf{q}} \hat{\sigma}_{-\mathbf{q}} + \frac{NU\hat{\rho}}{2} \quad (2.17)$$

On effectue une approximation de champ moyen de type Hartree-Fock dans le deuxième terme, c'est à dire qu'on néglige les fluctuations quantiques au second ordre en écrivant que  $\hat{\sigma}_{\mathbf{q}} = \langle \hat{\sigma}_{\mathbf{q}} \rangle + (\hat{\sigma}_{\mathbf{q}} - \langle \hat{\sigma}_{\mathbf{q}} \rangle)$ . Par ailleurs, on ne tient plus compte du dernier terme dans (2.17) qui n'est pas utile dans la description d'une onde de densité de spin. Sachant que  $\hat{\sigma}_{-\mathbf{q}}^\dagger = \hat{\sigma}_{\mathbf{q}}$ , l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{2U}{N} \sum_{\mathbf{q}} \langle \hat{\sigma}_{\mathbf{q}} \rangle (\hat{\sigma}_{\mathbf{q}} + \hat{\sigma}_{-\mathbf{q}}) - \frac{2U}{N} \sum_{\mathbf{q}} |\langle \hat{\sigma}_{\mathbf{q}} \rangle|^2$$

En supposant qu'une seule composante de Fourier  $\langle \hat{\sigma}_{\mathbf{Q}} \rangle$  de la densité de spin prenne une valeur importante, on continue l'approximation de champ moyen en ne gardant que les termes contenant cette composante. En notant le paramètre d'ordre  $\Delta = \frac{U}{N} \langle \hat{\sigma}_{\mathbf{Q}} \rangle$ , on obtient :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - 2\Delta (\hat{\sigma}_{\mathbf{Q}} + \hat{\sigma}_{-\mathbf{Q}}) + \frac{2N}{U} |\Delta|^2$$

On peut écrire la composante en  $\mathbf{Q}$  de la densité de spin en fonction des opérateurs de création et d'annihilation d'électrons :

$$\hat{\sigma}_{\mathbf{Q}} = \sum_{\mathbf{k}} \left( \hat{c}_{\mathbf{k},\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\uparrow} - \hat{c}_{\mathbf{k},\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\downarrow} \right)$$

On obtient alors l'hamiltonien de champ moyen :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \left( \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} + \epsilon_{\sigma} \Delta \left( \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}+\mathbf{Q},\sigma} + \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}-\mathbf{Q},\sigma} \right) \right) + \frac{2N|\Delta|^2}{U} \quad (2.18)$$

où  $\epsilon_\sigma = \pm 1$  selon la valeur du spin. On remarque que cet hamiltonien de champ moyen est très analogue à celui obtenu en (2.5). La diagonalisation de cet hamiltonien s'effectue donc de manière analogue. De même que pour une transition de Peierls, le terme d'interaction connecte des états par la translatée de vecteur  $\mathbf{Q}$ . Si la surface de Fermi montre de bonnes propriétés d'emboîtement, alors on se retrouve avec des états connectés d'énergie voisine, proche de  $\epsilon_F$ . Ainsi la meilleure diagonalisation s'obtiendra pour le vecteur  $\mathbf{Q}$  tel que  $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} = -\epsilon_{\mathbf{k}}$ , à savoir  $\mathbf{Q} = 2k_F$ . Donc, de même que pour la transition de Peierls, le mode considéré pour le champ moyen sera le mode qui permet le meilleur emboîtement de la surface de Fermi sur elle-même, à savoir  $\langle \hat{\sigma}_{2k_F} \rangle$ .

De même que pour l'hamiltonien (2.5), la diagonalisation de (2.18) ouvre un *gap* de  $2\Delta$  dans la structure de bande. Le calcul du *gap* à température nulle est similaire à celui de la partie 2.1.3. On compare le gain d'énergie électronique dû à l'ouverture du *gap* au coût d'énergie représenté par le dernier terme de (2.18). Ce terme représente le coût d'énergie coulombienne dû à la double occupation des sites. On obtient :

$$\Delta_0 = 2E_F e^{-\frac{1}{\lambda}}$$

où

$$\lambda = N(E_F)U$$

En écrivant que  $\sigma_{\mathbf{q}} = \rho_{\mathbf{q},\uparrow} - \rho_{\mathbf{q},\downarrow}$ , on voit que l'onde de densité de spin peut se comprendre comme deux ondes de densité de charge des sous espèces électroniques de spin  $\uparrow$  et  $\downarrow$  déphasées de  $\pi$  (Fig. 2.6). La modulation de la densité de spin s'écrit :

$$\sigma(x) = \frac{2}{N} | \langle \hat{\sigma}_{2k_F} \rangle | \cos(2k_F x + \varphi(x))$$

et on obtient ainsi la variation spatiale du moment magnétique  $\mu(x)$  :

$$\mu(x) = g\mu_B \sigma(x)$$

Par contre, la densité électronique totale n'est pas modulée.

La description présentée ici est celle d'une onde de densité de spin sinusoidale. On a considéré la composante  $\hat{\sigma}^z$  du spin (orthogonale à la direction de la chaîne). Si on considère les deux composantes  $\hat{\sigma}^x$  et  $\hat{\sigma}^y$  de l'opérateur de spin (qu'on considère aussi orthogonales à l'axe des chaînes), on peut montrer qu'il se forme une onde de densité de spin hélicoïdale.

Concernant les ondes de densité de spin, le chrome est certainement l'un des composés le plus connu pour ce phénomène [10]. Il y a aussi le composé organique (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> [11] dont on peut faire mention à ce sujet.

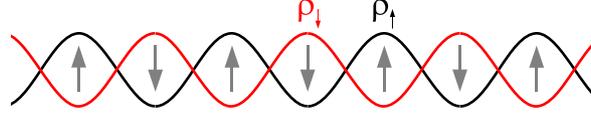


FIGURE 2.6 – Onde de densité de spin

### 2.2.2 La transition de spin-Peierls

Considérons un hamiltonien d'Heisenberg décrivant le couplage antiferromagnétique entre deux spins :

$$\hat{H} = J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 = J \left( \hat{S}_1^x \hat{S}_2^x + \hat{S}_1^y \hat{S}_2^y + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right)$$

où  $J > 0$ . Si on considère que les spins sont quasi-classiques, alors l'hamiltonien se réduit aux termes en  $\hat{S}^z$  et le fondamental correspond aux deux états de spin opposé. L'énergie d'un tel état est de  $-\frac{1}{4}J\hbar^2$ .

Par contre si on considère que les spins sont quantiques, on peut réécrire l'hamiltonien en fonction des opérateurs  $S_i^+ = \hat{S}_i^x + i\hat{S}_i^y$  et  $S_i^- = \hat{S}_i^x - i\hat{S}_i^y$  :

$$\hat{H} = J \left( \hat{S}_1^+ \hat{S}_2^- + \hat{S}_1^- \hat{S}_2^+ + \hat{S}_1^z \hat{S}_2^z \right)$$

L'état fondamental est alors l'état singulet de spin  $|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow\rangle)$ . L'énergie du fondamental se calcule aisément et est de  $-\frac{3}{4}J\hbar^2$ . On voit donc que les systèmes de spins antiferromagnétiques ont un intérêt énergétique à former des associations de spins deux à deux en des états singulets de spin. Ceci est possible dans les systèmes antiferromagnétiques unidimensionnels, c'est la transition de spin-Peierls.

Pour décrire la transition de spin-Peierls, on considère l'hamiltonien d'une chaîne de spins couplés antiferromagnétiquement où le terme de couplage dépend de la distance entre les spins :

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i J(i, i+1) \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \\ &= \sum_i J(i, i+1) \left( \hat{S}_i^+ \hat{S}_{i+1}^- + \hat{S}_i^- \hat{S}_{i+1}^+ + \hat{S}_i^z \hat{S}_{i+1}^z \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Considérant que le couplage antiferromagnétique dépend linéairement de la distance entre les spins, on écrit :

$$J(i, i+1) = J + \frac{\partial J}{\partial r} (\hat{u}_{i+1} - \hat{u}_i)$$

En utilisant la transformée de Fourier de la position des ions,

$$J(i, i+1) = J + \sum_{\mathbf{q}} g(\mathbf{q}) \hat{u}_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{ia}} (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}} - 1)$$

On montre que l'hamiltonien (2.19) est analogue à un hamiltonien de Fröhlich (2.4) pour des électrons sans spin par une transformation de Jordan-Wigner. Cette transformation consiste à définir les opérateurs  $\hat{a}_i^\dagger$  et  $\hat{a}_i$  par :

$$\begin{aligned} \hat{a}_i^\dagger &= \hat{S}_i^+ (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} (\frac{1}{2} + \hat{S}_j^z)} \\ \hat{a}_i &= (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} (\frac{1}{2} + \hat{S}_j^z)} \hat{S}_i^- \end{aligned}$$

Ces opérateurs  $\hat{a}_i^\dagger$  et  $\hat{a}_i$  vérifient les bonnes propriétés d'anticommuation des fermions, en particulier  $\{\hat{a}_i^\dagger, \hat{a}_j\} = \delta_{i,j}$ . Avec cette définition, on a :

$$\begin{aligned} \hat{S}_i^z &= \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i - \frac{1}{2} \\ \hat{S}_i^+ \hat{S}_{i+1}^- &= \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{i+1} \\ \hat{S}_i^- \hat{S}_{i+1}^+ &= \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_i \end{aligned}$$

Ainsi transformé, l'hamiltonien (2.19) donnera des termes non couplés au phonon et des termes d'interaction fermion-phonon :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el}} + \hat{H}_{\text{ph}}$$

Les termes non-couplés aux phonons seront :

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_i J \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{i+1} + \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_i + \hat{n}_i + \hat{n}_{i+1} + \hat{n}_i \hat{n}_{i+1} + \frac{1}{4} \right) \quad (2.20)$$

Les premiers termes sont analogues a ceux d'un système d'électrons sans interaction dans le modèle des liaisons fortes. L'avant dernier terme est analogue à une interaction coulombienne entre plus-proches voisins (on a posé  $\hat{n}_i = \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i$ ). Par une approximation de champ moyen de type Hartree sur l'avant dernier terme [12], l'hamiltonien (2.20) se factorise en :

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}}$$

où :

$$E_{\mathbf{k}} = pJ \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$$

De même, on peut écrire le couplage entre fermions et phonons par :

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \sum_{\mathbf{q}} g(\mathbf{q}) \hat{u}_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{ia}} (e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}} - 1) \left( \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_{i+1} + \hat{a}_{i+1}^\dagger \hat{a}_i + \hat{n}_i + \hat{n}_{i+1} + \hat{n}_i \hat{n}_{i+1} + \frac{1}{4} \right)$$

Les premiers termes décrivent un couplage fermion - phonon standard et l'avant dernier terme peut être lui aussi traité par une approximation de champ moyen de type Hartree de sorte que :

$$\hat{H}_{\text{ph}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \tilde{g}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{-\mathbf{q}}) \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}$$

où

$$\tilde{g}(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -\frac{ip}{\sqrt{2}} (\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}) - \sin((\mathbf{k} - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{a})) g(\mathbf{q})$$

Le facteur  $p$  provient de l'approximation de Hartree,

$$p = 1 - \frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a})$$

En l'absence de champ magnétique appliqué,  $\langle \hat{S}_i^z \rangle = 0$ , ainsi le système de fermions sans spin équivalent est demi-rempli. On vient de montrer que l'hamiltonien (2.19) est équivalent à un hamiltonien de Fröhlich pour un système d'électrons sans spin demi-rempli (2.4). Il se produit donc une transition équivalente à la transition de Peierls avec une modulation structurale de vecteur d'onde  $\mathbf{Q} = \frac{1}{2}\mathbf{a}^*$ , c'est à dire avec dimérisation de la chaîne de spins. Dans l'état dimérisé, l'hamiltonien (2.19) peut donc se réécrire :

$$\hat{H} = \sum_i J (1 + (-1)^i \delta) \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_{i+1} \quad (2.21)$$

Il se forme alors des états singulets associant deux spins voisins dans la chaîne dimérisée (Fig. 2.7).

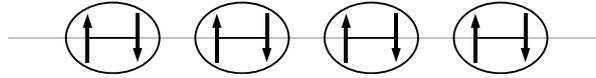


FIGURE 2.7 – Etat fondamental de spin-Peierls

La transition de spin-Peierls eut ses premières observations dans des composés organiques comme  $\text{TTFCuS}_4\text{C}_4(\text{CF}_3)_4$  [13]. Citons aussi  $\text{CuGeO}_3$  [14] comme exemple dans ce domaine.

### 2.2.3 Les ordres de charges

Lorsque l'interaction coulombienne est importante et à longue portée, il peut se former un ordre de charge dans une chaîne d'électrons unidimensionnelles. Pour le comprendre, considérons le modèle de Hubbard étendu :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} + U \sum_i \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} + \sum_{i,j,\sigma} V_j \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i+j,\sigma} \quad (2.22)$$

où  $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{i,\sigma}$ . Les  $V_j$  représentent l'interaction coulombienne intersite entre deux sites distants de  $j$ .

Dans la limite où  $V, U \gg \frac{\hbar v_F}{a}$ , c'est à dire que l'énergie coulombienne est bien supérieure à l'énergie cinétique, on peut résoudre cet hamiltonien par une approche classique en négligeant la délocalisation des électrons due à l'énergie cinétique. Schématiquement, le problème revient à disposer les électrons sur les sites de sorte qu'ils soient tous éloignés au maximum les uns des autres [15]. Par exemple, dans le cas simple où le remplissage du système est de  $\frac{1}{6}$ , le nombre d'électrons par site est de  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle_{i,\sigma} = \frac{1}{3}$ , les électrons vont se localiser tout les trois sites laissant deux sites inoccupés entres eux (Fig. 2.8). L'état ainsi obtenu est communément nommé "réseau de Wigner généralisé" (*Generalized Wigner Lattice*) en généralisation de la notion de cristal de Wigner. En référence avec l'état délocalisé quand l'interaction coulombienne est faible,  $k_F = \frac{1}{12} \mathbf{a}^*$ , et le vecteur d'onde de la modulation électronique de l'ordre de charge est  $\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle_{i,\sigma} \mathbf{a}^* = \frac{1}{3} \mathbf{a}^*$ . C'est pour cela que l'on nomme parfois cet ordre comme étant un ordre à  $4k_F$ .



FIGURE 2.8 – Exemple de réseau de Wigner pour un système  $\frac{1}{6}$ -rempli.

L'interaction coulombienne décroissant rapidement à longue portée, on ne prend généralement en compte que les premiers termes en  $j$  pour l'interaction intersite. Ainsi, pour décrire l'état précédent, il n'est nécessaire de prendre en compte que les trois premiers  $V_j$ . Selon la convexité du potentiel coulombien, on peut obtenir des solutions contre-intuitive, pour lesquelles il est plus favorable énergétiquement de placer des électrons sur des sites juxtaposés plutôt que

de les disposer régulièrement sur la chaîne [15]. On remarque que la solution n'impose aucune contrainte sur l'orientation des spins, ainsi les ordres de charge n'ont pas de signature magnétique, les degrés de liberté de spins ne sont pas corrélés à la formation de l'ordre de charge.

Si l'on prend en compte la délocalisation due à l'énergie cinétique, le problème devient bien sur plus compliqué. De même qu'on ne connaît pas de diagonalisation de l'hamiltonien de Hubbard pour la transition de Mott dans un système demi rempli, hormis les récentes découvertes théoriques avec la théorie du champ moyen dynamique (DMFT), il n'y a pas de diagonalisation simple de l'hamiltonien de Hubbard étendu (2.22), contrairement aux hamiltoniens présentés plus haut. Pour explorer l'état fondamental de cet hamiltonien, les théoriciens peuvent avoir recourt à des méthodes variationnelles [16] sur des systèmes contenant un faible nombre de sites. Partant de la solution classique  $|\Psi_{Cl}\rangle$  présentée plus haut, on prend en compte l'énergie cinétique en construisant l'état  $|\Psi_{Qu}(\eta)\rangle = e^{-\eta\hat{T}}|\Psi_{Cl}\rangle$ , où  $\hat{T}$  représente l'énergie cinétique dans (2.22) et  $\eta$  est un paramètre variationnel. On détermine l'état fondamental en minimisant l'énergie :

$$\langle\Psi_{Qu}(\eta)|\hat{H}|\Psi_{Qu}(\eta)\rangle$$

Une telle démarche permet de rendre compte de l'effet de la délocalisation due à l'énergie cinétique. Il est montré ainsi [16] que lorsque  $U, V \gg t$ , où  $t$  représente l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique, l'état fondamental reste similaire à la solution classique du réseau de Wigner généralisé avec une localisation des électrons sur les sites de sorte qu'ils soient tous le plus éloignés les uns des autres (Fig. 2.9). Lorsque  $U, V > t$  la solution est un cristal de Wigner avec une modulation périodique de la densité d'occupation des sites (Fig. 2.9). On s'écarte donc de la solution classique mais on observe toujours l'ordre de charge. Pour les faibles valeurs de  $U, V$ , cette méthode variationnelle donne une solution dont la densité d'occupation des sites est très faiblement modulée. Cette solution est en terme de densité d'occupation des sites très voisine de l'état fondamental d'un gaz de Fermi, néanmoins elle montre la présence d'un ordre de charge. Il a été montré qu'en effet, même si l'interaction coulombienne est faible, un tel système unidimensionnel tend à former un ordre de charge [17]. En résumé, selon la force de l'interaction coulombienne on observera un réseau de Wigner généralisé pour les fortes valeurs de  $U$  et  $V$ , un cristal de Wigner lorsque l'interaction coulombienne est moins forte et une faible modulation de densité de charge pour les faibles valeurs de l'interaction coulombienne. La nature de l'état fondamental obtenu dépend aussi du remplissage du système, car l'interaction coulombienne décroît en  $\frac{1}{r}$ . Le diagramme de phase pour l'état fondamental d'un système d'électrons sans spin

décrits par le modèle de Hubbard étendu est présenté Fig. 2.10.

Des ordres à  $4k_F$  ont été observé dans des composés comme le composé organique TTF-TCNQ [18], et aussi plus récemment dans des composés comme  $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$  [19].

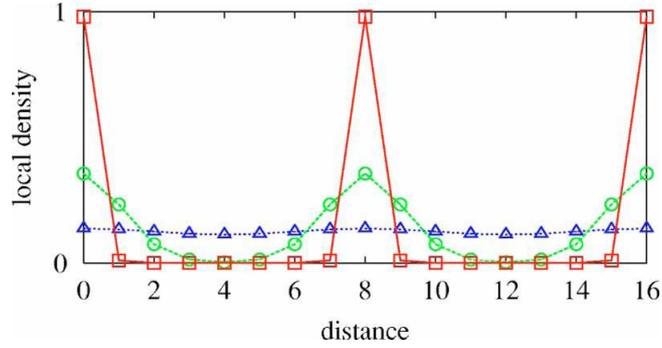


FIGURE 2.9 – Solution variationnelle du modèle de Hubbard étendu pour un système d’électrons sans spin  $\frac{1}{8}$ -rempli. En rouge  $V = 500t$ , en vert  $V = 20t$  et en bleu  $V = 0.5t$ , d’après [16].

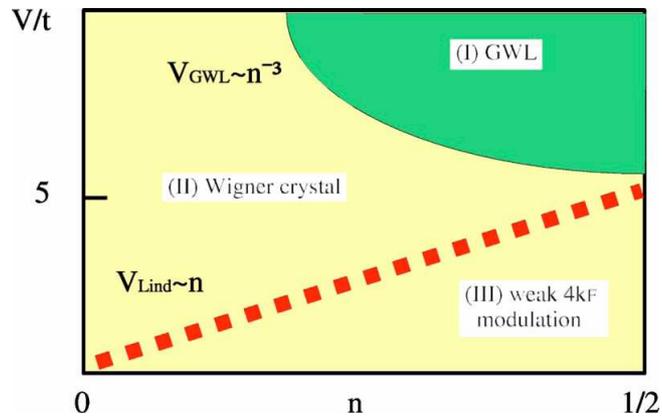


FIGURE 2.10 – Diagramme de phase pour un système d’électrons sans spin obtenu par une méthode variationnelle, d’après [16].

## 2.3 Liquides de Luttinger

L'étude de l'hamiltonien de Hubbard est au centre de nombreuses questions en physique du solide. Lorsque les interactions coulombiennes ne sont pas trop fortes, la théorie des liquides de Landau-Fermi donne une solution de cet hamiltonien par une approximation de Hartree-Fock. Cette solution décrit l'état électronique de la plupart des matériaux simples. Lorsque les interactions coulombiennes sont fortes, il se produit une transition de Mott vers un état isolant où les charges sont localisées par les interactions coulombiennes. Mais il n'existe pas de diagonalisation exacte de cet hamiltonien dans le cas général pour des électrons tridimensionnels. L'hamiltonien de Hubbard s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k},\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}, \\ \sigma_1, \sigma_2}} U(\mathbf{q}) \hat{c}_{\mathbf{k}_1+\mathbf{q},\sigma_1}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2-\mathbf{q},\sigma_2}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2,\sigma_2} \hat{c}_{\mathbf{k}_1,\sigma_1} \quad (2.23)$$

Dans le cas purement unidimensionnel la surface de Fermi est réduite à deux points situés en  $+k_F$  et  $-k_F$ . On montre alors qu'il existe une solution exacte pour cet hamiltonien : c'est le liquide de Luttinger.

### 2.3.1 Hamiltonien de g-ology

Contrairement au cas bidimensionnel ou tridimensionnel où les excitations de paires électron-trou de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  de basse énergie sont possibles pour tout vecteur  $\mathbf{q}$  dont la norme est comprise entre 0 et  $2k_F$ , dans le cas unidimensionnel la norme du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  d'une excitation de paire électron-trou a sa valeur soit proche de 0 soit proche de  $2k_F$ . Ainsi les états à considérer sont les états proches du point  $+k_F$  et les états proches du point  $-k_F$ , les couplages entre les états faisant intervenir soit un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  proche de 0 soit un vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  proche de  $\pm 2k_F$ .

A deux ou trois dimensions on ne peut pas libeller les états autour de la surface de Fermi, alors qu'à une dimension cela est possible car la surface de Fermi est constituée de deux points. On peut donc choisir d'identifier dans l'hamiltonien (2.23) les états "droits" ( $\hat{c}_{+,\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ ) appartenant à la branche située au voisinage de  $+k_F$  et les états "gauches" ( $\hat{c}_{-,\mathbf{k},\sigma}^\dagger$ ) appartenant à la branche située au voisinage de  $-k_F$  (Fig. 2.11).

Concernant le terme d'interaction, selon que les états initiaux et finaux sont situés dans la branche "droite" ou la branche "gauche", on voit que le terme d'interaction peut se séparer en quatre termes. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4$$

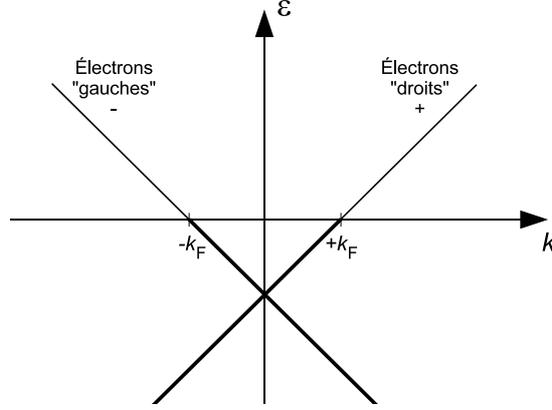


FIGURE 2.11 – Séparation des états électroniques en les états “gauches” et les états “droits” pour un système unidimensionnel.

$\hat{H}_0$  représente le terme cinétique. Linéarisant la relation de dispersion, il se réécrit :

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar v_F (k - k_F) \hat{c}_{+, \mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{+, \mathbf{k}, \sigma} + \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hbar v_F (-k - k_F) \hat{c}_{-, \mathbf{k}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{-, \mathbf{k}, \sigma}$$

Les termes  $\hat{H}_1$ ,  $\hat{H}_2$ ,  $\hat{H}_3$  et  $\hat{H}_4$  sont du type :

$$\hat{H}_i = \frac{g_i}{2L} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q} \\ \sigma_1, \sigma_2}} \hat{c}_{\pm, \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}, \sigma_1}^\dagger \hat{c}_{\pm, \mathbf{k}_2 - \mathbf{q}, \sigma_2}^\dagger \hat{c}_{\pm, \mathbf{k}_2, \sigma_2} \hat{c}_{\pm, \mathbf{k}_1, \sigma_1}$$

Le terme  $\hat{H}_1$  représente la diffusion vers l’arrière. Il met en jeu deux électrons situés sur les deux branches opposées pour l’état initial et lors du processus d’interaction, les électrons changent de branche en échangeant une quantité de mouvement  $\pm 2k_F + \mathbf{q}$ . Le terme  $2k_F$  n’apparaît pas dans l’expression de  $\hat{H}_1$  car il est caché dans les indices + et -.

Le terme  $\hat{H}_2$  est un terme de diffusion vers l’avant. Il met en jeu deux électrons situés sur les deux branches opposées pour l’état initial et lors du processus d’interaction, les électrons restent sur leur branche en échangeant une quantité de mouvement  $\mathbf{q} \sim 0$ .

Le terme  $\hat{H}_3$  représente un cas particulier. Deux électrons situés sur une même branche passent sur l’autre branche avec un échange total de quantité

de mouvement  $\pm 4k_F$ . Si le remplissage n'est pas commensurable, ce terme est absent. Par contre, si le remplissage est commensurable, alors  $\pm 4k_F$  est un vecteur du réseau réciproque et cette interaction devient possible.

Le terme  $\hat{H}_4$  est l'autre terme de diffusion vers l'avant. Deux électrons situés sur la même branche interagissent en restant sur cette branche avec un échange de quantité de mouvement  $\mathbf{q} \sim 0$ .

A ce stade de l'analyse, il est possible de faire apparaître dans les différents hamiltoniens les quatre opérateurs représentant les phases typiques de ce genre de modèle : Onde de densité de charge, onde de densité de spin, supraconductivité singulet et supraconductivité triplet [20]. On peut alors étudier en champ moyen la stabilité des différentes phases selon les valeurs des paramètres  $g_i$  : c'est le modèle de g-ology. Ou bien on peut poursuivre l'analyse pour obtenir la diagonalisation de l'hamiltonien selon la théorie des liquides de Luttinger.

### 2.3.2 Bosonisation

Si la relation de dispersion des électrons est linéarisée en  $\varepsilon_{\mathbf{k}} = \hbar v_F(\pm k - k_F)$  pour les deux branches d'états (Fig. 2.11), alors on constate que toutes les excitations de paires électron - trou d'énergie de vecteur d'onde  $\pm \mathbf{q}$  ont une énergie constante  $\hbar v_F q$  pour une même branche si on considère le terme cinétique. Par extension, une excitation de densité électronique dans une branche  $\hat{\rho}_{\pm, \sigma}(\mathbf{q})$ <sup>3</sup> correspond aussi à une énergie définie égale à  $\frac{2\pi}{L} \hbar v_F q$ . Ceci n'est vrai que pour les systèmes unidimensionnels car à des dimensions plus grandes il faudrait prendre en compte les états  $\mathbf{k}$  ayant une composante transverse à  $\mathbf{q}$ . On voit donc que l'hamiltonien cinétique peut être réécrit en fonction des excitations de densité  $\hat{\rho}_{\pm, \sigma}(\mathbf{q})$ . Ceci peut se montrer en calculant le commutateur  $[\hat{H}_0, \hat{\rho}_{\pm, \sigma}(\mathbf{q})] = \pm \frac{2\pi}{L} \hbar v_F q$ , ce qui montre que  $\hat{\rho}_{\eta, \sigma}(\mathbf{q}) \hat{\rho}_{\eta, \sigma}(-\mathbf{q})$  diagonalise  $\hat{H}_0$ . Ainsi :

$$\hat{H}_0 = \frac{2\pi}{L} \hbar v_F \sum_{\mathbf{q} > 0, \eta = \pm, \sigma} \hat{\rho}_{\eta, \sigma}(\mathbf{q}) \hat{\rho}_{\eta, \sigma}(-\mathbf{q})$$

#### Système sans spin

Concernant les termes d'interaction, il est naturel de voir que ces termes s'expriment en fonction des excitations de densité car ils proviennent de l'interaction coulombienne entre deux termes de densité électronique. Généralement, on introduit la bosonisation en commençant par des électrons sans spin, on

---

3.  $\hat{\rho}_{\eta = \pm, \sigma}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \hat{c}_{\eta, \mathbf{k} + \mathbf{q}, \sigma}^\dagger \hat{c}_{\eta, \mathbf{k}, \sigma}$

parle alors de modèle de Tomonaga-Luttinger. Pour de tels électrons, on peut inclure  $\hat{H}_1$  dans le terme  $\hat{H}_2$  car on ne peut différencier les états initiaux et finaux par leur spin. Si le remplissage n'est pas commensurable, le terme  $\hat{H}_3$  n'est pas pris en compte. Ainsi :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{2L} \sum_{\mathbf{q}, \eta=\pm} (g_2 \hat{\rho}_\eta(\mathbf{q}) \hat{\rho}_{-\eta}(-\mathbf{q}) + g_4 \hat{\rho}_\eta(\mathbf{q}) \hat{\rho}_\eta(-\mathbf{q}))$$

L'hamiltonien est donc quadratique en  $\hat{\rho}_\eta(\mathbf{q})$  qui est un opérateur de type bosonique. On peut donc le diagonaliser par une transformation de Bogolyubov où on définit les  $\hat{\alpha}_{\eta, \mathbf{q}}$  en fonction des  $\hat{\rho}_\eta(\pm \mathbf{q})$ . On obtient ainsi l'hamiltonien bosonique :

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}, \eta} q \sqrt{\left(\hbar v_F + \frac{g_4}{2\pi}\right)^2 + \left(\frac{g_2}{2\pi}\right)^2} \left( \hat{\alpha}_{\eta, \mathbf{q}}^\dagger \hat{\alpha}_{\eta, \mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right)$$

C'est ainsi que l'hamiltonien est diagonalisé, les excitations du système sont donc des excitations collectives de densité électronique, dont la relation de dispersion est similaire à celle d'une branche acoustique. L'excitation d'électron individuel ne survit pas dans un tel système.

La représentation du champ bosonique dans l'espace direct n'est pas triviale. Il est défini par les champs canoniquement conjugués  $\hat{\phi}(x)$  et  $\hat{\Pi}(x)$  :

$$\hat{\phi}(x) = -\frac{i\pi}{L} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{1}{q} e^{-\alpha|\mathbf{q}|/2 - i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} (\hat{\rho}_+(\mathbf{q}) + \hat{\rho}_-(\mathbf{q})) - \frac{N\pi x}{L}$$

$$\hat{\Pi}(x) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \frac{1}{q} e^{-\alpha|\mathbf{q}|/2 - i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} (\hat{\rho}_+(\mathbf{q}) - \hat{\rho}_-(\mathbf{q})) - \frac{J}{L}$$

où  $N = N_+ + N_-$  et  $J = N_+ - N_-$  et  $\alpha$  un nombre petit assurant la convergence de la somme. Avec une telle définition,

$$\left[ \hat{\phi}(x), \hat{\Pi}(y) \right]_- = i\delta(x - y)$$

La densité électronique s'obtient par :

$$\partial_x \hat{\phi}(x) = -\pi (\hat{\rho}(x) - \rho_0)$$

On exprime le champ électronique à partir de ces deux champs bosoniques :

$$\hat{\Psi}_\pm(x) = \hat{\eta}_\pm \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha}} \exp\left(\pm ik_F x \mp i\hat{\phi}(x) + i\hat{\theta}(x)\right)$$

où  $\hat{\eta}_{\pm}$  est un opérateur unitaire anticommuntant<sup>4</sup> qui assure l'anticommutation du champ électronique, et  $\hat{\theta}(x)$  est la primitive selon  $x$  de  $\hat{\Pi}(x)$ .

L'hamiltonien du système se réécrit en fonction des opérateurs  $\hat{\phi}(x)$  et  $\hat{\Pi}(x)$ , on obtient :

$$\hat{H} = \int \left( \frac{\pi u K}{2} \hat{\Pi}(x)^2 + \frac{u}{2\pi K} \left( \partial_x \hat{\phi}(x) \right)^2 \right) dx \quad (2.24)$$

où :

$$u = \sqrt{\left( \hbar v_F + \frac{g_4}{2\pi} \right)^2 + \left( \frac{g_2}{2\pi} \right)^2}, \quad K = \sqrt{\frac{2\pi \hbar v_F + g_4 - g_2}{2\pi \hbar v_F + g_4 + g_2}}$$

L'hamiltonien (2.24) est similaire à celui d'un phénomène ondulatoire décrit à une dimension comme par exemple celui d'une corde vibrante. La célérité des ondes est  $u$ . Cet hamiltonien décrit entièrement le système, ainsi il n'y a pas d'excitation élémentaire à un électron ou un trou.

### Systèmes avec spin

Pour les systèmes avec spin on parle alors de liquides de Luttinger. On décrit les opérateurs de densité électronique en les indexant par la branche d'excitation à laquelle ils appartiennent (droite ou gauche) et par leur spin :  $\hat{\rho}_{\eta,\sigma}(\mathbf{q})$ . L'hamiltonien cinétique est donc tel qu'il a été écrit plus haut. Dans les termes d'interaction, on ne peut plus assimiler le terme  $\hat{H}_1$  à un terme du type  $\hat{H}_2$  à cause des indices de spin. Pour un système non commensurable :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_4$$

La bosonisation s'effectue de manière similaire à celle du système sans spin, en définissant les champs  $\hat{\phi}_{\mu=\rho,\sigma} = (\hat{\phi}_{\uparrow} \pm \hat{\phi}_{\downarrow}) / \sqrt{2}$  et  $\hat{\Pi}_{\mu=\rho,\sigma} = (\hat{\Pi}_{\uparrow} \pm \hat{\Pi}_{\downarrow}) / \sqrt{2}$ . Ils vérifient les relations de commutation bosonique :

$$\left[ \hat{\phi}_{\mu}(x), \hat{\Pi}_{\nu}(y) \right]_{-} = i\delta_{\mu,\nu}\delta(x-y)$$

Prenant en compte le spin, le champ électronique devient :

$$\hat{\Psi}_{\pm,\sigma}(x) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{\hat{\eta}_{\pm,\sigma}}{\sqrt{2\pi\alpha}} \exp \left( \pm i k_F x - i \frac{\pm(\hat{\phi}_{\rho}(x) + \sigma \hat{\phi}_{\sigma}(x)) + (\hat{\theta}_{\rho}(x) + \sigma \hat{\theta}_{\sigma}(x))}{\sqrt{2}} \right)$$

---

4.  $[\hat{\eta}_r, \hat{\eta}_s]_{+} = 2\delta_{r,s}$

où  $\hat{\theta}_\mu(x)$  est défini comme plus haut.

L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\hat{H} = \hat{H}_\rho + \hat{H}_\sigma + \frac{2g_1}{(2\pi\alpha)^2} \int \cos(\sqrt{8}\hat{\phi}_\sigma(x)) dx$$

où

$$\hat{H}_\nu = \int \left( \frac{\pi u_\nu K_\nu}{2} \hat{\Pi}_\nu(x)^2 + \frac{u_\nu}{2\pi K_\nu} \left( \partial_x \hat{\phi}_\nu(x) \right)^2 \right) dx$$

Les constantes  $u_\nu$  et  $K_\nu$  s'écrivent :

$$u = \sqrt{\left( \hbar v_F + \frac{g_{4,\nu}}{2\pi} \right)^2 + \left( \frac{g_\nu}{2\pi} \right)^2}, \quad K = \sqrt{\frac{2\pi \hbar v_F + g_{4,\nu} - g_\nu}{2\pi \hbar v_F + g_{4,\nu} + g_\nu}}$$

avec  $g_{4,\rho} = g_4$ ,  $g_{4,\sigma} = 0$ ,  $g_\rho = g_1 - 2g_2$  et  $g_\sigma = g_1$ . On voit tout de suite que la célérité  $u_\nu$  des ondes décrites par les hamiltoniens  $\hat{H}_\rho$  et  $\hat{H}_\sigma$  est différente selon qu'il s'agit du spin ou de la charge. C'est la *séparation spin-charge caractéristique des liquides de Luttinger*. Les degrés de liberté de spin et de charge sont découplés. Une excitation électronique  $\hat{\psi}_{\pm,\sigma}$  se sépare en des excitations de densité de spin et de charge se propageant à des vitesses différentes.

Pour ces systèmes complexes, on utilise la densité spectrale  $A(\mathbf{q}, \omega)$  pour représenter les excitations du système. Celle-ci peut se calculer à partir de l'opérateur de champ électronique défini plus haut en prenant la partie imaginaire de la fonction de Green. Pour un gaz de Fermi, la densité spectrale est un dirac centré sur la fréquence correspondant au vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  défini par la relation de dispersion. Pour les Liquides de Landau -Fermi, la densité spectrale est une Lorentzienne, elle aussi centrée sur le point défini par la relation de dispersion du terme cinétique. Pour les Liquides de Luttinger, la densité spectrale est plus complexe. Elle a l'allure représentée Fig. 2.12. Elle possède deux pôles correspondant aux excitations de charge et de spin.

On peut aussi calculer les différentes susceptibilités correspondant aux différentes transitions de phases observées dans les systèmes unidimensionnels. En ne gardant que celle qui est la plus divergente, on obtient le diagramme de phase du système à température nulle, la prise en compte d'un couplage avec un autre degré de liberté, par exemple, le couplage électron - phonon permettant une transition de phase à température finie. Le diagramme de phase du système est présenté Figure 2.13.

Certaines mesures sur des systèmes unidimensionnels sont interprétées à partir de la théorie des liquides de Tomonaga-Luttinger. Citons par exemple les mesures effectuées sur des nanotubes de carbone [23], et les mesures effectuées par exemple sur le composé organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  [24]

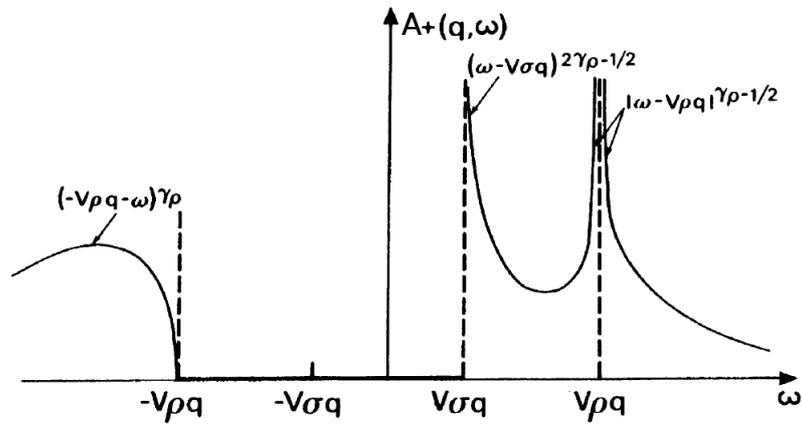


FIGURE 2.12 – Densité spectrale pour un liquide de Luttinger, d'après [22]

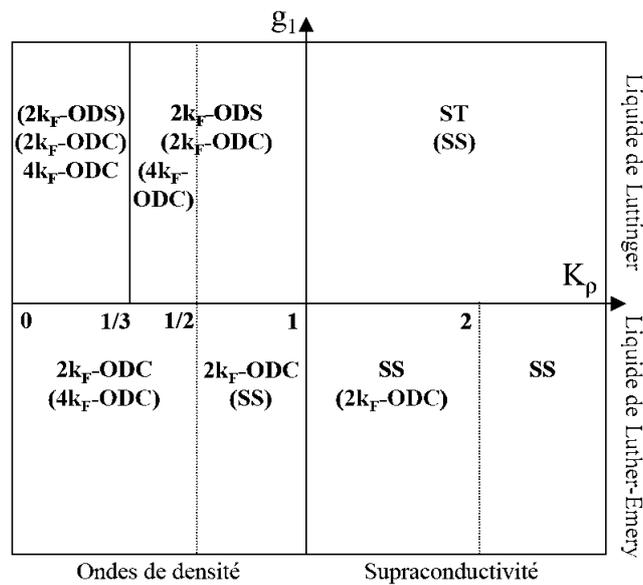


FIGURE 2.13 – Diagramme de phase à température nulle pour un système décrit par la théorie des liquides de Luttinger.



# Chapitre 3

## BaVS<sub>3</sub>

### 3.1 Propriétés structurales

Synthétisé pour la première fois en 1968, BaVS<sub>3</sub> cristallise dans une structure hexagonale compacte [25]. A température ambiante, le groupe d'espace de BaVS<sub>3</sub> est P6<sub>3</sub>/mmc. Sa structure peut se comprendre en considérant l'empilement de plans hexagonaux compacts de BaS<sub>3</sub> selon le motif ABABA pour former une structure hexagonale. Entre les plans hexagonaux compacts de BaS<sub>3</sub> se trouvent les atomes de Vanadium dans les sites octaédriques définis par trois soufres d'un plan supérieur et trois soufres d'un plan inférieur. Il y a deux motifs BaVS<sub>3</sub> par maille. Les paramètres de maille à température ambiante sont  $a = 6.71 \text{ \AA}$  perpendiculairement aux chaînes et  $c = 5.61 \text{ \AA}$  selon l'axe des chaînes.

Une autre vision de la structure de BaVS<sub>3</sub> est de considérer qu'il est formé de chaînes de VS<sub>6</sub> le long de l'axe  $c$ . Ces chaînes sont constituées d'octaèdres de soufres avec des vanadium en leur centre. Contrairement à la plupart des structures pérovskites, ce ne sont pas les sommets des octaèdres de soufres qui sont partagés le long des chaînes, mais les surfaces de ces octaèdres (Fig. 3.1). Ceci confère au composé une structure unidimensionnelle avec une distance entre deux vanadium le long des chaînes de  $2.81 \text{ \AA}$  et une distance perpendiculairement aux chaînes de  $6.71 \text{ \AA}$ . Comme nous le verrons par la suite, le vanadium est au centre de la physique de BaVS<sub>3</sub>.

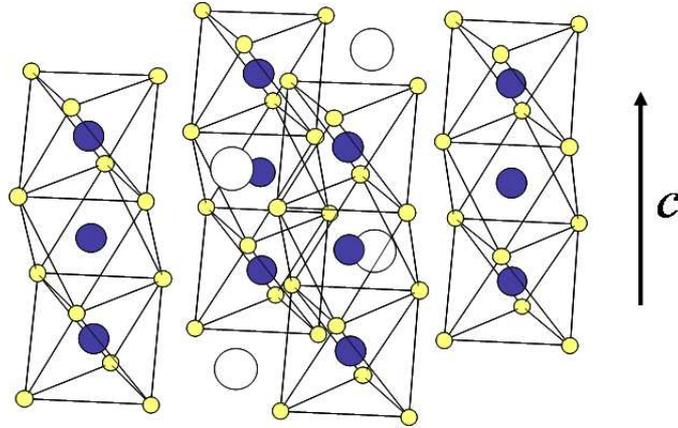
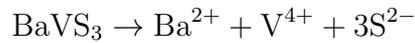


FIGURE 3.1 – Structure de  $\text{BaVS}_3$  à température ambiante. Les atomes de vanadium sont en bleu, les atomes de soufre en jaune et les atomes de baryum en blanc.

## 3.2 Structure électronique

### 3.2.1 Modèle ionique

Si on considère que tous les atomes visent à satisfaire la règle de l'octet, alors on obtient le modèle ionique suivant pour  $\text{BaVS}_3$  :



Seul l'ion  $\text{V}^{4+}$  ne satisfait pas à la règle de l'octet. C'est l'électron  $3d$  restant sur le vanadium qui est au centre de la physique du composé. Dans l'environnement cristallin de l'octaèdre de soufre, les cinq orbitales  $3d$  du vanadium subissent le champ cristallin dû aux chaînes des octaèdres de soufre et leur dégénérescence est levée. A température ambiante, la levée de dégénérescence abouti à deux états dégénérés nommés  $e(t_{2g})$  de plus basse énergie, un état nommé  $d_{z^2}$  dont l'énergie est un peu plus élevée et deux états dégénérés nommés  $e_g$  dont l'énergie est la plus haute. Les calculs de structure de bande montreront que les états  $e_g$  dont les lobes des orbitales pointent directement sur les atomes de soufre sont en dehors de la physique du composé car leur énergie est trop élevée. Seuls les états  $d_{z^2}$  et  $e(t_{2g})$  sont impliqués dans la physique de  $\text{BaVS}_3$  (Fig. 3.2).

Les lobes de l'orbitale  $d_{z^2}$  pointent vers le centre des faces de l'octaèdre de soufre le long des chaînes. Ces orbitales  $d_{z^2}$  de deux vanadium voisins d'une

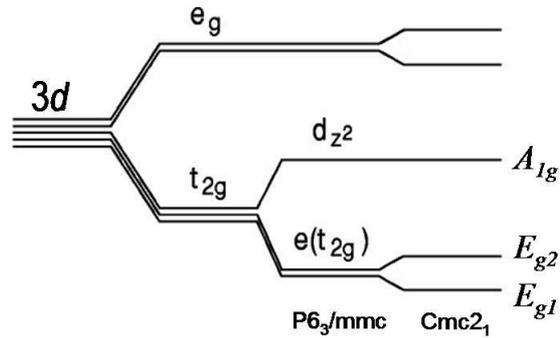


FIGURE 3.2 – Levée de dégénérescence des orbitales  $3d^1$  du vanadium dû au champ cristallin des chaînes d’octaèdre de soufres. La dernière levée de dégénérescence correspond à la transition structurale hexagonal - orthorhombique.

même chaîne ont un bon recouvrement au niveau de la surface de l’octaèdre de soufre, ce qui va donner naissance à une bande électronique unidimensionnelle (Fig. 3.3). Par contre, les orbitales  $e(t_{2g})$  ont leurs lobes qui pointent vers les sommets et les arêtes des octaèdres de soufres. Ces orbitales n’ont pas un bon recouvrement entre les atomes vanadium voisins et sont hybridés avec les soufres des octaèdres. Elles vont donner naissance à des états électroniques très peu délocalisés.

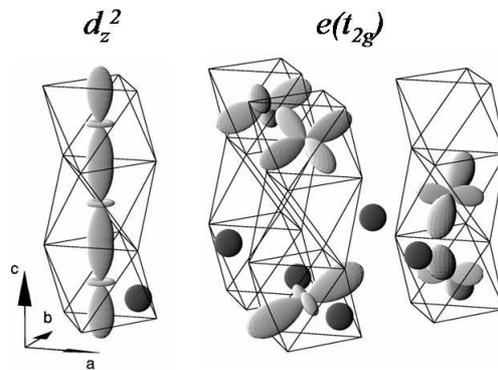


FIGURE 3.3 – Les orbitales  $d_{z^2}$  et  $e(t_{2g})$  du vanadium impliquées dans la physique de  $\text{BaVS}_3$ .

Comme nous le verrons, à 250 K le composé subit une transition structurale.

L'effet de cette transition structurale est de lever la dégénérescence entre les états  $e(t_{2g})$ . On aboutit alors à un système de trois états électroniques (Fig. 3.2). Dans la symétrie orthorhombique, l'état  $d_{z^2}$  correspond à l'état  $A_{1g}$  et les deux états  $e(t_{2g})$  correspondent aux états  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ .

### 3.2.2 Structure de bande

Les calculs de structure de bande [26, 27, 28] utilisant les premiers principes de calcul, c'est à dire la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique dans l'approximation de la densité locale (DFT+LDA) montrent qu'en effet, la structure électronique de  $\text{BaVS}_3$  au voisinage du niveau de Fermi est composée d'une bande unidimensionnelle large ( $\sim 1$  eV), très dispersive le long de l'axe des chaînes et de deux bandes étroites ( $\sim 0.2$  eV) et de nature tridimensionnelle (Fig. 3.4). Le poids de l'état  $A_{1g}$  est important dans la bande unidimensionnelle et le poids des états  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  quand à lui est important dans les deux bandes étroites. Avec le modèle LDA, la bande  $d_{z^2}$  est quasiment pleine, avec un remplissage de l'ordre de 94%. Les bandes  $e(t_{2g})$  sont quand à elles très peu remplies. L'étroitesse de ces bandes montre que les électrons  $e(t_{2g})$  sont des électrons très corrélés, et rend le composé très sensible à la pression. Néanmoins, bien que les électrons  $e(t_{2g})$  aient un caractère fortement localisé, ils ne sont pas entièrement localisés dans un état du type cristal de Wigner à température ambiante car, du fait de la localisation, le composé ne pourrait pas posséder la symétrie  $P6_3/mmc$ . Les calculs de densité d'état électronique (Fig. 3.5) révèlent qu'il y a un poids non nul des états  $3p$  des soufres au niveau de Fermi, montrant ainsi une certaine hybridation des électrons  $3d$  des vanadiums avec les électrons  $3p$  des soufres. Ceci montre les limites du modèle ionique qui appréhende la structure électronique de  $\text{BaVS}_3$  avec trop de simplicité. Cette hybridation est prise en compte dans les mécanismes de conduction du composé, les électrons  $3d$  des vanadiums se délocalisant soit par recouvrement direct de leurs orbitales soit par un mécanisme de sauts indirects en passant par les états  $3p$  des soufres. A température ambiante, le système électronique de  $\text{BaVS}_3$  est donc un système d'électrons délocalisés et corrélés possédant une bande unidimensionnelle et des états au caractère localisé et isotrope. C'est ce qui rend l'étude de ce composé très attractive.

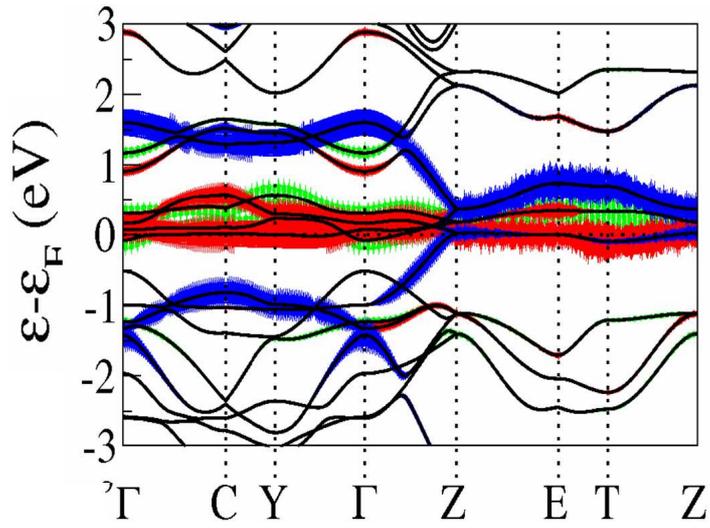


FIGURE 3.4 – Structure électronique de BaVS<sub>3</sub> modélisée par un calcul LDA, d’après [28]. En bleu est représenté le poids des états  $A_{1g}$ , en rouge le poids des états  $E_{g1}$ , et en vert le poids des états  $E_{g2}$ .

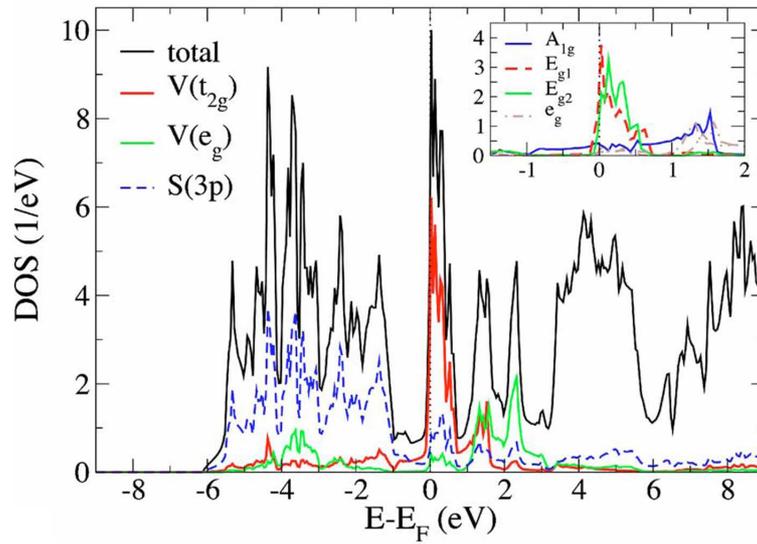


FIGURE 3.5 – Densité d’état électronique selon le calcul LDA.

## 3.3 Les transitions de phase de BaVS<sub>3</sub>

BaVS<sub>3</sub> possède trois transitions de phase qui sont l'objet de nombreuses études depuis sa découverte. A 250 K, BaVS<sub>3</sub> subit une transition structurale qui abaisse sa symétrie. A 70 K, il y a la transition métal - isolant qui a été et est toujours l'objet de controverses. Et à 30 K, il y a une transition magnétique qui est très peu comprise à l'heure actuelle.

### 3.3.1 La transition structurale à 250 K

La transition structurale à 250 K correspond à une mise en *zig-zag* des chaînes de vanadium. La symétrie du système passe de hexagonale à orthorhombique. Dans la phase orthorhombique, le groupe d'espace est Cmc2<sub>1</sub> [30]. L'évolution des paramètres de maille du composé en fonction de la température est montré Fig. 3.6. La mise en *zig-zag* des chaînes de vanadium s'accompagne d'une élévation de la distance V-V perpendiculairement aux chaînes dans le plan du *zig-zag*, et d'une contraction de la maille perpendiculairement au plan du *zig-zag*. L'amplitude du déplacement dû au *zig-zag* à 100 K est de 0.25 Å, soit environ 10% de la distance V-V le long des chaînes. Dans le groupe d'espace Cmc2<sub>1</sub>, les vanadiums restent en des sites équivalents par symétrie. Par contre, l'axe 6<sub>3</sub> étant brisé, tous les soufres ne sont plus équivalents. Il apparaît deux sites de symétrie différente pour les soufres. L'un (S<sub>1</sub>) est dans le plan du *zig-zag*, et l'autre (S<sub>2</sub>) laisse les deux soufres qui ne sont pas dans le plan du *zig-zag* équivalent par symétrie grâce au miroir m.

Sur le plan électronique, la transition structurale correspond à la levée de dégénérescence des orbitales  $e(t_{2g})$  (Fig. 3.2). Cette levée de dégénérescence abaisse l'énergie électronique totale de ces deux orbitales et modifie le remplissage des bandes qui leur correspondent. Cette transition est interprétée comme une transition de Jahn-Teller coopérative. Néanmoins, par opposition à la théorie de Jahn-Teller pour les molécules, les électrons  $e(t_{2g})$  ne sont pas des électrons entièrement localisés bien qu'ils soient très corrélés. Dans la transition, les deux états  $e(t_{2g})$  deviennent les états  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$  et les calculs de structure électronique utilisant les techniques de calcul les plus performantes (DMFT) montrent qu'à 100 K, le rapport relatif de remplissage de ces deux états est de 76% et 24% [31]. La transition hexagonal - orthorhombique peut se voir sur les mesures de transport lorsque les échantillons ont été correctement re-sulfurés après leur première synthèse par une légère rupture de pente sur la courbe de résistivité en fonction de la température [32].

Dans toute l'étude structurale qui va suivre, les réflexions de Bragg ont

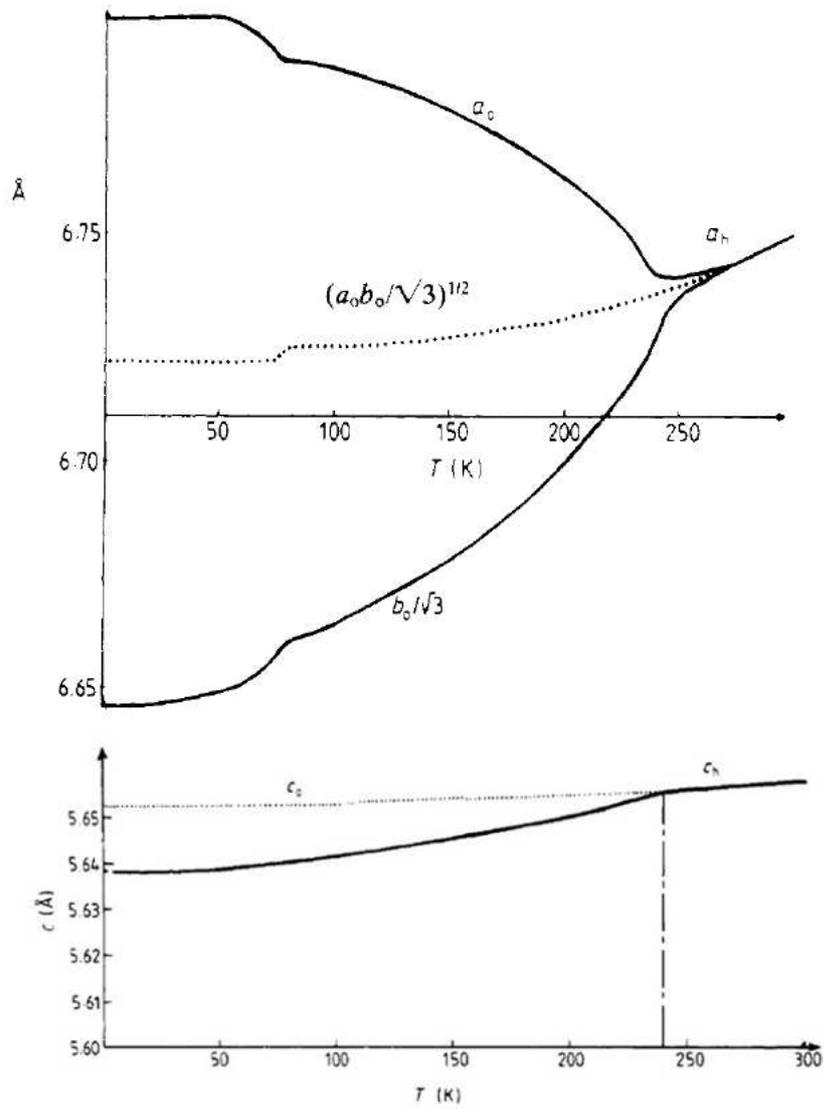


FIGURE 3.6 – Evolution des paramètres de maille de BaVS<sub>3</sub> en fonction de la température, d'après [29].

été indexées dans la maille orthorhombique pour des raisons de simplicité. Le changement de base correspondant à cette indexation est schématisé Fig. 3.7. Ainsi,  $\mathbf{a}_H^* = \mathbf{a}_O^* + \mathbf{b}_O^*$  et  $\mathbf{b}_H^* = 2\mathbf{b}_O^*$ .

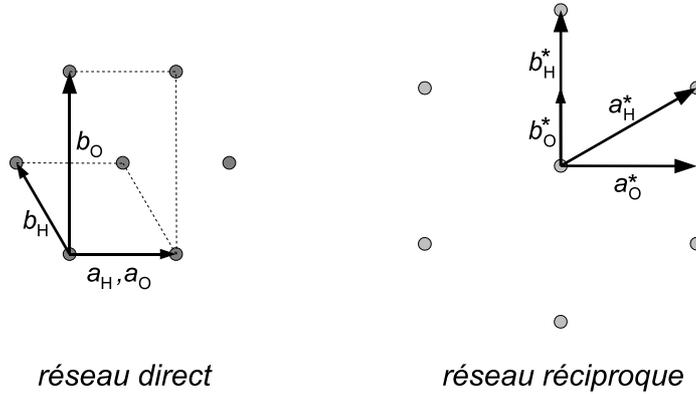


FIGURE 3.7 – Passage de l’indexation hexagonale à l’indexation orthorhombique.

Lors de la transition structurale, puisqu’il s’agit d’une transition du second ordre avec brisure de symétrie, il se forme six types de domaines équivalents par les symétries brisées, en accord avec le principe de Curie. Ainsi, au moment de la transition, une réflexion de Bragg devient six réflexions de Bragg superposées, chaque réflexion correspondant à une macle. Au voisinage de la position d’une réflexion de Bragg indexée par l’orientation pour une macle, sont aussi présentes cinq autres réflexions de Bragg correspondant aux autres macles dont on peut obtenir les indexations par les opérations de symétries brisées. Par exemple, au voisinage de la position indexée  $(2,0,l)_O$  dans la maille orthorhombique pour une macle sont aussi présentes les réflexions de Bragg des autres macles dont l’indexation est  $(-2,0,l)_O$ ,  $(1,3,l)_O$ ,  $(1,-3,l)_O$ ,  $(-1,3,l)_O$  et  $(-1,-3,l)_O$ . Sur l’expérience que j’ai utilisée pendant ma thèse, il est possible de résoudre les différentes macles lorsque l’on est à suffisamment basse température. Mais, lors des mesures d’intensité de réflexion de Bragg, les intensités des différentes macles ont été sommées pour plus de simplicité en tenant compte du total de l’intensité présente autour d’une position de l’espace réciproque.

### 3.3.2 La transition métal - isolant à 70 K

Découverte en même temps que le composé [25], la transition métal - isolant de  $\text{BaVS}_3$  a été l'objet de controverses pendant de longues années. De 70 K à 20 K la résistivité du composé augmente de neuf ordres de grandeur (Fig. 3.8). D'après ces mesures, le *gap* de charge est estimé à  $\Delta_c = 600$  K à basse température. Il y a aussi un phénomène précurseur pour cette transition, visible par le changement du signe de la pente de la résistivité en fonction de la température à 130 K (Fig. 3.8). La transition métal - isolant se voit aussi dans d'autres propriétés du composé. En particulier il y a une signature très distincte de la transition dans la mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température (Fig. 3.9). D'un comportement paramagnétique à haute température avec une température de Curie proche de 0 K et un moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 1.2\mu_B$ , le magnétisme du composé devient similaire à celui d'un composé antiferromagnétique. Pour autant, il n'y a pas de mise en ordre magnétique au moment de la transition. Bien que dans la phase haute température on observe un comportement magnétique de spins localisés,  $\text{BaVS}_3$  doit être plutôt considéré comme un métal très corrélé. On observe aussi un léger pic dans la chaleur spécifique de  $\text{BaVS}_3$  au moment de la transition [34], ce qui montre que la transition est du second ordre. La transition métal - isolant se voit aussi dans l'évolution des paramètres de mailles (Fig. 3.6), mettant en évidence le rôle des degrés de liberté structuraux dans cette transition.

De nombreux modèles ont été proposés pour interpréter cette transition. Par exemple, M. Nakamura *et al.* proposèrent que l'effet de la transition hexagonal - orthorhombique serait d'abaisser suffisamment l'énergie d'un des états  $e(t_{2g})$  de sorte que tous les électrons du système peuplent cet état qui deviendrait alors demi-rempli et ainsi pourrait s'ouvrir un gap de Mott-Hubbard dans cette bande d'électrons corrélés [35]. Les expériences de RMN de H. Nakamura *et al.* mesurent un *gap* de spin de  $\Delta_s = 250$  K s'ouvrant à la transition [36]. Ils interprètent ainsi la transition métal - isolant comme un ordre orbitaire dans un état de singulet de spin. Un modèle analogue fut proposé par Mihály *et al.* qui considérèrent que la transition métal - isolant est un appariement de spin entre deux chaînes voisines dans le plan  $ab$  en un état singulet [33].

Une avancée importante a été faite dans la compréhension de cette transition métal - isolant avec les expériences de diffraction de rayons X quasi-simultanées de T. Inami et Sébastien Fagot [37, 38]. Ces expériences démontrent que la transition métal - isolant de  $\text{BaVS}_3$  est associée à une instabilité structurale de vecteur d'onde  $(1,0,1/2)_O$ . La résolution de structure à basse température [30] montre qu'il y a une tétramérisation des chaînes de vanadium en dessous

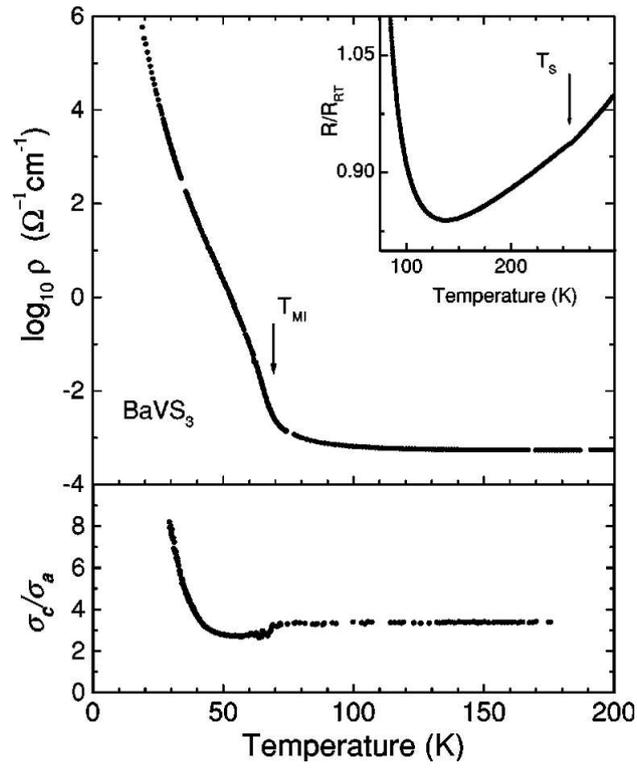


FIGURE 3.8 – Evolution de la résistivité et de l’anisotropie de la conductivité de  $\text{BaVS}_3$  en fonction de la température, d’après [33].

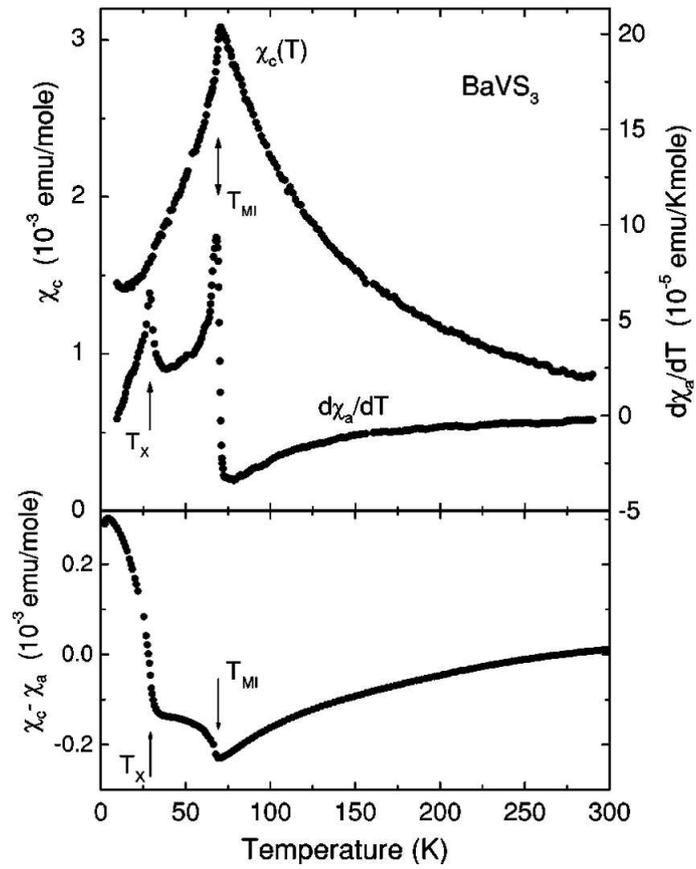


FIGURE 3.9 – Susceptibilité magnétique de  $\text{BaVS}_3$  en fonction de la température, d'après [33].

de la température de transition (rappelons qu'il y a deux atomes de vanadium par maille, ce qui explique la composante demi-entière selon l'axe  $c$  de la modulation structurale). Les études de diffusion diffuse montre qu'un important régime de fluctuations unidimensionnelles précède la transition, visible jusqu'à 170 K, montrant le caractère unidimensionnel de la transition [38], et permettant d'interpréter les phénomènes précurseurs observés dans l'évolution de la résistivité en fonction de la température. L'implication des électrons  $d_{z^2}$  dans la transition est alors évidente du fait de leur unidimensionnalité. Ces faits expérimentaux montrent que la transition métal - isolant est une transition apparentée à une transition de Peierls, formant une onde de densité de charge à  $2k_F$  des électrons  $d_{z^2}$ . Ceci signifierait que la bande  $d_{z^2}$  serait demi-remplie, ce qui est en contradiction avec les calculs de structure de bande mentionné plus haut. Par contre, la valeur du moment effectif  $\mu_{\text{eff}} = 1.2\mu_B$  déduit de la susceptibilité magnétique est quant à lui en accord avec une bande  $d_{z^2}$  demi-remplie, puisqu'il correspond à 0.5 spins localisés par atomes de vanadium. Considérant qu'il y a au total un électron  $3d^1$  par vanadium, on trouve que l'autre moitié des électrons est dans la bande  $d_{z^2}$ . Ces faits expérimentaux ont été corroborés par des calculs utilisant la DMFT (théorie du champ moyen dynamique), qui permet de modéliser de façon plus juste les systèmes d'électrons corrélés [39]. Considérant des valeurs raisonnables pour l'interaction coulombienne  $U$  et pour le couplage de Hund  $J$ , ces calculs démontrent que l'effet des corrélations électroniques est de transférer une partie de la population des orbitales  $d_{z^2}$  vers les orbitales  $e(t_{2g})$ , pour aboutir à une bande  $d_z^2$  demi-remplie. Ces résultats mettent en évidence la nature fortement corrélée du système électronique.

Considérant que la transition métal - isolant de  $\text{BaVS}_3$  est une onde de densité de charge de la bande  $d_{z^2}$ , on ne rend cependant pas compte du changement de pente brutal de la dépendance en température de la susceptibilité magnétique au moment de la transition (Fig. 3.9). L'allure de la susceptibilité magnétique à la transition, l'ouverture d'un *gap* de spin, et la forte dépendance de la transition à la pression [40, 41] montre que les électrons  $e(t_{2g})$  sont impliqués dans le mécanisme de la transition. Les scénarii proposés restent dans l'idée de la formation d'état singulet associant deux électrons  $e(t_{2g})$  [38, 31]. Les expériences de diffraction anormale visant à mesurer la différence entre la valeur de charges sur les sites des différents vanadium ne détectent aucune différence sensible entre les différents sites [42]. L'interprétation de ce résultat serait que les électrons  $e(t_{2g})$  viendraient se localiser dans les zones de faible densité en électron  $d_{z^2}$ , c'est à dire en opposition de phase avec l'onde de densité de charge. Les calculs LDA+DMFT utilisant la structure à 100K, montrent

que la transition hexagonal - orthorhombique a transféré environ trois quarts des électrons  $e(t_{2g})$  dans les états  $E_{g1}$  et environ un quart dans les états  $E_{g2}$  à 100 K [31]. Ces mêmes calculs utilisant la structure du composé à basse température, lorsque les chaînes de vanadium se sont tétramérisées, montrent que les états  $E_{g2}$  sortent de la physique du composé en n'étant plus présents au niveau de Fermi, en accord avec l'évolution des paramètres de mailles (Fig. 3.6). Selon ces calculs, il apparaît une polarisation orbitale dans la phase isolante entre les états  $A_{1g}$  et  $E_{g1}$ . Nommant les ions de vanadium de la chaîne tétramérisé V1-V2-V3-V4, les ions V1 et V2 seraient essentiellement occupés par les électrons  $E_{g1}$ , et les ions V3 et V4 seraient occupés simultanément par les électrons  $A_{1g}$  et  $E_{g1}$ , en contradiction avec le scénario précédent. Ces calculs confirment bien qu'avec une telle structure électronique le composé est isolant, et montrent très peu de variation de charge totale entre les différents sites des ions vanadiums. Plus en détail, ces calculs montrent qu'il y a une tendance à la formation d'un dimer intersite entre les atomes V3 et V4 contrairement aux atomes V1 et V2 qui ne montrent eux pas de tendance à former de dimer.

La transition métal - isolant de  $\text{BaVS}_3$  a donc vu une grande avancée dans sa compréhension au cours de ces dernières années, mais on ne peut considérer qu'elle soit totalement comprise. En particulier, la question de la formation ou non de dimers et plus généralement de l'état magnétique et orbitale entre la transition métal - isolant et la transition magnétique à 30 K ne semble pas être résolue.

### 3.3.3 La transition magnétique à 30 K

$\text{BaVS}_3$  subit une transition magnétique à 30 K, qui peut se voir sur les mesures de l'anisotropie de la susceptibilité magnétique (Fig. 3.9). Plus précisément, on n'observe pas d'anomalie sur la susceptibilité  $\chi_c$  selon l'axe des chaînes, mais un changement de comportement de la susceptibilité magnétique perpendiculairement aux chaînes  $\chi_{a,b}$  à 30 K, ce qui suggère un axe de facile aimantation selon  $\mathbf{c}$ , en d'autres termes, la direction des spins est perpendiculaire à l'axe  $\mathbf{c}$ . Cette transition est aussi vue dans les expériences de RMN sur le vanadium [36]. Ces expériences montrent qu'en dessous de 30 K apparaissent trois résonances dans les mesures de spin-echo en champ nul, attribuées à l'existence d'un important gradient de champ électrique sur les sites de vanadium. Le signal du gradient de champ électrique disparaît à la température de transition magnétique (Fig. 3.10). L'interprétation de l'apparition de ce gradient de champ électrique au moment de la transition magnétique serait qu'il se forme un ordre orbitale à la transition, en un état singu-

let de spin pour rendre compte des aspects de la susceptibilité magnétique. À l'époque, la tétramérisation de la chaîne de vanadium en dessous dans la phase isolante n'était pas encore connue, aussi pensait-on que tous les vanadiums étaient équivalents par symétrie. Néanmoins les résolutions de structure à basse température ne révèlent pas de changements structuraux entre l'état entre la transition métal-isolant et la transition magnétique et l'état en dessous de la température de transition magnétique [30].

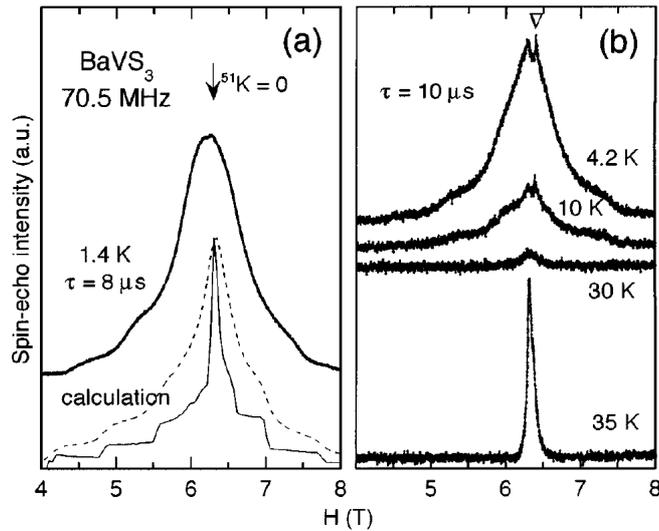


FIGURE 3.10 – Signal d'un gradient de champ électrique disparaissant à la transition magnétique vu en RMN à une fréquence de 70.5 MHz. Le pic résiduel est attribué à un signal d'impureté. D'après [36]

L'ordre magnétique qui se forme en dessous de 30 K correspond à l'apparition d'une sur-structure magnétique [43]. Cette sur-structure magnétique a pu être vue lors d'expériences de diffraction de neutrons sur poudres qui montrent l'apparition de réflexions d'origine magnétique à la transition (Fig. 3.11). La position de ces réflexions donne l'indice d'un ordre incommensurable. Ne tenant pas compte de la distorsion structurale due à la transition hexagonal - orthorhombique, il est possible de trouver une bonne indexation pour les trois réflexions observées dans la maille hexagonale. Le vecteur d'onde de la modulation magnétique incommensurable serait alors  $(0.226, 0.226, 0)_H$ . D'après ces résultats, la transition magnétique est une transition magnétique du second ordre avec brisure de symétrie. Néanmoins, la dérivée de la susceptibilité magnétique en fonction de la température ne montre

pas de discontinuité. En effet, l'anomalie la plus visible dans la susceptibilité magnétique est à la température de transition métal - isolant, mais aucun ordre magnétique statique n'est détecté à cette température. Les études de diffraction de neutron inélastique entre de la température de transition magnétique et la température de transition métal - isolant montrent la présence d'excitations collectives de basse énergie dont la relation de dispersion est similaire (aux énergies non-nulles) à celle mesurée dans la phase magnétique. Il y a donc des corrélations dynamiques et spatiales de nature antiferromagnétique dans la phase intermédiaire. Tous ces résultats amènent à penser que la phase intermédiaire serait dans un état de liquide de singulet de spin. Mais il n'y a pas encore assez d'indices expérimentaux pour pouvoir clairement établir quels sont les électrons mis en jeu dans cet état de liquide de singulet de spin qui semble se figer à la transition magnétique. La phase intermédiaire entre la transition métal isolant et la transition magnétique est peu comprise. Elle est bien sur reliée à la nature de la phase magnétique à basse température.

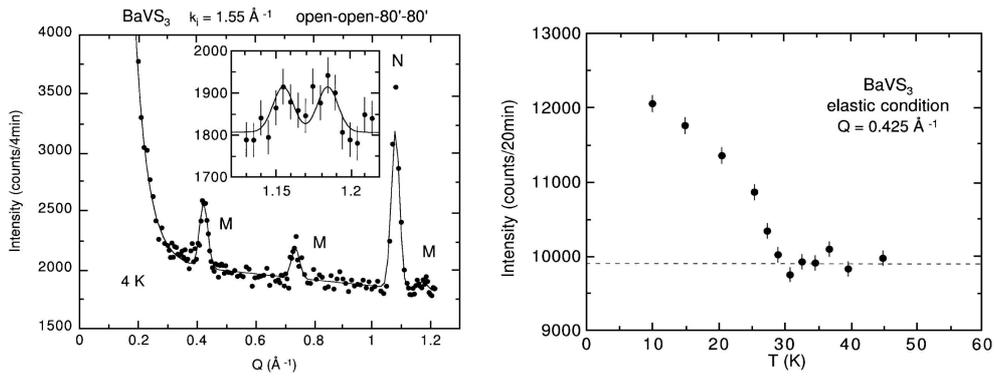


FIGURE 3.11 – Apparition de réflexions d'origine magnétique vues en diffraction de neutrons, d'après [43].

### 3.4 Expériences de photoémission sur BaVS<sub>3</sub>

Comme on le voit, la structure électronique de BaVS<sub>3</sub> est complexe du fait des corrélations électroniques. Les modèles utilisant la DFT+LDA sont insuffisants pour décrire correctement les états électroniques du composé. De plus, en présence de l'interaction coulombienne pour un système unidimensionnel, le liquide de Fermi devient un liquide de Luttinger. Dans la densité

spectrale, la signature d'un liquide de Luttinger est l'absence de marche au niveau de Fermi. Il est donc naturel de penser que les électrons de la bande  $d_{z^2}$  puissent présenter les caractéristiques d'un liquide de Luttinger, quoi qu'ils soient couplés aux électrons des bandes  $e(t_{2g})$  par l'interaction coulombienne. Les expériences de photoémission effectuées sur BaVS<sub>3</sub> montrent en effet l'absence d'une marche de Fermi marquée au niveau de Fermi, mais plutôt une décroissance douce et sans singularité vers une densité d'états nulle lorsque l'on s'approche du niveau de Fermi [35, 44] (Fig. 3.12 et 3.13 (d)). Les deux expériences effectuées sur le composé montre que l'ouverture du *gap* de charge est douce du point de vue de la densité d'état et qu'il n'y a pas de disparition brusque de densité d'état au niveau de Fermi à 70 K (Fig. 3.12). Ceci est à relier aux phénomènes précurseurs à la transition qui correspondent à l'ouverture d'un *pseudo-gap* déjà dans la phase métallique lors des fluctuations prétransitionnelles.

Les mesures de photoémission effectuées en [35] semblent révéler un comportement de liquide de Luttinger pour BaVS<sub>3</sub>. Cependant, l'interprétation de ces mesures est toujours délicate car on sonde plus la surface que le volume et du fait de l'interaction avec d'autres modes excités par le rayonnement incident, comme par exemple des modes plasmons, qui a pour effet d'atténuer la marche de Fermi. De plus, l'interprétation de ces mesures quand à la nature du système électronique au voisinage du niveau de Fermi ne tient pas compte de l'aspect multi-orbitaire du composé. Néanmoins, ils déduisent des densités d'état spectral mesurées un exposant  $\theta$  relativement élevé pour la loi  $\rho(E) = (E - E_F)^\theta$ , qui décrit l'allure de la densité spectrale au voisinage du niveau de Fermi dans la théorie des liquides de Luttinger. Selon cette théorie, cela signifie que les corrélations électroniques sont importantes et à longue portée, insistant encore une fois sur la nature fortement corrélée des électrons de BaVS<sub>3</sub>.

Une autre expérience de photoémission a été effectuée sur BaVS<sub>3</sub> un peu plus tard dans l'histoire du composé, mais cette fois il s'agissait de photoémission résolue en angle (ARPES). Cette expérience révèle la structure de bande du composé jusqu'à plusieurs eV en dessous du niveau de Fermi. On constate que l'accord avec les structures de bandes modélisées par la LDA est globalement correct pour les bandes situées loin du niveau de Fermi [44]. Par contre, lorsque l'on s'approche du niveau de Fermi il n'en est pas de même. Bien entendu, les calculs LDA+DMFT mettent en évidence l'incapacité des calculs LDA à prédire une structure de bande en accord avec l'expérience. On constate que la bande issue des états  $d_{z^2}$  semble être en bon accord avec les prédictions par les calculs LDA. Cependant, la bande mesurée est décalée

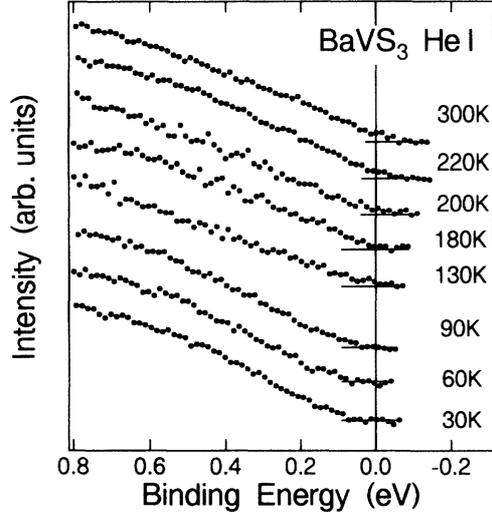


FIGURE 3.12 – Evolution de la densité d’état au niveau de Fermi en fonction de la température mesurée par photoémission, d’après [35].

d’environ 0.1 eV vers le haut si on la compare à la bande prédite par LDA (Fig. 3.13 (c)). Étant donné l’absence de marche Fermi marquée, peut-être due à un comportement du type liquide de Luttinger et la présence d’autres états électroniques provenant des orbitales  $e(t_{2g})$ , on ne peut pas voir avec précision en quel point cette bande intercepte le niveau de Fermi. Néanmoins si on la prolonge, on constate que cette bande  $d_{z^2}$  intercepte le niveau de Fermi à  $k_{F d_{z^2}} = 0.78 \frac{c^*}{2}$ . Cette bande est donc légèrement moins remplie que les prédictions LDA. De même, les bandes  $e(t_{2g})$  sont plus profondes de 0.25 eV comparées aux prédictions LDA. Cette ARPES confirme donc bien la tendance qu’ont les interactions coulombiennes à transférer des électrons des états  $d_{z^2}$  aux états  $e(t_{2g})$ . Néanmoins, on ne trouve pas le demi-remplissage pour la bande  $d_{z^2}$  prédit par les calcul LDA + DMFT. On observe aussi que la bande issue des états  $3p$  du soufre est décalée vers le bas de 0.25 eV. Il est peut-être possible que la surface sondée ait été contaminée chimiquement. Au voisinage du niveau de Fermi, l’ARPES révèle une importante densité d’état, avec peu de variation en fonction du moment cristallin. Cela veut dire que les électrons n’ont pas d’états  $\mathbf{k}$  clairement défini dans les 0.3 eV qui précèdent le niveau de Fermi. Compte tenu de l’interprétation de la tétramérisation donnée en [31], on peut se demander, à la lumière de ces résultats, si l’instabilité métal - isolant est due à un *nesting* de la bande  $d_{z^2}$ , quoi que les fluctuations prétransitionnelles

mettent clairement en évidence la nature unidimensionnelle de l'instabilité.

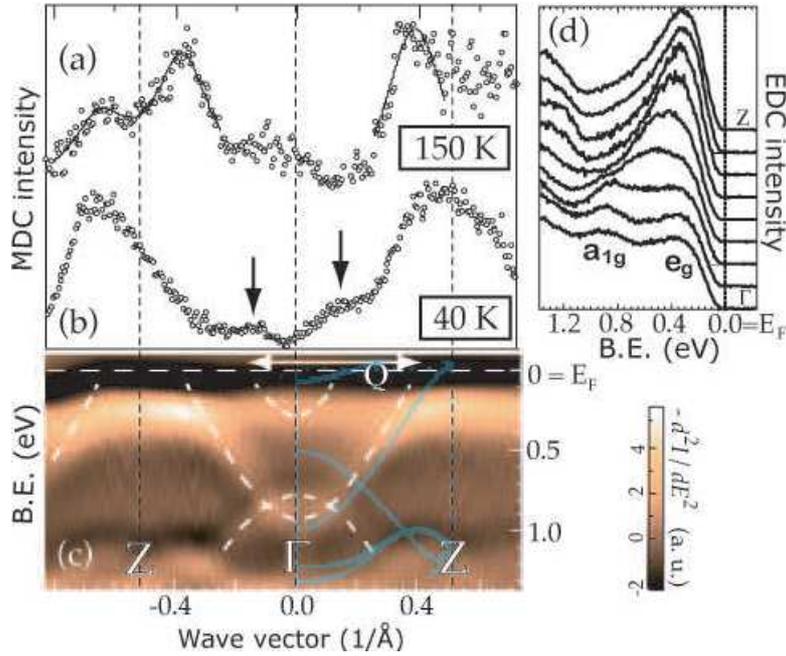


FIGURE 3.13 – ARPES sur BaVS3. En haut ((a) et (b)), intensité du signal en fonction du moment cristallin au voisinage du niveau de Fermi. En bas (c)  $-\frac{\partial^2 I}{\partial E^2}$  de l'ARPES, les pointillés blancs servent de guide pour l'œil, en bleu diffus sont superposés les résultats du calcul de bande avec le modèle LDA de [28]. A droite (d), Densité d'état à moment cristallin constant en fonction de l'énergie. D'après [44].

### 3.5 Importance de la qualité des échantillons

BaVS<sub>3</sub> est un système très sensible à la qualité de l'échantillon. Il est connu que la synthèse nécessite une attention particulière quand à la stoechiométrie en soufre [32]. En effet, les échantillons correctement resulfurisés montrent une allure pour la transition métal - isolant bien plus régulière que les échantillons qui ne le sont pas. Le paramètre d'ordre de la transition métal-isolant est donc extrêmement sensible à la qualité de l'échantillon (Fig. 3.14). La phase magnétique à basse température est elle aussi très sensible à la qualité de l'échantillon. Les échantillons qui ne sont pas assez purs montrent une remontée paramagnétique à basse température que l'on peut interpréter comme une queue de Curie. La question se pose de savoir si le magnétisme de la queue de Curie influe sur l'état magnétique à basse température. En effet, une queue de Curie est le signal d'un paramagnétisme d'impuretés et cette queue de Curie peut parfois être relativement importante dans BaVS<sub>3</sub> [35]. Lorsque les échantillons sont fortement déficitaires en soufre, l'état magnétique à basse température devient ferromagnétique [45, 46] avec une température de transition de l'ordre de 10 - 20 K. Comme nous le verrons par la suite, les échantillons trop fortement sous-soufrés présentent de nombreuses autres propriétés étonnantes. En particulier, il a été noté que la température de transition hexagonal - orthorhombique chute dans les échantillons fortement sous-soufrés [45].

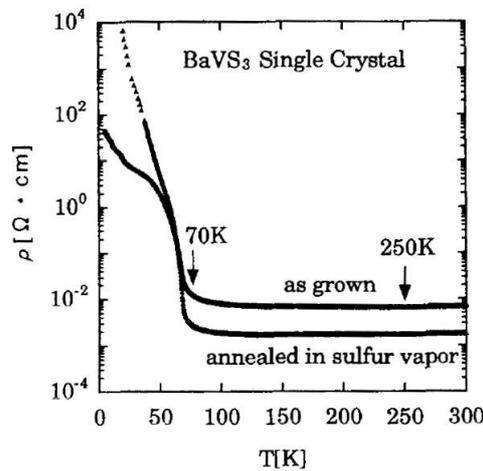


FIGURE 3.14 – Comparaison des courbes de transport d'un échantillon resulfurisé et d'un échantillon non-resulfurisé.

Afin de tester la sensibilité du composé aux défauts cristallins, des mesures de transport ont été faites sur des échantillons irradiés par des électrons de haute énergie [47]. L'irradiation du composé crée des défauts ponctuels. Le nombre de défauts créés est estimé à 2% pour un flux en électrons de  $10^{-19}$  e/cm<sup>2</sup> (Fig. 3.15). Ainsi au maximum, le nombre de défauts dans l'échantillon pour un flux en électrons de  $3.14 \cdot 10^{-19}$  e/cm<sup>2</sup> est de l'ordre de 6%. L'effet des ces défauts créés dans l'échantillon est d'estomper la transition métal -isolant tout en réduisant légèrement la température de transition. On n'observe pas exactement le même comportement si l'on compare avec un échantillon non-sulfurisé. En particulier, l'ouverture du *gap* de charge, bien qu'atténué par l'irradiation, reste régulière. L'évolution de l'allure de la résistivité en fonction de la température avec le taux d'irradiation semble être continue, aussi il est probable que ce soit toujours la même transition métal - isolant, avec le même vecteur d'onde de modulation, que l'on observe, mais perturbée par ces défauts artificiels. Considérant que la transition métal - isolant est apparentée à une onde de densité de charge, on peut interpréter cet amollissement de la transition comme un effet d'accrochage aux impuretés. Concernant le magnétisme, ces composés irradiés montrent une queue de Curie à basse température mais pas de ferromagnétisme.

En conclusion, l'état fondamental à basse température des BaVS<sub>3</sub> purs dépend de la qualité de l'échantillon. La sensibilité du composé à la stoechiométrie en soufre est bien établie dans la communauté scientifique. La sensibilité du composé aux défauts cristallins a été démontrée récemment. Nous verrons par la suite que le système présente un comportement étonnant lorsque l'on s'intéresse à des échantillons substitués. En particulier, nous verrons l'influence des substitutions et de la sous-stoechiométrie en soufre sur les propriétés physiques et structurales du système.

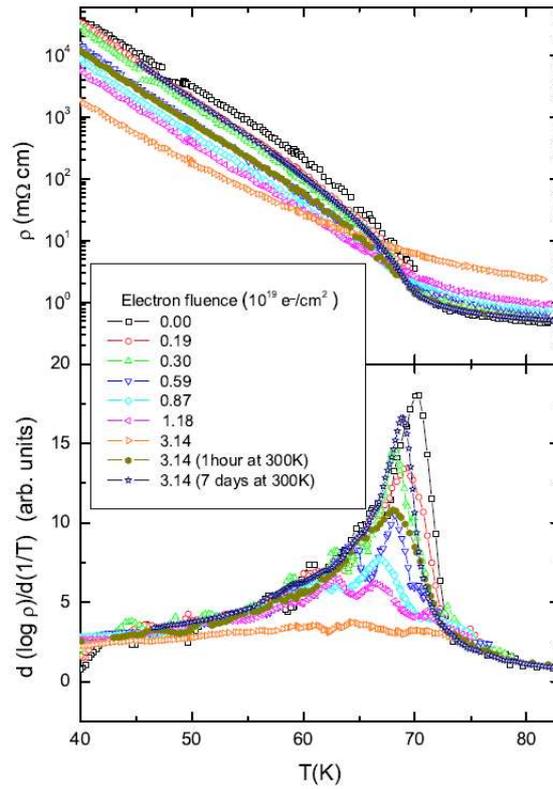


FIGURE 3.15 – Influence de défauts dûs à l’irradiation d’un échantillon par des électrons de haute énergie sur la transition métal - isolant de  $\text{BaVS}_3$ , d’après [47].



# Chapitre 4

## Aspects Expérimentaux

### 4.1 La diffraction des rayons X

#### 4.1.1 Principe

Un ensemble d'atomes est éclairé par un faisceau parallèle de Rayons X. Alors chaque atome a le rôle d'un émetteur secondaire et irradie tout l'espace d'un rayonnement sphérique en phase avec le rayonnement incident. Loin de l'échantillon, on considère le changement de vecteur d'onde entre l'onde incidente de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$  et l'onde diffractée de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f$ . En posant  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$  (Fig. 4.1), l'amplitude du rayonnement diffracté s'écrit :

$$\mathcal{A}(\mathbf{q}) = \sum_i f_i \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)$$

où  $\mathbf{r}_i$  désigne la position de l'atome  $i$  dans l'échantillon, et  $f_i$  est son facteur de diffusion, le facteur qui décrit comment le rayonnement est rediffusé dans tout l'espace par cet atome<sup>1</sup>.

Si l'échantillon est un cristal, les atomes sont agencés de manière périodique et symétrique dans tout l'espace. On définit la maille comme étant le pavage élémentaire qui se reproduit périodiquement dans tout le cristal. Si  $\mathbf{r}_m$  est la position de l'origine de la maille  $m$ , alors, en posant

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_m + \tilde{\mathbf{r}}_i$$

l'amplitude de diffraction devient :

$$\mathcal{A}(\mathbf{q}) = \sum_m \sum_i f_i \exp(i\mathbf{q} \cdot (\tilde{\mathbf{r}}_i)) = \sum_m \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m) \sum_i f_i \exp(i\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i)$$

---

1. en toute rigueur,  $f_i$  dépend de  $\mathbf{q}$  car il correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome et croît comme le numéro atomique  $Z$  de l'élément

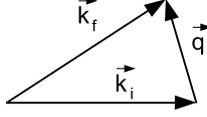


FIGURE 4.1 – Vecteur de diffraction.

La dernière somme est le facteur de structure de la maille et ne dépend pas de la maille considérée dans le cristal pour un cristal parfait :  $F(\mathbf{q}) = \sum_i f_i \exp(i\mathbf{q} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i)$ . Alors,

$$\mathcal{A}(\mathbf{q}) = F(\mathbf{q}) \sum_m \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_m)$$

Par définition du réseau réciproque [49, 50], on en déduit :

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = \langle \mathcal{A}(\mathbf{q})^* \mathcal{A}(\mathbf{q}) \rangle = |F(\mathbf{q})|^2 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G})$$

où  $\mathbf{G}$  est un vecteur du réseau réciproque.

A chaque fois que  $\mathbf{q}$  est égale à un vecteur du réseau réciproque, il se produit une réflexion de Bragg dont l'intensité dépend du facteur de structure de la maille. On voit apparaître la construction d'Ewald (Fig. 4.2), puisque la diffraction est élastique,  $\|\mathbf{k}_i\| = \|\mathbf{k}_f\|$ , il y aura une réflexion à chaque fois qu'un noeud du réseau réciproque intercepte la sphère d'Ewald, sphère qui passe par l'origine du réseau réciproque, et de rayon  $\|\mathbf{k}_i\| = 2\pi/\lambda$ .

Par ce principe, en mesurant l'intensité des réflexions de Bragg collectées, on peut étudier la structure, les symétries structurales et même les brisures de symétrie structurale lorsqu'un paramètre varie (par exemple la température) pour un cristal donné.

### 4.1.2 Extinctions de réflexions

Lorsque la maille du cristal possède certains éléments de symétrie, alors ces symétries vont se retrouver dans le calcul du facteur de structure de la maille. Ceci a pour effet de rendre l'intensité de certaines réflexions nulle. On dit que ces réflexions sont alors éteintes. Par exemple, considérons qu'une maille possède une symétrie non-symorphique de translation hélicoïdale  $2_1$ . Alors un

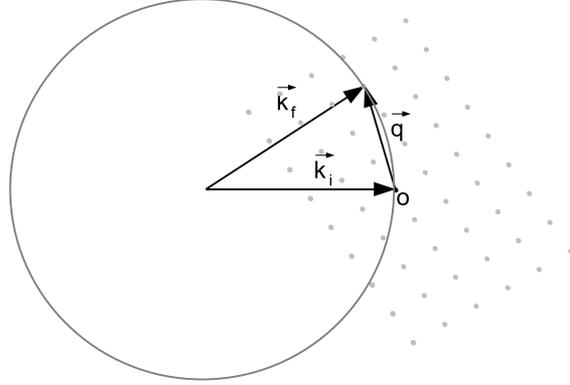


FIGURE 4.2 – Construction d’Ewald.

atome quelconque de la maille de facteur de diffusion  $f$  et de coordonnées  $(x, y, z)$  aura pour symétrique un autre atome de coordonnée  $(-x, -y, z + 1/2)$ . Considérant que le vecteur de diffraction  $\mathbf{q}$  a pour coordonnées  $(h, k, l)$  dans le réseau réciproque, la contribution de ces deux atomes au facteur de structure de la maille sera :

$$f (e^{2i\pi(hx+ky+lz)} + e^{2i\pi(-hx-ky+l(z+1/2))}) = f e^{2i\pi lz} (e^{2i\pi(hx+ky)} + (-1)^l e^{2i\pi(-hx-ky)})$$

On voit tout de suite que toutes les réflexions de Bragg pour lesquelles  $h$  et  $k$  sont nuls, seront éteintes si  $l$  est impair. Ainsi, les symétries “symétrisent” le calcul du facteur de structure. Plus il y a de symétries dans une maille, plus il y aura de règles d’extinction. Par exemple, dans le groupe d’espace  $P6_3/mmc$  qui est celui de  $BaVS_3$  à température ambiante, les réflexions s’écrivant  $(h, h, l)$  sont éteintes si  $l$  est impair [51].

Lorsqu’il y a des brisures de symétrie sous l’effet de transition de phase, alors on peut utiliser les lois d’extinctions pour mesurer le paramètre d’ordre de la transition. Les réflexions qui étaient éteintes due aux éléments de symétrie qui sont brisées vont s’allumer. En mesurant l’intensité de ces réflexions qui apparaissent, on a accès au carré du paramètre d’ordre de la transition que l’on étudie.

### 4.1.3 Cristal soumis à une modulation displacive quelconque

On s'intéresse à un cristal constitué de  $N$  atomes du même type de facteur de diffusion  $f$  situées aux positions  $\mathbf{r}_i$ . Ces atomes sont soumis à une modulation structurale quelconque de sorte que leur nouvelle positions soient :

$$\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i + \mathbf{u}g(\mathbf{r}_i)$$

où  $\mathbf{u}$  est homogène à une longueur et représente l'amplitude du déplacement des atomes, la fonction  $g$  décrit la modulation. L'amplitude de diffusion pour un tel cristal modulé est :

$$\mathcal{A}(\mathbf{q}) = \sum_i f(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{q}\cdot\tilde{\mathbf{r}}_i} = \sum_i f(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i + \mathbf{u}g(\mathbf{r}_i))}$$

On suppose que l'amplitude de la modulation est faible devant les paramètres de maille du cristal, d'où :

$$\begin{aligned}\mathcal{A}(\mathbf{q}) &= \sum_i f(\mathbf{q})e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} (1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}g(\mathbf{r}_i)) \\ \mathcal{A}(\mathbf{q}) &= f(\mathbf{q}) \sum_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}f(\mathbf{q}) \sum_i g(\mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \\ \mathcal{A}(\mathbf{q}) &= Nf(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}f(\mathbf{q}) \sum_i g(\mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}\end{aligned}$$

L'intensité de diffusion s'écrit :

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = \langle \mathcal{A}^*(\mathbf{q})\mathcal{A}(\mathbf{q}) \rangle$$

où  $\langle \dots \rangle$  désigne la moyenne spatiale et temporelle sur tout l'échantillon. Pour que le calcul ait un sens physique, la modulation  $g$  a une valeur moyenne nulle sur tout l'échantillon. On obtient ainsi :

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = N^2|f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2 |f(\mathbf{q})|^2 \sum_{i,j} \langle g(\mathbf{r}_i) g(\mathbf{r}_j) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

En utilisant la moyenne sur l'échantillon, on fait apparaître la fonction d'auto-corrélation de la modulation :

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = N^2|f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2 |f(\mathbf{q})|^2 N \sum_i \langle g(\mathbf{r}_i) g(0) \rangle e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$$

On peut exprimer la fonction d'auto-corrélation de la modulation en fonction de sa transformée de Fourier, en quelque sorte le facteur de diffusion :

$$\langle g(r_i) g(0) \rangle = \int_{\mathbf{k}} \mathcal{S}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k}$$

où :

$$\mathcal{S}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbf{r}} \langle g(r_i) g(0) \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

On obtient alors :

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = N^2 |f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2 N |f(\mathbf{q})|^2 \int_{\mathbf{k}} \mathcal{S}(\mathbf{k}) \sum_i e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}_i} d\mathbf{k}$$

d'où

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = N^2 |f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2 N^2 |f(\mathbf{q})|^2 \int_{\mathbf{k}} \mathcal{S}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k} - \mathbf{G}) d\mathbf{k}$$

Le premier terme représente la diffraction de Bragg classique du cristal en l'absence de modulation. A l'ensemble de ces réflexions vont s'ajouter des structures diffuses satellites de part et d'autre des réflexions de Bragg correspondant aux différentes composantes de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de la modulation structurale.

Typiquement, si l'on observe une modulation structurale sinusoïdale de vecteur d'onde  $\mathbf{q}_C$ , elle-même modulée en amplitude et en phase,  $g(\mathbf{r}) = g_0(\mathbf{r}) \cos(\mathbf{q}_C \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}))$ , alors le diagramme de diffusion aura l'allure schématisée figure 4.3 : de part et d'autre des réflexions de Bragg apparaissent des diffusions diffuses satellites. Evidemment, le détail de  $\mathcal{S}(\mathbf{k})$  dépendra des allures de  $g_0(\mathbf{r})$  et  $\varphi(\mathbf{r})$ , selon le phénomène physique responsable des corrélations spatiales de la modulation. Par exemple, lorsque l'on décrit l'observation de fluctuations prétransitionnelles, on utilise les résultats de la théorie d'Ornstein - Zernike pour interpréter l'allure des diffusions diffuses.

Le cas particulier le plus simple du calcul présenté ici est celui d'une transition de Peierls en dessous de la température de transition. Alors  $g(\mathbf{r}) = g_0 \cos(\mathbf{q}_C \cdot \mathbf{r} + \varphi_0)$ , et  $\mathcal{S}(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k} \pm \mathbf{q}_C)$ . L'expression de l'intensité diffractée devient donc :

$$\mathcal{I}(\mathbf{q}) = N^2 |f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{G}) + (\mathbf{q}\cdot\mathbf{u})^2 N^2 |f(\mathbf{q})|^2 \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} \pm \mathbf{q}_C - \mathbf{G})$$

On observe alors des pics satellites à la résolution expérimentale de part et d'autre des réflexions de Bragg.

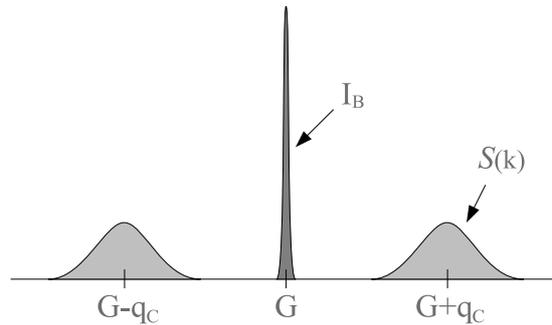


FIGURE 4.3 – Allure du diagramme de diffusion d’une structure subissant une modulation dispersive de vecteur d’onde moyen  $\mathbf{q}_C$ .

## 4.2 Description des expériences

Au cours de ma thèse au Laboratoire de Physique des Solides, j’ai essentiellement travaillé sur un diffractomètre 3-cercles équipé d’un cryostat et sur un Laue monochromatique du type “chambre de Guinier”, lui aussi équipé d’un cryostat. Pour ces deux diffractomètres, la source de Rayons X était la fluorescence  $K_\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0,71\text{\AA}$ ,  $E = 17\text{ KeV}$ ). En sortie de l’anode, les rayons X étaient monochromatisés par un graphite courbé ( $\theta \approx 6^\circ$ ), qui assurait la monochromatisation du faisceau et la convergence du faisceau. On peut choisir de placer l’échantillon sur le point de convergence du faisceau ou de faire converger le faisceau sur le détecteur (principe de la chambre de Guinier). On se plaçait généralement entre ces deux extrémités.

### 4.2.1 Le 3-cercles

Le projet de monter ce diffractomètre 3-Cercles (Fig. 4.4) a été initié par Roger Moret dans les années 80. Les trois Cercles consistent en la rotation de l’échantillon autour de la verticale, et il y a deux cercles pour l’alignement du détecteur. Le but avoué de ce diffractomètre est d’étudier les signaux peu intenses qui résultent de brisures de symétrie. En effet, le générateur qui fournit les Rayons X est un générateur de haute puissance (pour un laboratoire) puisqu’il s’agit d’une anode tournante fonctionnant à 50 kV et 150 mA. L’expérience est pilotée par un logiciel adapté qui permet d’orienter le cristal et ainsi de travailler en utilisant les coordonnées du réseau réciproque de

l'échantillon par le biais d'une matrice d'orientation. Sur cette expérience, la détection est effectuée par un scintillateur directement placé après la collimation du détecteur. Le scintillateur convertit un photon X ( $\approx 17$  keV) en un ensemble de photons visibles. Ces photons sont ensuite collectés par un photomultiplicateur qui convertit les photons visibles en un pulse électrique dont l'intensité est proportionnelle à l'énergie du photon X incident. Avec de l'électronique appropriée, on peut ainsi sélectionner uniquement les processus élastiques et s'affranchir ainsi de tout bruit résultant de processus de diffusion inélastique. On s'affranchit ainsi aussi de toute contamination à " $\lambda/2$  (34 keV)" provenant du monochromateur qui sélectionne aussi tout les multiples de la Mo  $K_\alpha$ .

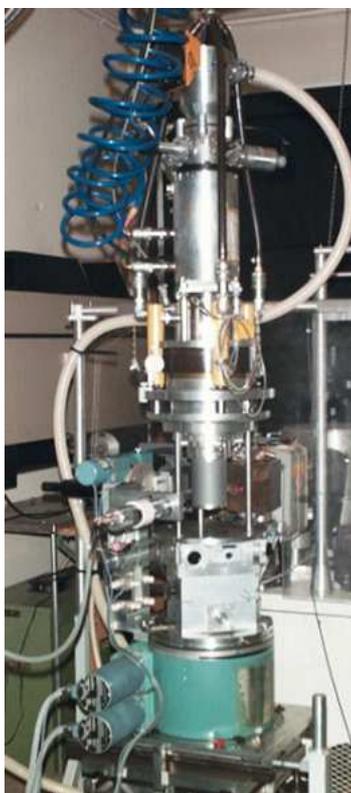


FIGURE 4.4 – Le diffractomètre 3 cercles.

Une fois l'échantillon aligné et centré sur l'axe de rotation du diffractomètre, l'expérience peut commencer. A mon arrivée au laboratoire, il existait deux types d'environnement échantillon : Un cryostat à circuit fermé d'Hélium pou-

vant descendre jusqu'à 10 K, et quelques fils électriques qui descendent le long du cryostat, destinés à différentes applications comme par exemple des mesures de diffraction X sous champ électrique à basse température.

#### **4.2.2 Le Laue monochromatique**

Ce diffractomètre est beaucoup plus simple d'utilisation que le 3-cercles car il ne comporte que peu de réglages. Il suffit de positionner l'échantillon sur la trajectoire du faisceau incident pour obtenir une bonne pose. Du fait du monochromateur graphite courbé qui présente une certaine mosaïcité et rend le faisceau de rayons X convergent, bien que le rayonnement soit monochromatique, la sphère d'Ewald est en fait épaisse, d'autant plus à grand angle. Ceci permet d'avoir de nombreux noeuds du réseau réciproque en condition de diffraction. Ce diffractomètre est équipé d'un cryostat à circuit fermé d'Hélium gazeux descendant à 30 K. L'avantage de ce diffractomètre est qu'il y a un collimateur directement monté sur le doigt froid, ce qui assure un bon rapport signal sur bruit. La mesure s'effectue avec une "imaging plate" positionnée contre la paroi en béryllium de l'enceinte qui assure le vide secondaire pour la cryogénie. L'"imaging plate" est une sorte de plaque photographique infiniment réutilisable dont le fonctionnement est basé sur un processus photochimique. Elle permet d'enregistrer la figure de diffraction X et elle est ensuite lue par un scanner approprié.

#### **4.2.3 Temps de faisceau à l'ESRF**

Certaines mesures présentées ici ont été effectuées sur la ligne ID20 du synchrotron ESRF à Grenoble. Il s'agit de mesures structurales utilisant les mêmes principes de diffraction élastique de rayon X présentée plus haut. Le principe de l'expérience est le même si ce n'est que la qualité du faisceau incident et la technologie des diffractomètres, monochromateurs, cryostats, et tout ce qui a trait à l'expérience est bien supérieure. L'ensemble de l'expérience est piloté par plusieurs ordinateurs. Cependant le protocole expérimental reste le même qu'en laboratoire bien que les temps d'acquisitions soient nettement plus courts.

### **4.3 Diffraction sous pression**

Une partie importante de ma thèse, tant en termes de temps consacré qu'en terme d'enjeux pour la compréhension de la physique du composé, repose sur

des mesures de diffraction X sous pression à basse température. Dans les premiers temps de ma thèse, j’ai réalisé un dispositif de diffraction sous pression adaptable au cryostat existant, en y incluant un dispositif de mesure *in-situ* de la pression à basse température. Cette partie décrit différents aspects techniques et expérimentaux à ce sujet.

### 4.3.1 Cellule pression à enclumes diamants

Parmi tous les systèmes permettant de mettre un échantillon sous haute pression (cellules clamp, presses multi-enclumes, ...) nous avons choisi d’utiliser une cellule à enclumes diamant [52]. Ce type de cellule est assez simple à utiliser, et le principe en est le suivant : On perce un trou au centre d’un joint constitué d’un alliage assez dur (l’inconel par exemple). Le trou définira le volume sous pression. Ce volume est chargé de l’échantillon, de quelques jauges de pression et d’un fluide transmetteur de pression. Les deux enclumes en diamants pressent le trou de part et d’autre ce qui réalise la montée en pression en même temps que le trou se contracte légèrement. Le fluide transmetteur de pression joue alors son rôle en résistant à la fermeture du trou dans le joint et garantit ainsi une pression isostatique sur l’échantillon. Pour obtenir une pression au niveau de la culasse des diamants (la culasse étant la surface ( $S_2$ ) des diamants qui est en contact avec le joint et le volume sous pression) on presse le diamant au niveau du contact siège-diamant (les sièges étant les pièces qui soutiennent les diamants, la surface est  $S_1$ ). Lorsque l’on serre la cellule, on réalise une montée en pression colossale au niveau du trou du joint. C’est le diamant qui réalise la montée en pression par l’équation  $p_1 S_1 = p_2 S_2$ , ainsi :

$$p_2 = p_1 \frac{S_1}{S_2}$$

De telle manière, l’effort pour contraindre les diamants n’est pas énorme, mais la zone sous pression elle est fortement contrainte. Signalons au passage qu’avec des cellules pression à enclume diamant, certains arrivent à atteindre des pressions supérieures au Mbar (100 GPa).

Pour serrer la cellule, il existe différentes méthodes. Soit le serrage s’effectue par un système de vis réparties symétriquement sur la cellule. Pour ce genre de serrage il convient de jouer tour-à-tour sur les vis pour assurer un serrage symétrique et ne pas déséquilibrer la cellule lors de la montée en pression. Il existe aussi des dispositifs de leviers qui accompagnent le serrage par vis. Il y a aussi la possibilité de mettre un unique filetage sur le corps de la cellule ce qui est équivalent à une “grosse” et unique vis. Enfin, une méthode astucieuse

consiste à gonfler une membrane avec un gaz. On obtient alors un serrage parfaitement symétrique. Avec un tel système, on peut se permettre d'utiliser de l'Hélium comme gaz, ceci a l'avantage de pouvoir faire varier la pression dans la cellule lorsqu'elle est dans un cryostat à basse température sans avoir à réchauffer et ouvrir le cryostat.

Un des échecs les plus redoutés lors d'une mise en pression est de perdre le positionnement et le parallélisme des culasses des diamants. Alors, le trou qui définit le volume sous pression risque de s'ouvrir et le fluide transmetteur de pression s'échappe. La conséquence est l'implosion du volume sous pression et l'échantillon est détruit. C'est pour cela qu'il y a différents éléments de technologie pour assurer un bon maintien des diamants lors de la mise sous pression. Les diamants sont positionnés par 6 vis de réglages : 3 d'orientation et 3 de position de sorte que les culasses des diamants soient parallèles et correctement alignées l'une en face de l'autre. D'autre part, un jeu de piliers coulissants assure un déplacement et une contrainte régulière lors de la mise en pression.

Il existe deux façons de faire de la diffraction de rayons X avec une cellule à enclume diamant : soit en diffractant à travers le joint, il faut alors prendre un petit joint dans un matériau léger comme le béryllium par exemple. Soit en diffractant à travers les diamants, les diamants étant très transparents aux rayons X puisqu'ils sont en Carbone (Fig. 4.5). C'est la deuxième technique que nous avons choisie, et c'est d'ailleurs la plus courante. Avec cette technique se pose la question de l'angle d'ouverture de la cellule. En effet, les sièges qui soutiennent les diamants doivent laisser suffisamment d'espace pour que la diffraction soit observable tout en assurant une bonne surface de contact avec les diamants. Une ancienne technique consistait à tenir les diamants par de larges sièges en béryllium, mais l'inconvénient est que le béryllium génère un bruit de fond qui peut être gênant lorsqu'on cherche à observer des signaux de faible intensité. Le travail que j'ai effectué utilisait une cellule de marque Syntek (Fig. 4.6). les sièges sont en carbure de tungstène et autorisent un angle d'ouverture théorique de  $60^\circ$ . Vu que nous cherchions à observer de faibles signaux à des pressions considérées comme moyennes dans le domaine des hautes pression, nous avons choisi des culasses de 1 mm de diamètre, et la forme des diamants achetés a été modifiée par rapport à la forme standard de façon à réduire l'épaisseur des diamants. Nous travaillions avec un joint percé d'un trou de  $500 \mu\text{m}$ . Avec de tels paramètres, nous avons réussi à monter la cellule à 2.2 GPa sans rencontrer de problèmes.

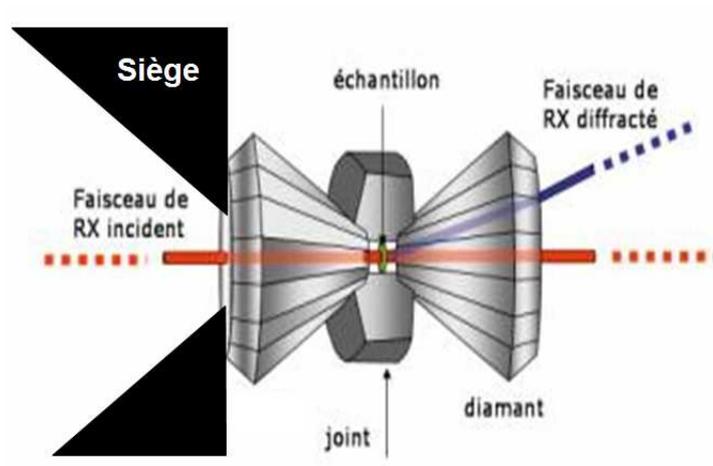


FIGURE 4.5 – Principe de la diffraction a travers une cellule à enclumes diamant.

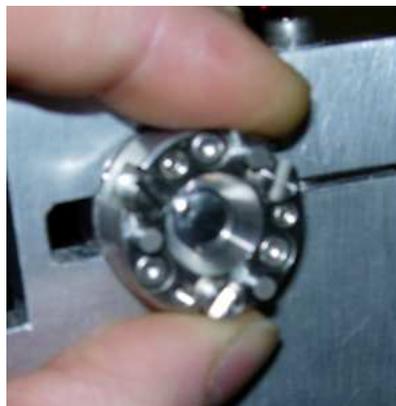


FIGURE 4.6 – Photo de la cellule de marque Syntek.

### 4.3.2 Mesure *in-situ* de la pression

Il y a toujours une grande différence entre la théorie et la pratique, c'est pour cela que nous tenions à pouvoir mesurer *in-situ* la pression dans la cellule, même lorsqu'elle était refroidie à basse température. La méthode la plus courante et donc la mieux connue pour mesurer la pression *in-situ* dans la cellule et consiste à utiliser la fluorescence de rubis placés dans le volume sous pression. Le rubis possède deux pics de fluorescence dans le rouge communément nommés  $R_1$  et  $R_2$  dont les longueurs d'ondes sont  $\lambda_1 = 694.24$  nm et  $\lambda_2 = 692.76$  nm à pression ambiante. Il a été démontré que la fluorescence du pic  $R_1$  (le plus intense) se décale dans la direction du rouge de manière linéaire avec la pression [53], et cet étalonnage reste valide tant qu'on ne va pas à trop haute pression. La loi d'étalonnage est la suivante :

$$\Delta p [\text{Gpa}] = 2.747 \Delta \lambda [\text{nm}]$$

Nakano *et al* [54] ont montré que cette loi restait valide à basse température. Certes la fluorescence du rubis se décale aussi avec la température mais ces deux décalages ne sont pas corrélés. Autrement dit :

$$\Delta \lambda(p, T) = \Delta \lambda(p) + \Delta \lambda(T)$$

C'est donc pour ces raisons que nous avons choisi d'utiliser la fluorescence du rubis pour pouvoir mesurer *in-situ* la pression lors de nos expériences.

Le principe de la mesure est le suivant : on éclaire le rubis dans un domaine spectral où il possède une bonne absorption [55], et on récupère la fluorescence pour l'envoyer vers un spectromètre. Nous voulions un dispositif de mesure de fluorescence qui puisse s'adapter au cryostat du diffractomètre, il fallait donc pouvoir transporter facilement certains éléments du dispositif pour pouvoir l'adapter au diffractomètre, ce qui permet d'alterner mesures de diffraction et mesures de pression à basse température. Le montage est donc constitué d'une partie fixe et d'une partie mobile (Fig 4.7), reliées par des fibres optiques.

On éclaire le rubis avec un rayonnement laser bleu à 473 nm, une longueur d'onde où l'absorption du rubis est importante. Le rayonnement laser est généré par un laser DPSSL de puissance supérieure à 10 mW, qui est envoyé dans une fibre optique qui amène le rayonnement à la partie mobile du montage. En sortie de fibre, le faisceau laser est rendu parallèle par un coupleur de fibre optique pour être réfléchi à  $90^\circ$  par un miroir dichroïque. Il est ensuite envoyé sur un objectif de microscope dont le rôle est de focaliser le rayonnement sur le rubis. Etant donné que nous souhaitions mesurer la pression à froid, le faisceau focalisé devait passer à travers deux gamelles du cryostat. La première

assurant le vide secondaire nécessaire à la cryogénie, et la deuxième assurant l'équilibre thermique de tout les éléments qu'elle contient grâce aux quelques mbar d'Hélium qu'on lui injecte. Ces deux gamelles ont donc été munies de hublots en mylar, matériau quasi transparent au visible et aux rayons X, mais absorbant dans le domaine des infrarouges thermiques. Etant donné la distance entre l'extérieur des gamelles et l'intérieur de la cellule, il est nécessaire d'utiliser un objectifs à longue distance de travail (de marque Mitutoyo). La fluorescence du rubis est récupérée par l'objectif de microscope, traverse le miroir dichroïque qui est transparent au rouge et est envoyé dans une fibre optique qui l'amène au spectromètre. L'ensemble de la partie mobile qui s'adapte au cryostat est monté sur tables de translation XYZ, ce qui permet de positionner le point focale de l'objectif de microscope sur le rubis à mesurer.

J'ai de plus ajouté au montage un système d'imagerie : par l'intermédiaire d'un miroir semi-réfléchissant amovible et d'un système d'éclairage, le faisceau en sortie de l'objectif de microscope peut être aussi envoyé sur une camera CCD (Fig. 4.8).

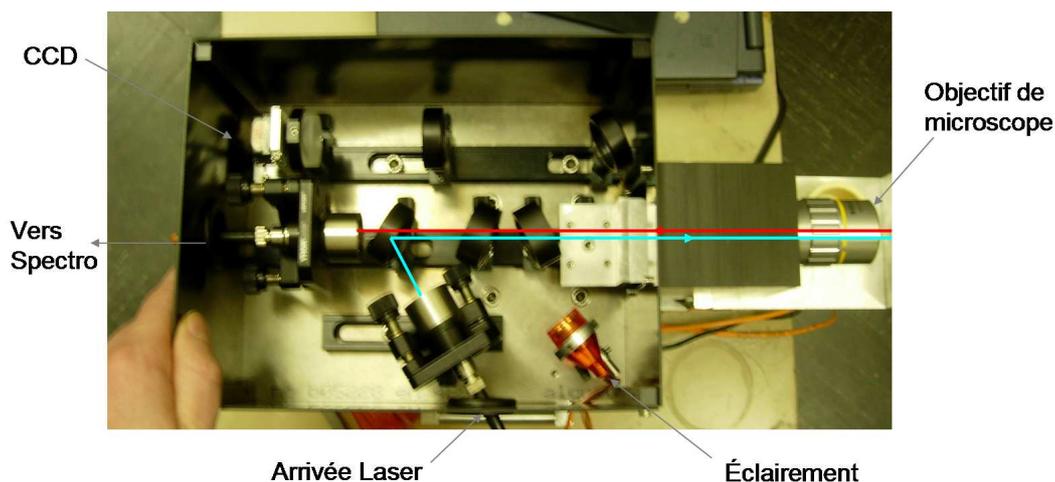


FIGURE 4.7 – Partie mobile du montage de mesure de la fluorescence du rubis.

### 4.3.3 Premiers Essais

Le chargement d'une cellule pression est un travail délicat qui nécessite beaucoup de concentration, une bonne précision dans la manipulation des ou-

tils car le volume à charger est de toute petite taille, ainsi qu'une certaine patience. Dans un premier temps, le joint doit être "indenté" dans la cellule par les diamants en appliquant une pression moyenne. Ceci prépare le matériau de la partie du joint qui sera sous pression en comprimant le métal, laissant ainsi la marque des diamants. L'épaisseur de nos joints était de  $200\ \mu\text{m}$ , et dans la zone indenté, l'épaisseur était réduite à  $100\ \mu\text{m}$ . Puis on perce un trou au centre de la zone indentée au diamètre désiré à l'aide de micro-forets. On place ensuite le joint sur l'un des diamants, la cellule étant ouverte, et le chargement s'effectue sous une lunette binoculaire. Il faut positionner dans le trou du joint l'échantillon correctement aligné, quelques billes de rubis puis remplir le trou avec le fluide transmetteur de pression au moyen d'une seringue sans perdre l'alignement de l'échantillon qui nous importait pour la diffraction des rayons X. Etant donné la taille du trou, une goutte de fluide transmetteur suffit généralement à le remplir, et à cette taille les effets de capillarité sont importants. Il fallait généralement reprendre l'alignement de l'échantillon après avoir placé la goutte de fluide transmetteur de pression, sans perdre trop de temps car nous avons choisit comme fluide transmetteur de pression du méthanol - éthanol 4 : 1, assez volatil. Lorsque l'on a réussi à effectuer toute ces étapes, on ferme rapidement la cellule pour ne pas perdre trop de fluide transmetteur de pression. On peut ensuite vérifier à travers les diamants de la cellule lorsque celle-ci est fermée que le fluide est toujours présent car il y a généralement une bulle d'air dans le volume sous pression qui disparaît dès que de la pression est appliquée.

Les premiers essais à température ambiante ont été très concluant, tant pour la cellule pression que pour le montage de mesure de pression. Avec ce montage, on peut aisément voir la fluorescence du rubis se décaler vers le rouge lorsque l'on serre la cellule, avec un léger temps de relaxation de l'ordre de la

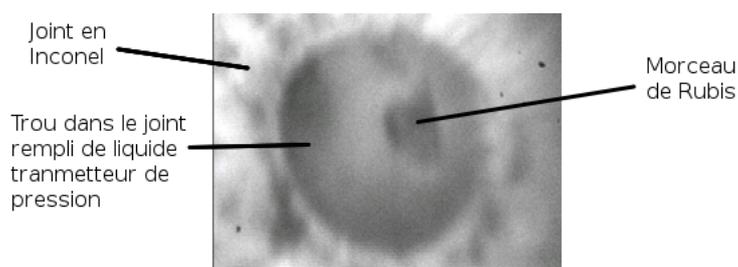


FIGURE 4.8 – Rubis observé dans la cellule par l'intermédiaire de la CCD.  $T = 11,5\ \text{K}$  ,  $p = 0,62\ \text{GPa}$ .

seconde.

Pour mesurer la pression, il est nécessaire d'avoir une référence à pression ambiante. Je chargeais donc la cellule de quelques rubis, mais je collais aussi avec un peu de vernis quelques rubis sur le corps de la cellule, à l'extérieur du volume sous pression. D'après le protocole de mesure de pression, on peut estimer l'erreur théorique résultant de l'ajustement des spectres mesurés comme étant de l'ordre de 50 MPa (Fig. 4.10).

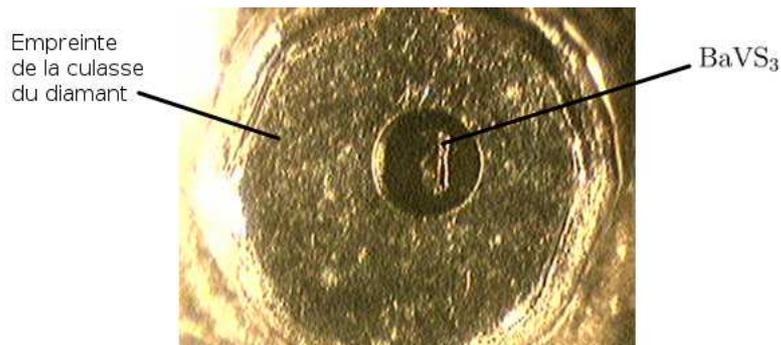


FIGURE 4.9 – Photo prise lors d'un chargement de la cellule pression. La largeur de l'empreinte du diamant est de  $\sim 1$  mm.

Par contre, les premiers essais à basse température étaient pour le moins affolants. Après un cycle température ambiante - basse température - température ambiante, la pression dans la cellule avait changé de manière dramatique, de l'ordre du GPa. Après quelques réflexions, nous nous sommes rendu compte que cela était dû aux contractions thermiques des différents matériaux qui constituaient la cellule. L'ingénieur Mickaël Pelloux a donc calculé les contractions thermiques des différents matériaux et conçu des entretoises en dural à placer entre les vis et le corps de la cellule, de sorte que la contraction thermique différentielle due à ces entretoises diminue l'effet incontrôlable de variation de pression de la cellule lors de son refroidissement. Avec ces entretoises, on peut obtenir un comportement réversible et donc contrôlable de la variation de pression dans la cellule lors de son refroidissement (Fig. 4.11). La pression dans la cellule chute de 0.55 GPa de 300 K à 100 K puis reste stable jusqu'à 10 K. L'effet des contractions thermiques des matériaux est donc très clair. Grâce à cette mesure, on peut aussi estimer l'erreur réelle lors d'une mesure de pression qui est plutôt de l'ordre de 100 MPa.

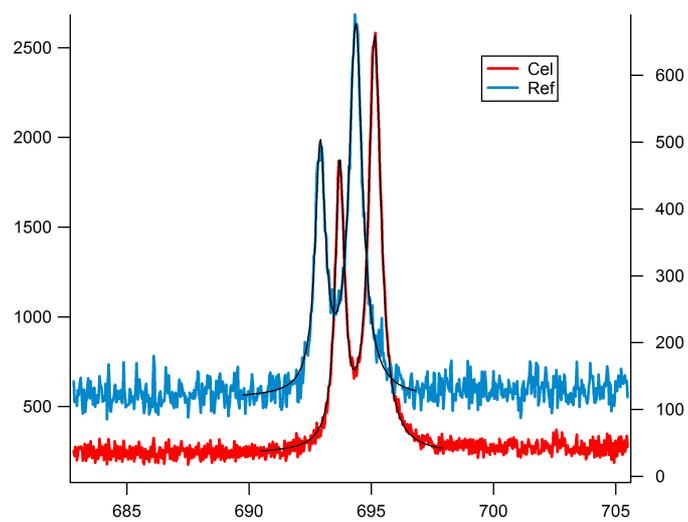


FIGURE 4.10 – Exemple de mesure de pression : La référence est à 694,36 nm et le rubis dans la cellule a une fluorescence à 695,14 nm. La pression dans la cellule est donc de  $2,14 \pm 0,05$  GPa.

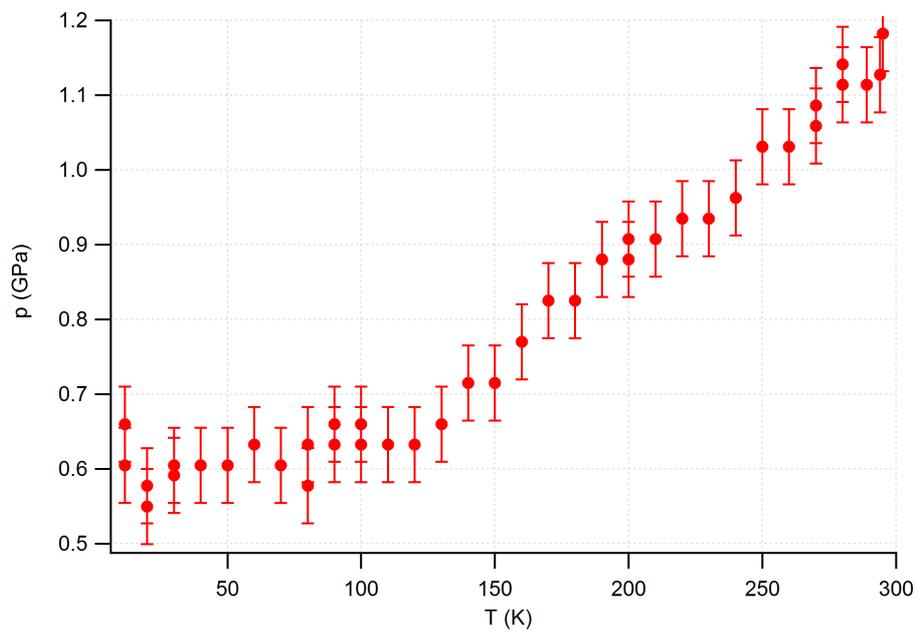


FIGURE 4.11 – Comportement réversible de la cellule en température. Certains points ont été pris en descendant la température et d'autres en l'augmentant.



# Chapitre 5

## Etude d'échantillons substitués

A la fin de sa thèse, S. Fagot a étudié un jeu d'échantillons substitués, où le vanadium avait été substitué par différents éléments à hauteur de 2 % :  $\text{BaV}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{S}_3$ ,  $\text{BaV}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{S}_3$  et  $\text{Ba}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{VS}_3$  [56]. Ces trois échantillons présentent une physique radicalement différente de celle de  $\text{BaVS}_3$  pur. En particulier, la transition métal - isolant à 70 K qui s'accompagne de l'apparition d'une sur-structure de vecteur d'onde  $(1,0,1/2)_\text{O}$  disparaît. A la place on observe une sur-structure diffuse indexée  $(1/3,1/3,0.8)_\text{H}$  dans le repère de la maille hexagonale. Ces sur-structures ne correspondent pas à un ordre à longue portée, et les corrélations spatiales sur cet ordre sont proches de l'isotropie.

Le changement de sur-structure n'est pas le seul changement observé en ce qui concerne la physique de ces échantillons substitués. Structuralement, la transition du second ordre hexagonale - orthorhombique très clairement marquée à 250 K dans les échantillons purs, devient très atténuée sous la forme d'une pseudo-transition douce aux alentours de 150 K - 170 K. De plus ces échantillons sont semi-conducteurs de 300K à basse température et la résistivité augmente de 2 à 5 ordres de grandeur, selon l'échantillon, lorsque la température décroît. Ces échantillons sont paramagnétiques et deviennent ferromagnétiques aux alentours de 10 K - 30 K.

Il y a là une problématique très intéressante de constater que selon que l'on s'intéresse à un échantillon pur ou à un échantillon substitué, la physique du composé change dramatiquement.

L'hypothèse avancée à l'époque était de supposer que lors de la synthèse, en plus d'être substitué, les échantillons étaient déficients en soufre. Chaque lacune de soufre ajoutant 2 électrons aux électrons de conduction, ceci pourrait expliquer la variation de la composante longitudinale aux chaînes de la sur-structure  $(1/3,1/3,0.8)_\text{H}$ . De plus la déformation des octaèdres de soufre

due aux lacunes expliquerait l'affaiblissement de la transition hexagonal - orthorhombique pour des raisons de gêne structurale.

## 5.1 Echantillons sous-soufrés

### 5.1.1 Propriétés physiques

La littérature fait mention d'études antérieures à ma thèse d'échantillons déficitaires en soufre. O. Massenet *et al.* [45] ont comparé les propriétés d'un échantillon stoechiométrique et d'un échantillon déficient en soufre. Ils observent une transition vers un état ferromagnétique à 16 K pour l'échantillon déficient en soufre. De plus, un net affaiblissement de la transition hexagonal - orthorhombique avec une réduction de la température de la transition à 150 K est aussi observé pour cet échantillon. Contrairement à l'échantillon stoechiométrique, les mesures de transport en fonction de la température montrent un comportement semi-conducteur pour l'échantillon déficient en soufre avec une pseudo-transition aux alentours de 150 K. Une étude plus systématique de l'évolution de la physique des échantillons en fonction de la déficience en soufre a été effectuée par T. Yamasaki *et al.* [46]. Les échantillons  $\text{BaVS}_{3-\delta}$  deviennent ferromagnétiques à partir des valeurs de  $\delta$  supérieures à 0.05. La température de transition vers l'état ferromagnétique croît rapidement avec  $\delta$  pour atteindre des valeurs proches de  $T_C \sim 15$  K. Les mesures de RMN sur ces échantillons révèlent la présence de deux résonances qu'ils attribuent à la coexistence de deux phases, l'une magnétique et l'autre non-magnétique. Au cours de sa thèse, A. Akrap [48] a étudié l'évolution des mesures de transport en fonction de la température selon la déficience en soufre jusqu'à des valeurs de  $\delta$  de l'ordre de 0.10 - 0.15. Cette étude semble montrer dans un premier temps une certaine stabilité de la transition métal - isolant, puis un changement d'allure vers un comportement semi-conducteur avec une pseudo-transition pour les échantillons plus fortement déficitaires en soufre.

### 5.1.2 Etude sur photos

J'ai donc étudié un jeu de 4 échantillons sous-soufrés  $\text{BaVS}_{3-\delta}$ , dont la déficience en soufre  $\delta$  n'avait pas été mesurée. Tous les clichés RX effectués sur ces échantillons mettent en évidence ces sur-structures diffuses  $(1/3, 1/3, 0.8)_H$  très clairement visible à basse température et aussi visible à température ambiante. Les photos révèlent que pour ces échantillons, l'indexation n'est pas l'indexation idéale  $(1/3, 1/3, 0.8)$ , mais devrait en fait être  $(1/3, 1/3, q_C)_H$  où

$q_C \approx 0.8$ . En réalité, selon les échantillons,  $q_C$  a une valeur comprise entre 0.78 et 0.8 à basse température.

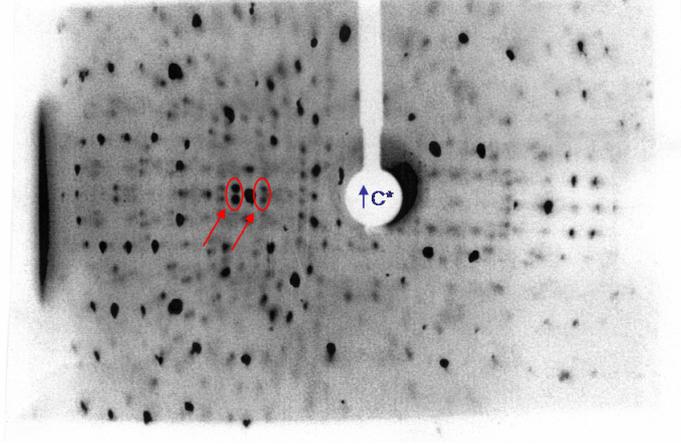


FIGURE 5.1 – Cliché RX d'un échantillon sous-soufré (EchB). La température du doigt froid est de 30 K

### 5.1.3 Etude approfondie d'un échantillon

#### Etude de la sur-structure diffuse

J'ai étudié plus en détail l'échantillon nommé EchA sur le 3-cercles. On peut observer alors différents plans du réseau réciproque, ce qui permet d'observer l'indexation hexagonale des sur-structures diffuses (Fig. 5.2)

Suivie en température, l'intensité des sur-structures diffuses reste constante à basse température jusqu'à environ 100K, puis commence à décroître (Fig. 5.3) lorsque la température augmente. A cause d'une erreur de manipulation, les mesures se sont arrêtées à 250 K. Il semble que l'on puisse estimer une température de pseudo-transition aux alentours de 320 K. Le phénomène est donc particulièrement intense dans cet échantillon. La largeur de ces sur-structures diffuses reste quasi constante jusqu'à 200 K et on note un très léger élargissement à partir de cette température. Fait nouveau, l'indexation des structures diffuses change avec la température. Les composantes transverses restent voisines de  $(1/3, 1/3)_H$ . Mais la composante longitudinale  $q_C$  varie en température (Fig 5.4 et 6.4). Celle-ci diminue de 0.83 à 0.8 lorsque la température décroît.

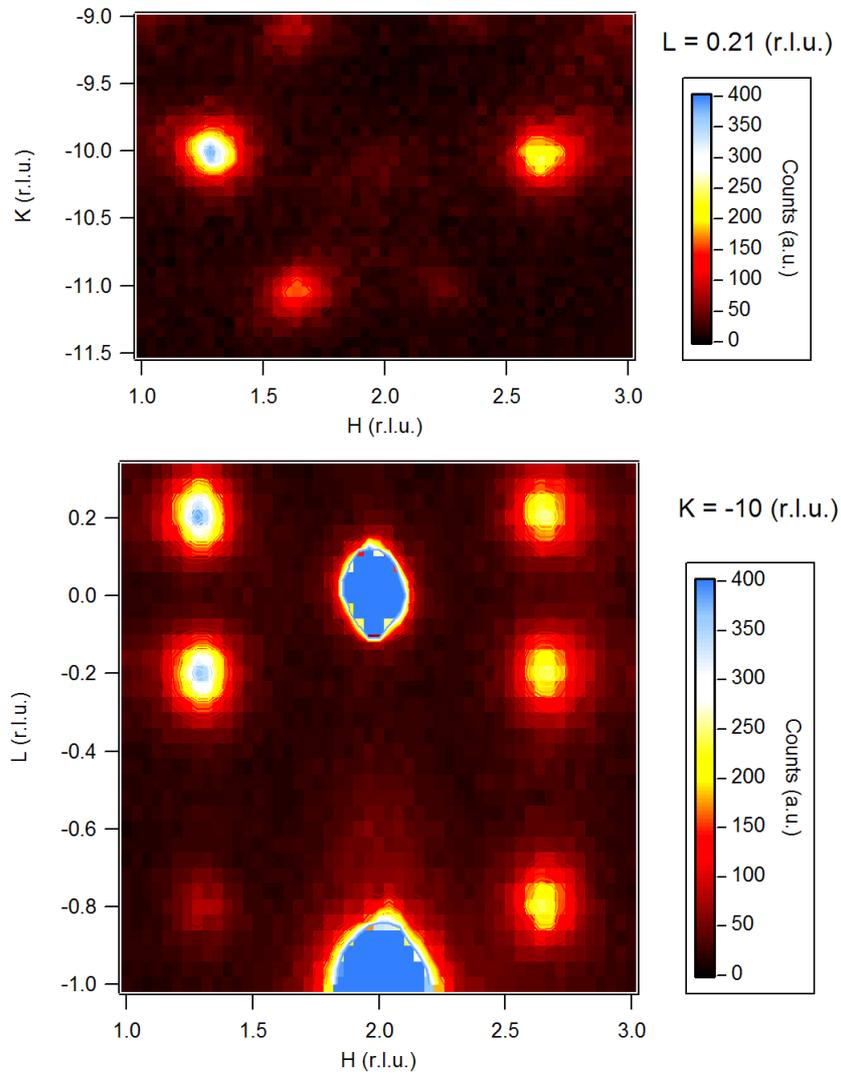


FIGURE 5.2 – Scans 2D des satellites diffus pour l'échantillon sous-soufré EchA. L'indexation pour le réseau réciproque est l'indexation orthorhombique. Ainsi,  $(\pm 1/3, \pm 1/3)_H$  devient  $(\pm 1/3, \pm 1)_O$  ou  $(\pm 2/3, 0)_O$ .

Ce résultat appuie très fort sur la nature incommensurable du phénomène. Mais de plus, la valeur de  $q_C$  étant d'une manière ou d'une autre reliée à une valeur de remplissage de bande (par l'intermédiaire d'un *nesting* à  $2k_F$  ou d'un ordre de charge à  $4k_F$ ), cela signifie que le remplissage de bande varie avec la température. Une autre interprétation pourrait être de prendre en compte un effet de gondolement de surface de Fermi masqué par l'élargissement thermique de la marche de Fermi qui se dévoilerait en abaissant la température.

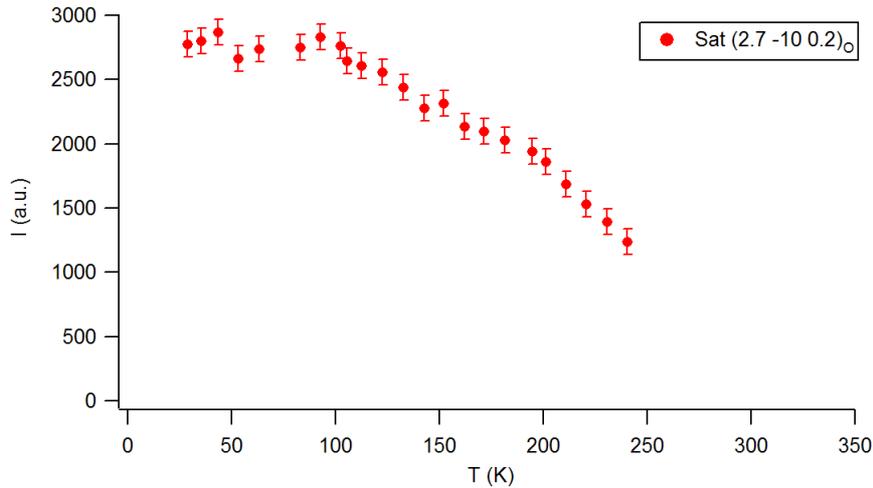


FIGURE 5.3 – Intensité du satellite  $(2.7, -10, 0.2)_O$  en fonction de la température.

### Etude de la transition hexagonal - orthorhombique

Dans cet échantillon, de même que dans les échantillons étudiés par S. Fagot, la transition hexagonal - orthorhombique est très peu marquée. Il s'agit d'une pseudo-transition douce aux alentours de 130 K. L'étude de cette transition peut se faire de deux manières. Soit en mesurant l'intensité d'une réflexion interdite dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  et autorisée dans le groupe  $Cmc2_1$  bien qu'il faille prendre garde que l'on mesure en fait la somme des contributions des 6 macles dont les intensités se superposent. Sur les 6 réflexions théoriques superposées, quatre s'allument et deux restent éteintes lors de la transition. On mesure en fait la contribution totale de ces 6 réflexions, et la mesure reste valide. Une autre méthode possible est de regarder l'élargissement d'une réflexion de Bragg. Puisque la transition est très peu marquée, on ne

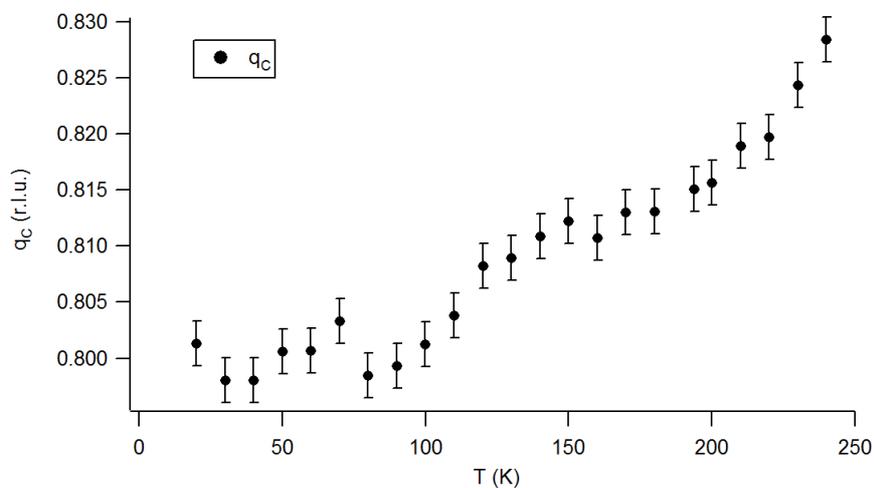


FIGURE 5.4 – Evolution de la composante longitudinale de la sur-structure diffuse en fonction de la température.

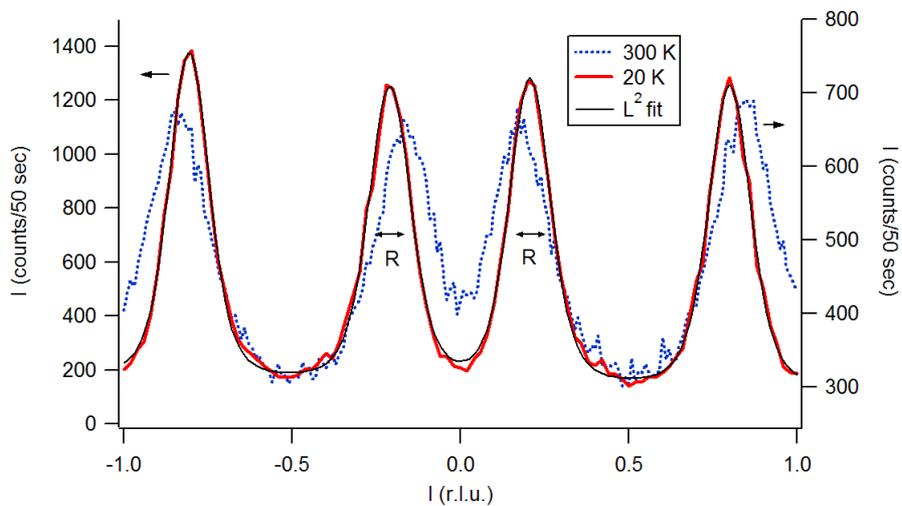


FIGURE 5.5 – Scans selon l’axe des chaînes comparés à 300 K et 20 K. Avant chaque scan, l’orientation du cristal a été refaite de façon à s’affranchir des effets de contraction thermique du cristal. “R” désigne la résolution expérimentale.

peut pas résoudre les différentes macles sur une réflexion. L'élargissement de la réflexion reflète le carré du paramètre d'ordre de la transition.

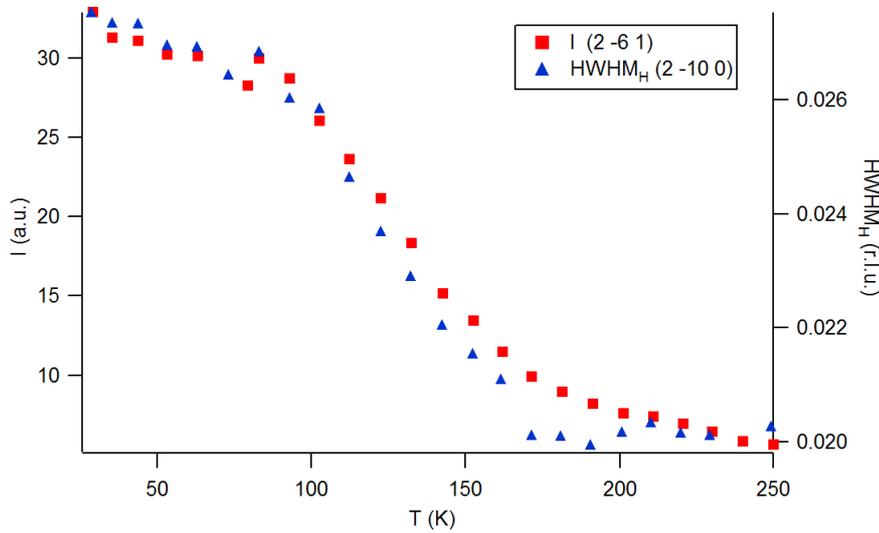


FIGURE 5.6 – Transition hexagonal - orthorhombique. L'intensité de l'échelle de gauche est comparable à celle de la fig. 5.14.

### Déficiences en soufre de l'échantillon

Pour estimer la déficience en soufre de l'échantillon, nous avons effectué une résolution de structure d'un fragment de l'échantillon sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL. La stoechiométrie résultante est  $\text{BaVS}_{2.9}$ , soit  $\delta = 0.1$ . Il y a donc 3.3% de probabilité qu'un site normalement occupé par un soufre soit vide. Sachant qu'un ion de vanadium est au centre d'un octaèdre de six soufres, il devrait y avoir une probabilité de 20% pour qu'un ion de vanadium soit voisin d'une lacune. Néanmoins, il est peu probable que deux lacunes soient adjacentes. On reste donc à 3.3% de probabilité qu'un atome de vanadium soit adjacent à une lacune de soufre.

## 5.2 La série $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VS}_3$

Comme on le voit, les échantillons substitués donnent des résultats pour le moins intéressants. L'objet de ma thèse est d'étudier le système  $\text{BaVS}_3$  sous

l'influence de la pression. L'ion  $\text{Sr}^{2+}$  étant plus petit que l'ion  $\text{Ba}^{2+}$  (Tab. 5.1), il apparaît le concept de “pression chimique”. Les paramètres de maille ont tendance à être réduits dans la solution solide  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VS}_3$  [57]. Les échantillons que j'ai étudié sont les suivants :  $\text{Ba}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{VS}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{VS}_3$ ,  $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{VS}_3$  et  $\text{Ba}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{VS}_3$ . Il est à noter qu'il s'agit de substitution isoélectronique, le strontium étant situé dans la même colonne que le baryum dans la classification périodique des éléments. Du point de vue ionique, on ne change pas la totalité des électrons de conduction présents dans le système.

Elément	Rayon atomique	Rayon ionique
Sr	215 pm	113 pm
Ba	222 pm	135 pm

TABLE 5.1 – Comparaison des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ .

## 5.2.1 Études antérieures

On peut trouver dans la littérature deux études antérieures à ma thèse concernant la série  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VS}_3$ . Au cours de sa thèse, Neven Barišić [60] a effectué des mesures de transport sous pression sur cette série d'échantillons. Les échantillons étudiés ont des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 15 %. Bien que les courbes de transports en fonction de la température ne soient pas présentées, les résultats indiquent que la transition métal - isolant est clairement identifiée pour ces échantillons, à pression ambiante comme à des pressions supérieures. L'effet du strontium est de réduire la température de la transition métal - isolant à pression ambiante. Le diagramme de phase sous pression des échantillons substitués au strontium est similaire à celui d'un échantillon pur (voir chapitre suivant), mais décalé vers les basses pressions, comme si l'effet du strontium était de faire apparaître une pression additionnelle dans l'échantillon. Ces résultats corroborent cette notion de “pression chimique” induite par la présence de strontium.

Une autre étude a été conduite pendant ma thèse [57] pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 18%. Cette étude montre une légère évolution des paramètres de maille avec la substitution du baryum par le strontium, impliquant une légère diminution du volume de la maille lorsque  $x$  croît. Cette décroissance montre un “saut” aux alentours de  $x \approx 10\%$ , puis le volume de la maille semble se stabiliser à une valeur constante. Le principal résultat de cette étude est de mettre en évidence l'apparition d'une phase ferromagnétique

à basse température ( $T_C \sim 12 \text{ K} - 22 \text{ K}$ ) lorsque  $x$  est supérieur à 7%. A pression ambiante, des mesures de transport ont aussi été effectuées, et montrent qu'un estompement de la transition métal - isolant a lieu pour des valeurs de  $x$  supérieures à 13%, et qu'il y a une nette réduction de la température de transition lorsque  $x$  croît. Il est donc certain qu'il y a un changement des propriétés magnétiques de l'échantillon à basse température selon le taux de strontium, sans pour autant que la transition métal - isolant à plus haute température soit grandement affectée. Les mesures que je présente dans ce chapitre corroborent ce résultat, démontrant qu'il est possible d'observer du ferromagnétisme dans la phase isolante "standard" du système pour des valeurs de  $x$  moyennement élevée.

Cependant, il y a quelques incompatibilités entre toutes ces mesures et aussi avec les mesures présentées dans ma thèse, ce qui laisse penser que la valeur considérée pour  $x$ , prise comme étant la concentration nominale en strontium, doit tenir compte d'une certaine barre d'erreur sur l'ensemble des échantillons étudiés. Aucune confirmation de la concentration en strontium n'a été effectuée par d'autres techniques d'analyses<sup>1</sup>.

### 5.2.2 La série $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VS}_3$ pour $x \leq 0.10$

Pour  $\text{Ba}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{VS}_3$  et  $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{VS}_3$ , la physique observée est très analogue à celle du composé pur. On observe très clairement une transition métal - isolant bien marquée avec l'apparition de la sur-structure  $(1,0,1/2)_O$  (Fig. 5.7 et 5.8). Les réflexions satellites observées sont à la résolution expérimentale. Ceci signifie d'une part que la modulation structurale reste à longue portée. D'autre part ceci signifie aussi qu'il n'y a aucun "dédoublment" des satellites et donc que le vecteur d'onde de la modulation reste inchangé. Dans le cas contraire, l'effet d'un changement du vecteur d'onde de la modulation aurait pour effet de dédoubler les satellites. En effet, avec une sur-structure de vecteur d'onde  $(1,0,1/2)_O$ , les réflexions satellites des réflexions de Bragg "supérieure" et "inférieure" sont superposées. Les réflexions satellites ressortent nettement du bruit de fond, les mesures sont donc très propres. En particulier, aucune réflexion satellite aux satellites n'a été détectée au voisinage des réflexions satellites (dans un espace réciproque tridimensionnel). Il est donc très probable qu'il n'y ait aucun signe d'une formation de réseau de soliton, dans l'hypothèse où le remplissage des bandes changerait légèrement. La température de la transition décroît légèrement avec l'augmentation du taux de substitution  $x$ . Les

---

1. Les éléments baryum et strontium étant des éléments lourds, les techniques de fluorescence pourraient donner de bons résultats.

mesures sur ces deux échantillons montrent donc que la transition métal - isolant reste identique à celle du composé pur pour  $x < 10\%$ .

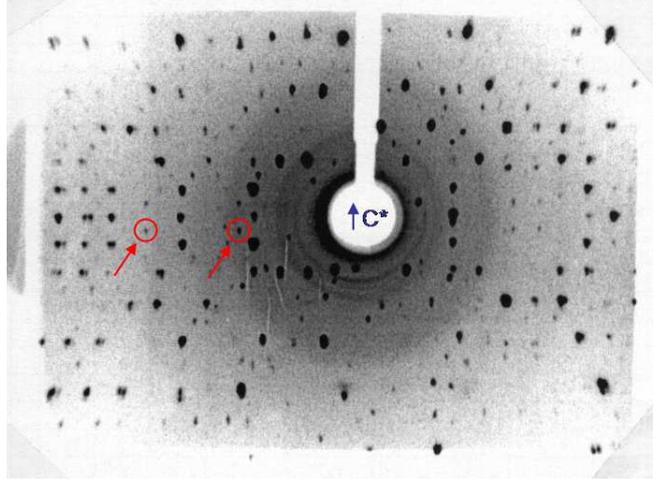


FIGURE 5.7 – Cliché RX pour  $\text{Ba}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{VS}_3$ ,  $T = 30 \text{ K}$

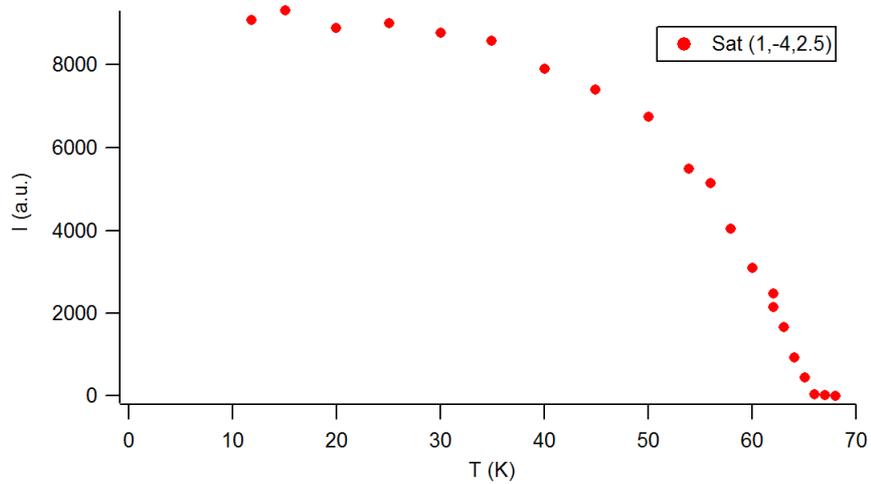


FIGURE 5.8 – Intensité du satellite  $(1,-4,2.5)_O$  en fonction de la température pour  $\text{Ba}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{VS}_3$ .

### 5.2.3 La série $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{VS}_3$ pour $0.15 \leq x \leq 0.19$

Par contre, pour les échantillons  $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{VS}_3$  et  $\text{Ba}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{VS}_3$ , on retrouve une physique similaire à celle qui a été observée dans les autres échantillons substitués [56] et les échantillons déficités en soufre : La phase caractérisée par la sur-structure  $(1,0,1/2)_\text{O}$  n'est pas visible, mais on voit clairement les sur-structures diffuses à  $(1/3,1/3,q_\text{C})_\text{H}$  avec  $q_\text{C} \approx 0.83$  à basse température.

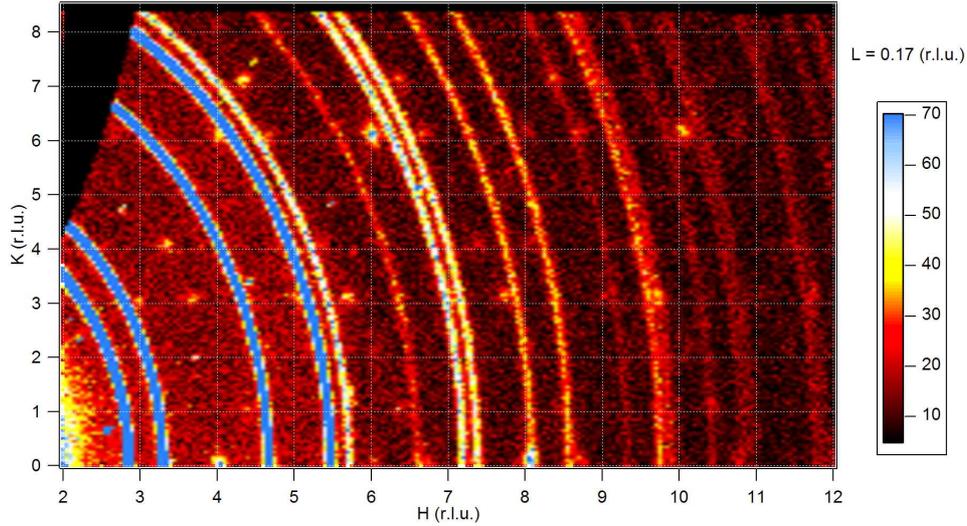


FIGURE 5.9 – Scan 2D du plan  $l = 0.17$  r.l.u. pour l'échantillon  $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{VS}_3$ . On voit clairement la présence des structures diffuses  $(1/3,1/3,q_\text{C})_\text{H}$  qui forment un motif hexagonal. La présence d'anneaux est due à l'environnement-échantillon.

#### Couplage entre la phase $(1/3,1/3,q_\text{C})_\text{H}$ et la transition hexagonal - orthorhombique

Etudié plus en détail, ces échantillons montrent une physique nouvelle et observée pour la première fois. En effet, c'est la première fois que l'on observe les sur-structures diffuses à  $(1/3,1/3,0.8)_\text{H}$  et simultanément une transition hexagonal - orthorhombique très clairement marquée à 250 K (Fig. 5.10 et 5.11). Comme dans les autres échantillons montrant cette phase, la sur-structure diffuse  $(1/3,1/3,0.8)_\text{H}$  apparaît sous la forme d'une pseudo-transition sans mise en ordre longue portée. Par contre, la transition hexagonal-orthorhombique reste, elle, figée à 250 K sous la forme d'une transition du second ordre. Il

apparaît que lorsque l'amplitude du paramètre d'ordre de la pseudo-transition  $(1/3,1/3,0.8)_H$  gagne en intensité vers 100 K, l'amplitude de la distorsion orthorhombique diminue. Il y a donc un couplage destructif entre ces deux transitions. Ce fait est observé à la fois sur l'intensité de la réflexion  $(1,3,1)_O$ , interdite dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  et autorisée dans le groupe d'espace  $Cmc2_1$ , et sur l'élargissement des réflexions de Bragg qui sont en fait la superposition des réflexions des 6 macles. Par contre, il ne semble pas y avoir d'anomalie dans la continuité de l'intensité des sur-structures diffuses au moment de la brisure de symétrie correspondant à la distorsion orthorhombique à 250 K.

On observe un léger élargissement des structures diffuses dans l'espace réciproque lorsque la température croît, à partir de la température pour laquelle le paramètre d'ordre n'est plus saturé. Mais cet élargissement est difficilement mesurable car l'intensité des structures diffuses devient faible, et l'élargissement est très peu prononcé (Fig. 5.12). On ne détecte véritablement la température de pseudo-transition que par l'augmentation significative de l'intensité des réflexions satellites diffuses et par le couplage destructif avec la distorsion hexagonal-orthorhombique. De même que dans les échantillons non-stoechiométriques en soufre, on observe, quoique cela soit plus difficile à cause de la faible intensité des structures diffuses à température ambiante, une légère variation de  $q_C$  qui passe de environ 0.85 à température ambiante à 0.83 à basse température (Fig. 5.13).

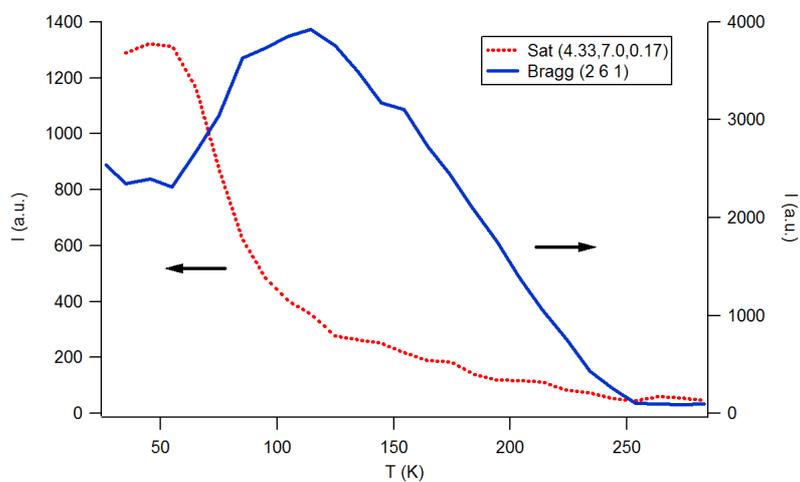


FIGURE 5.10 – Intensités de la sur-structure diffuse et d’une réflexion de Bragg représentant le carré du paramètre d’ordre de la transition hexagonal-orthorhombique en fonction de la température pour l’échantillon  $x=15\%$ .

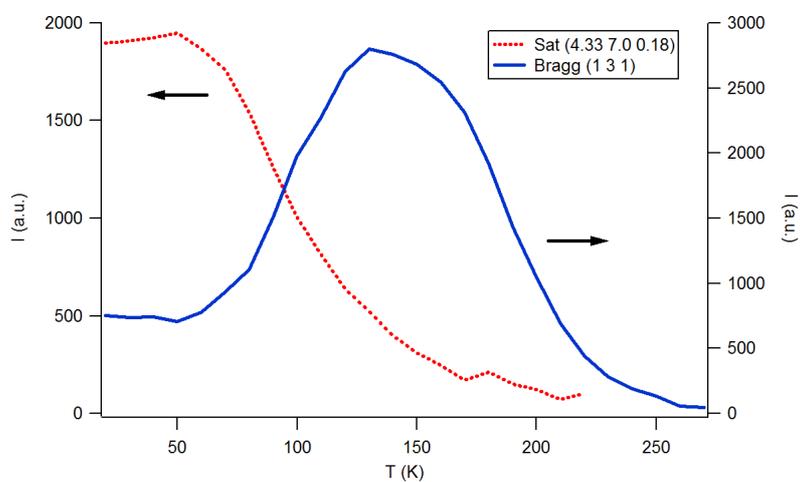


FIGURE 5.11 – Intensités de la sur-structure diffuse et d’une réflexion de Bragg représentant le carré du paramètre d’ordre de la transition hexagonal-orthorhombique en fonction de la température pour l’échantillon  $x=19\%$ . Les intensités sont comparables à celles de la fig. 5.10.

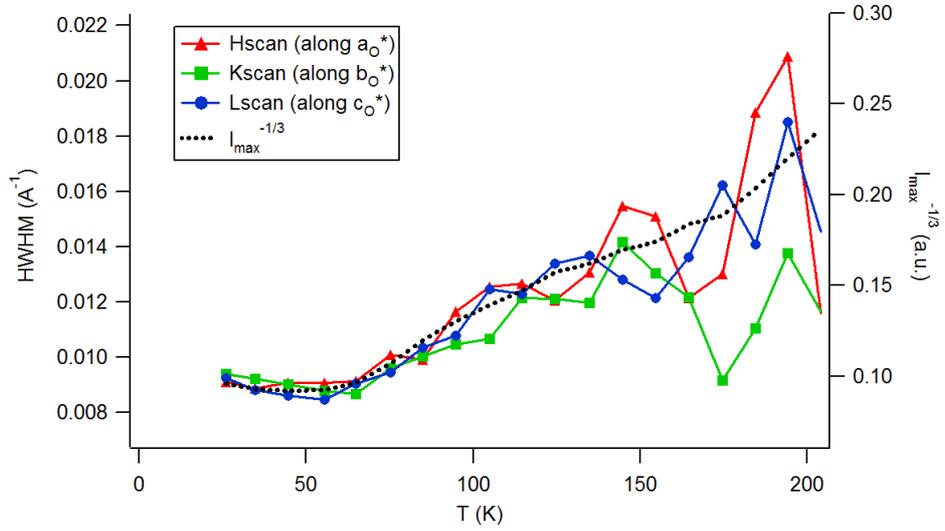


FIGURE 5.12 – Evolution en température des largeurs à mi-hauteur des structures diffusées déconvoluées par la résolution expérimentale pour l'échantillon  $x=15\%$  avec la convention  $e^{2i\pi\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_i} = 1$  pour le réseau réciproque.

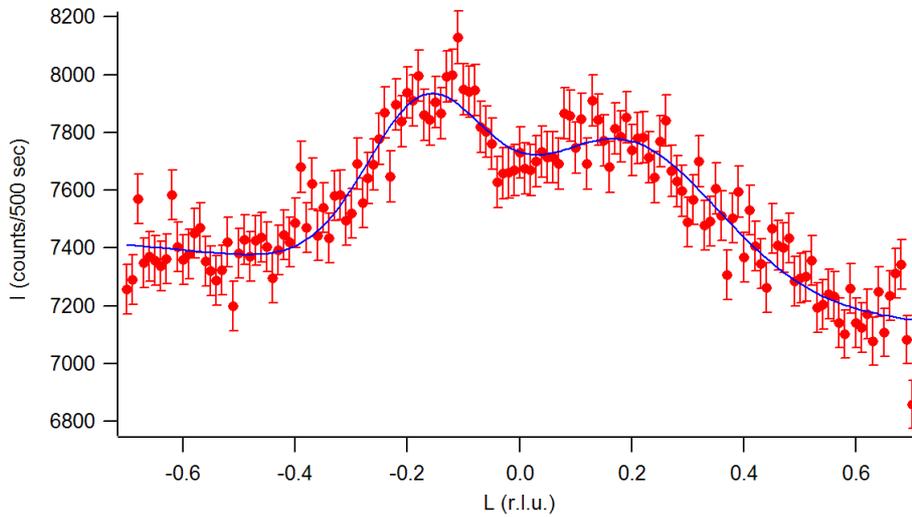


FIGURE 5.13 – Présence des sur-structures diffusées à 300 K pour l'échantillon  $x=15\%$ .

## Evolution des paramètres de maille

A partir des mesures présentées en [57], on peut obtenir la variation relative de volume de la maille entre un échantillon substitué au strontium et un échantillon pur. Par exemple, pour l'échantillon  $x = 15\%$  :

$$\frac{V_{15\%}}{V_{\text{pur}}} = 0.990 \pm 0.001$$

Il est aussi possible d'étudier l'évolution de l'anisotropie structurale :

$$\frac{c_{15\%}}{a_{15\%}} = 0.8407 \pm 0.0005 \quad ; \quad \frac{c_{\text{pur}}}{a_{\text{pur}}} = 0.8362 \pm 0.0005$$

Le but de ces calculs est de questionner la notion de pression chimique. On voit que la substitution du baryum par le strontium à hauteur de 15% a pour effet de diminuer légèrement l'anisotropie structurale. Le volume de la maille quant à lui est réduit de 1%. Ce résultat est à comparer aux mesures effectuées sous pression avec un échantillon pur.

## Comparaison des échantillons $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{VS}_3$ et $\text{Ba}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{VS}_3$

Si on compare la physique de ces deux échantillons (Fig. 5.10 et 5.11), on observe que l'intensité du phénomène augmente avec la quantité de strontium  $x$  dans la solution solide. Dans l'échantillon  $x = 19\%$ , les structures diffuses sont plus intenses à basse température, la pseudo-transition a lieu à une température plus élevée, et le couplage destructif avec la distorsion hexagonal - orthorhombique est lui aussi plus important.

On observe aussi que les longueurs de corrélation de ces structures diffuses diminuent avec le taux de strontium (Cf. chapitre 5.3). On constate même sur ces deux échantillons que le rapport de la largeur à mi-hauteur des structures diffuses sur le taux de strontium est quasi constant. A l'évidence, ce sont les ions de strontium qui gênent la mise en ordre totale de l'instabilité  $(1/3, 1/3, 0.8)_{\text{H}}$  par un mécanisme d'accrochage de la modulation de densité électronique sur les défauts engendrés par les ions  $\text{Sr}^{2+}$ .

$$\frac{\text{HWHM}_{\text{sat}}(x)}{x} \approx \text{cste}$$

## Composantes transverses de la modulation

Il y a quelque chose d'étonnant à observer des composantes transverses pour les structures diffuses de  $(1/3, 1/3)_{\text{H}}$  dans des systèmes où la symétrie est orthorhombique. Cette indexation observée s'interprète aisément en considérant

un couplage interchaîne du type  $J \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$  où  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  représentent les phases des ondes de modulation structurale sur deux chaînes adjacentes. Une telle expression pour ce le couplage peut s'obtenir en considérant l'interaction coulombienne entre deux modulations de densité de charges sur deux chaînes adjacentes. Un calcul de minimisation de l'énergie de couplage interchaîne montre que l'on obtient un phasage  $(1/3, 1/3)_H$  pour une maille hexagonale et un phasage  $(1, 0)_O$  pour une maille suffisamment orthorhombique. On montre de même que le phasage transverse reste proche de  $(1/3, 1/3)_H$  si la maille reste suffisamment proche de la structure hexagonale. En effet, pour les échantillons déficients en soufre, la transition hexagonal - orthorhombique est considérablement amoindrie avec une température de pseudo-transition aux alentours de 150 K. De même, la comparaison des paramètres d'ordre de la transition hexagonal - orthorhombique pour les échantillons  $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ , montre que l'amplitude de la distorsion hexagonal - orthorhombique diminue d'un facteur 2.5 dans les échantillons substitués par rapport à un échantillon pur, bien que la température de transition reste figée à 250 K (Fig. 5.14). Ceci explique le fait que l'on puisse voir ce phasage transverse malgré la symétrie orthorhombique.

Concernant la phase  $(1, 0, 1/2)_O$  vue dans les échantillons  $Ba_{0.94}Sr_{0.06}VS_3$  et  $Ba_{0.90}Sr_{0.10}VS_3$ , on remarque qu'il n'est pas possible de réaliser un phasage transverse  $(1/3, 1/3)_H$  avec une modulation commensurable. En effet, puisque la modulation est commensurable, le système n'est pas dégénéré par rapport à la valeur de la phase de la modulation sur une chaîne. La chaîne subissant une tétramérisation, les seules valeurs possibles pour la phase de la modulation sur cette chaîne sont  $0$ ,  $\pi/2$ ,  $\pi$  et  $3\pi/2$ .

### Nombre de défauts vus par les vanadiums

Chaque ion vanadium a dans son entourage six ions baryum au plus proche de lui. Il y en a trois dans le plan hexagonal compact  $BaS_3$  au dessus de lui et trois dans le plan du dessous. La répercution d'une substitution d'un ion  $Ba^{2+}$  par un ion  $Sr^{2+}$  sur l'électron de l'ion  $V^{4+}$  pourrait se faire de deux manières : Soit les orbitales électroniques de l'ion  $V^{4+}$  ont une densité électronique non nulle quoique très faible sur le site de l'ion  $Ba^{2+}$ . Soit la taille inférieure de l'ion  $Sr^{2+}$  par rapport à l'ion  $Ba^{2+}$  aurait pour effet, à la suite d'un encombrement stérique plus faible, de déformer les octaèdres de soufre au centre desquels sont situés les ions  $V^{4+}$ . Du point de vue des chaînes, l'ion  $V^{4+}$  voit donc  $6x$  défauts dues à la substitution. Ainsi, lorsque l'on observe les sur-structures diffuses pour la série  $Ba_{1-x}Sr_xVS_3$ , le nombre de défauts vus par les chaînes

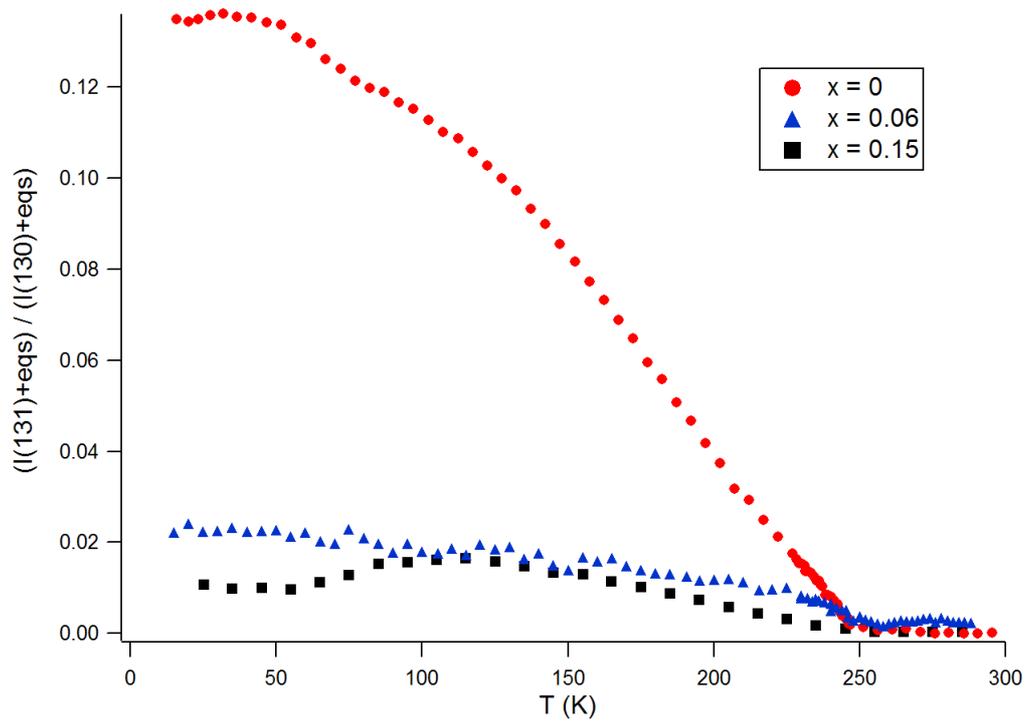


FIGURE 5.14 – Comparaison des carrés des paramètres d'ordre de la transition hexagonal-orthorhombique pour différentes valeurs de  $x$ .

de vanadium est proche de 100%. Un des aspects intéressants de cette série est que la substitution a lieu en dehors des chaînes, et que son effet se répercute dans la physique des électrons sur les chaînes.

### 5.3 Longueurs de corrélation des structures diffuses

Lorsque l'on observe de la diffusion diffuse, cela signifie que l'ordre est à courte portée. En ce qui concerne les modulations structurales apparentées à la transition de Peierls, on observe généralement de la diffusion diffuse à l'emplacement d'un pic satellite lors du régime de fluctuation prétransitionnel. La théorie d'Orstein-Zernike décrit alors les corrélations spatiales de l'ordre en train de s'établir. Les sur-structures que nous observons n'ont pas ce comportement, il s'agit d'une pseudo-transition avec peu de variation de la largeur des sur-structures en température (Fig. 5.12), et de plus, les diffusions diffuses restent *isotropes* lorsque la température varie. A basse température l'ordre total ne s'établit jamais et les sur-structures restent diffuses. Les échantillons étant tous impurs, à l'évidence nous sommes face à un effet d'accrochage de la modulation observée sur des impuretés. En s'appropriant la physique des ondes de densité de charge en présence d'impuretés (*pinned charge density waves*), nous pouvons modéliser la diffusion diffuse, avec un modèle, dont l'utilisation est peut-être criticable, mais qui nous permet d'estimer la "taille" des domaines à l'origine de cette diffusion diffuse.

On modélise [58] donc la modulation périodique par

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}_0 \cos(\mathbf{q}_C \cdot \mathbf{r} + \varphi(\mathbf{r}))$$

Le détail de  $\varphi(\mathbf{r})$  est défini par la façon selon laquelle la modulation structurale s'accroche au défaut. On ne prend pas en compte les variations spatiales de  $\mathbf{u}_0$  car on considère qu'elle sont trop coûteuses en énergie. L'intensité diffractée est alors reliée à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $\langle \exp(i(\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(0))) \rangle$ . On considère que l'accrochage est collectif aux différentes chaînes, il n'a pas lieu uniquement sur une unique chaîne indépendamment des autres chaînes. On a alors, de manière isotrope :

$$\langle \exp(i(\varphi(\mathbf{r}) - \varphi(0))) \rangle = e^{-r/l}$$

La transformée de Fourier tridimensionnelle d'une telle fonction de corrélation donne comme profil pour la diffusion diffuse une lorentzienne au carré (avec la

convention  $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_i}$  pour le réseau réciproque, voir annexe B) :

$$L^2(q) = \frac{1}{(1 + (ql)^2)^2}$$

C'est donc cette forme, convoluée par la résolution expérimentale, qui a été choisie pour ajuster les scans sur les sur-structures diffuses (Fig. 5.15 et 6.4). On en obtient le paramètre  $l$  qui nous donne la longueur de corrélation des domaines. On constate en effet que les domaines sont quasi-isotropes pour l'échantillon déficient en soufre (Tab 5.2), et isotrope pour les échantillons substitués au strontium.

Echantillon	BaVS <sub>2.9</sub>	Ba <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> VS <sub>3</sub>	Ba <sub>0.81</sub> Sr <sub>0.19</sub> VS <sub>3</sub>
$l$ selon $a_O$	14.0	23.4	18.9
$l$ selon $b_O$	15.3	22.2	18.1
$l$ selon $c_O$	18.9	23.8	18.7

TABLE 5.2 – Longueurs de corrélation de phase de la modulation en Å.

D'après les estimations faites pour le nombre de défauts vus par les atomes vanadium sur les chaînes, on constate qu'il y a environ 0.44 défauts par domaine dans le cas de l'échantillon déficient en soufre, 14.8 défauts par domaines pour l'échantillon substitué au strontium à hauteur de 15% et 13.2 défauts par domaines pour les échantillons substitués au strontium à hauteur de 19%. Si, au lieu de calculer le nombre de défauts du point de vue des chaînes, on effectue le calcul en volume, alors on trouve de l'ordre de 5.1 défaut par domaines pour l'échantillon déficient en soufre, et 71 et 46.5 défauts par domaines pour les échantillons  $x = 15\%$  et  $x = 19\%$  respectivement. Bien entendu, le nombre exact de défauts par domaines dépend du modèle choisi pour ajuster les diffusions diffuses. Si on considère que la taille des domaines n'est pas intrinsèque à la physique de ces structures diffuses, alors la taille des domaines est définie par la façon avec laquelle la phase de la modulation s'accroche aux impuretés. Nous sommes donc dans le cas d'un accrochage *fort* aux impuretés dans l'échantillon déficient en soufre, et d'un accrochage *moyennement faible* pour les échantillons substitués au strontium. Pour ces deux types d'accrochages, on observe des structures diffuses quasi-isotrope et isotrope, ce qui signifie de manière forte que l'instabilité  $(1/3, 1/3, 0.8)_H$  a une nature tridimensionnelle. La force de l'accrochage ne modifie pas l'anisotropie des longueurs de corrélation mais semble uniquement jouer sur l'intensité du phénomène et sur

la température de pseudo-transition. On constate aisément qu'il est naturel d'observer un accrochage fort dans le cas de l'échantillon sous-souffré. En effet, une lacune de soufre représente un énorme défaut adjacent aux chaînes de vanadium. Du point de vue de la gêne stérique la lacune va créer une grosse déformation de la maille dans son voisinage. Du point de vue électrostatique, il y a un ion  $S^{2-}$  manquant, ce qui crée un gros potentiel électrostatique local. Les vanadiums sont situés au centre d'octaèdre de soufre, et c'est la symétrie de ces octaèdres qui définit les orbitales  $d_{z^2}$  et  $e(t_{2g})$ . En présence d'une lacune, deux octaèdres sont déstabilisés, et donc pour ces deux octaèdres les orbitales  $d_{z^2}$  et  $e(t_{2g})$  le sont aussi. Du fait de l'hybridation des orbitales  $e(t_{2g})$  avec les soufres, on peut considérer que les soufres font partie des chaînes de vanadium.

Les substitutions du baryum par le strontium sont quant à elles beaucoup plus "discrètes", le rayon ionique du strontium n'est que de  $\sim 20$  pm plus faible que le rayon ionique du baryum. L'effet de cette substitution est donc beaucoup plus léger. Il est impossible que l'ion strontium crée un potentiel qui accrocherait la modulation de densité électronique de manière forte. En effet, cet ion est situé au centre de trois chaînes de  $VS_6$ . Considérant le phasage transverse  $(1/3, 1/3)_H$ , on a  $\cos(\varphi) + \cos(\varphi + 2\pi/3) + \cos(\varphi + 4\pi/3) = 0$ . L'effet d'impureté accrochant localement la phase de la sur-structure est donc plus subtil. Il s'agit probablement d'un effet de gêne stérique qui déforme les octaèdres de soufre au voisinage du site où a eu lieu la substitution, à moins que les électrons des chaînes de vanadium ressentent la présence des substitutions grâce à une probabilité de présence non-nulle des états électroniques du vanadium.

Dans les échantillons substitués au strontium, on remarque que l'évolution des largeurs des sur-structures diffuses en température se superpose bien avec la courbe  $I(T)^{-\frac{1}{3}}$ , où  $I(T)$  représente l'intensité au maximum du satellite. En effet, reprenant les idées du calculs des tailles des domaines dans la théorie Fukuyama-Lee-Rice (voir chapitre 2.1.7), on devrait observer dans le cas de l'accrochage faible une évolution de la largeur des domaines en  $\rho_0^{-\frac{2}{3}}$ , c'est à dire  $HWHM \propto I(T)^{\frac{1}{3}}$ . Autrement dit, l'intensité de la modulation jouant comme la force du potentiel accrocheur, lorsque l'intensité décroît la taille des domaines devrait augmenter, allant vers une physique d'accrochage plus faible. Or c'est le contraire qui est observé, la taille des domaines diminue. Par contre, si on considère que la rigidité de la modulation ne s'exprime pas uniquement en fonction d'un terme de phase, mais en fonction du paramètre d'ordre par un terme du type :

$$H_{\text{rig}} = \int_x c \left( \frac{\partial \Delta}{\partial x} \right)^2 dx$$

alors, tout calcul fait, on obtient :

$$L_0^{-1} \propto \Delta^{-\frac{2}{3}} \propto I^{-\frac{1}{3}}$$

considérant que l'intensité au maximum du satellite reflète le carré du paramètre d'ordre. Ce type d'interprétation cherche à exprimer le fait que l'évolution de la largeur des domaines avec la température n'est pas très importante, contrairement à ce qui est prédit par les théories sur les transitions de phase. Avec ce type d'interprétation, on explique l'évolution en température de la largeur des domaines grâce à une conséquence de l'accrochage, ce qui est d'ailleurs crédible puisque la taille des domaines n'est pas intrinsèque à la phase  $(1/3, 1/3, q_C)_H$  car celle-ci dépend de la densité de défauts.

La question d'un calcul du nombre de défauts par domaine vus par les ions  $V^{4+}$ , c'est à dire en tenant compte des chaînes de vanadium, ou d'un calcul en nombre de défauts en volume reflète une question portant sur l'instabilité même, voir sur le composé même, à savoir combien le système est-il un système unidimensionnel. En effet, le composé possède à la fois des propriétés unidimensionnelles marquées [38] dont l'origine est la bande  $d_{z^2}$  à l'unidimensionnalité très marquée et des propriétés tridimensionnelles par l'intermédiaire des électrons  $e(t_{2g})$  qui forment deux bandes électroniques très localisées et isotropes, et dont les orbitales sont hybridées avec les orbitales  $3p$  des soufres. Les sur-structures diffuses observées expriment par elles-mêmes ce comportement paradoxal. Leur indexation  $(1/3, 1/3, q_C)_H$  met en évidence des aspects unidimensionnels puisque l'on voit nettement deux composantes de couplage interchaîne et une composante longitudinale incommensurable selon l'axe des chaînes. Plus en détail, si on considère l'indexation idéale  $(1/3, 1/3, 0.8)_H$ , on remarque qu'il y a bien une structure unidimensionnelle dans cette modulation puisque le rapport des composantes de la modulation sur les paramètres de maille montre que  $\frac{0.33}{6.71} \neq \frac{0.2}{5.61}$ , excluant toute interprétation en termes d'ordre tridimensionnel. Il ne peut donc pas s'agir d'une phase purement tridimensionnelle. Par contre, la diffusion diffuse est isotrope et elle le reste lorsque l'on dépasse la température de pseudo-transition écartant toute possibilité de corrélation plus forte selon les chaînes que transversalement aux chaînes. Toute instabilité purement unidimensionnelle montrerait des "lignes diffuses" lorsque les corrélations sont plus fortes le long des chaînes que transversalement aux chaînes. Cette physique n'est pas observée pour ces sur-structures diffuses. On observe donc une instabilité possédant curieusement des caractéristiques à la fois unidimensionnelles et tridimensionnelles.

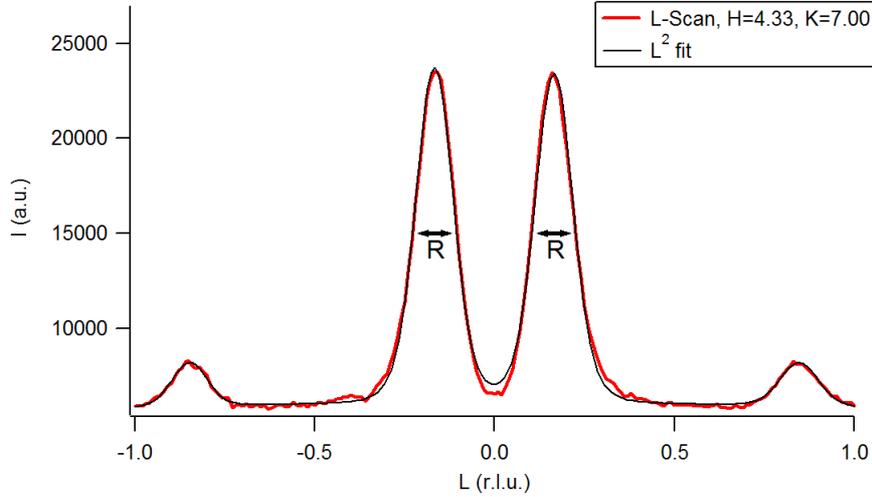


FIGURE 5.15 – L-scan des structures diffuses autour de la position  $(4.33, 7, l)$  pour l'échantillon  $\text{Ba}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{VS}_3$ . L'ajustement est effectué par un lorentzienne au carré convoluée par la résolution expérimentale.

## 5.4 Discussion

Les échantillons substitués au strontium présentent la phase  $(1,0,1/2)_O$  lorsque  $0 < x < 10\%$ . La température de transition décroît avec l'augmentation du taux de strontium. Ceci peut-être interprété comme un effet de pression chimique. De la même manière que la pression fait décroître la température de transition, l'augmentation du taux de substitution déstabilise la phase isolante. On pourrait aussi imaginer que les sites substitués jouent comme des impuretés qui influeraient sur la formation de la phase  $(1,0,1/2)_O$  qui est apparentée à une onde de densité de charge. Cependant, on n'observe pas exactement l'effet de défauts sur une onde de densités de charge, car la transition reste très marquée, contrairement à ce qui à été observé en [47]. De plus, les sites substitués sont situés en dehors des chaînes. Il semble donc plus judicieux de considérer que cette diminution de la température de transition est due à la réduction des paramètres de maille sous l'effet des substitutions. Si l'on compare le volume de la maille entre l'échantillon substitués à 10% et l'échantillon pur [57], on constate que le volume de la maille diminue de 0.3% lorsque  $x$  évolue de 0 à 10%. Pour les échantillons substitué jusqu'à 10%, la phase isolante a donc de grandes similarités avec la phase isolante de l'échantillon pur. Néanmoins, la question se pose de savoir si le remplissage de la bande  $d_{z^2}$  reste figé à

0.5 lorsque que le taux de substitution augmente. Aucun signe de la présence d'un réseau de soliton, qui serait obligatoirement présent si le remplissage de la bande  $d_{z^2}$  déviait de la commensurabilité, n'a été observé. Sur le plan magnétique, il apparaît une phase ferromagnétique à basse température pour les échantillons  $x > 7\%$ , bien que la modulation structurale reste à  $(1,0,1/2)_O$ . Ceci pourrait remettre en cause l'idée de la formation de dimers au moment de la transition métal - isolant, ou plus généralement l'idée que la phase isolante entre 70 K et 30 K dans l'échantillon pur "ressemblerait" par certains aspects à la phase magnétique à basse température.

Concernant la phase  $(1/3,1/3,0.8)_H$  observée dans les échantillons déficitaires en soufre et dans les échantillons substitués au strontium avec  $15\% < x < 19\%$ , il est peu probable que cette phase soit liée à la bande  $d_{z^2}$ . En effet, cette bande est unidimensionnelle [38, 26]. Une transition de Peierls ou la nucléation d'oscillations de Freidel donnerait des lignes diffuses sur les clichés effectués sur le montage Laue. De plus, lorsqu'il s'agit d'une transition de Peierls, la mise en ordre tridimensionnelle n'a lieu que lorsque les couplages interchaines définissent le phasage entre les chaînes adjacentes. Un phasage interchaîne de  $(1/3,1/3)_H$  donnerait une température de transition 3D inférieure à celle obtenue pour un phasage  $(1,0)_O$ . Il faut aussi considérer que la présence de défauts pour une instabilité de Peierls a pour effet de réduire la température de transition. Or c'est le contraire qui est observé. L'hypothèse selon laquelle les structures diffuses seraient reliées uniquement aux électrons  $d_{z^2}$  est donc à exclure.

Une hypothèse plus vraisemblable serait de considérer que l'on observe un ordre de charge à  $4k_F$  des électrons  $e(t_{2g})$ . La valeur  $q_C = 4k_F \approx 0.8$  serait donc liée à la densité d'électrons  $e(t_{2g})$  par maille, c'est à dire la somme des densités d'électrons  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ . Or une maille contient deux ions  $V^{4+}$ , ce qui signifie qu'alors  $n(e(t_{2g})) \approx 0.4$  par vanadium, et le remplissage des bandes dévie donc légèrement du rapport canonique  $n(d_{z^2}) = n(e(t_{2g})) = 0.5$  valable pour  $BaVS_3$  pur. On peut aussi considérer que  $q_C = 4k_F \approx 1.2$ , modulo un vecteur du réseau réciproque. Alors  $n(e(t_{2g})) \approx 0.6$  et on reste aussi proche du remplissage observé dans le composé pur. Notons que dans la symétrie hexagonale il y a deux orbitales  $e(t_{2g})$  dégénérées. Par  $n(e(t_{2g}))$  on entend le peuplement total des deux orbitales  $E_{g1}$  et  $E_{g2}$ . On se décalerait donc du remplissage de bande qui caractérise le composé pur à chaque fois que l'on voit ces sur-structures diffuses.

Les orbitales  $e(t_{2g})$  ont une légère hybridation avec les orbitales  $3p$  des sulfures adjacents [26]. Les calculs de structure de bande [28, 31] montrent que les orbitales  $3p$  du soufre ont une contribution non nulle au niveau de Fermi. De

plus, une expérience de photoémission [35] montre un transfert de charge non nul entre les ions  $V^{4+}$  et les ions  $S^{2-}$  dans le composé pur. C'est par cela que l'on explique la faible anisotropie de conductivité dans le composé pur. Ceci pourrait aussi expliquer les corrélations isotropes ou quasi-isotropes observées sur toutes les sur-structures diffuses  $(1/3, 1/3, 0.8)_H$ . Ceci signifie que les soufres devraient certainement avoir leur importance dans l'interprétation de cette phase. En d'autres termes, si les orbitales  $d_{z^2}$  ont un caractère unidimensionnel, les orbitales  $e(t_{2g})$  ont elles un caractère tridimensionnel du fait de l'hybridation avec les orbitales  $3p$  des soufres, et ce caractère tridimensionnel se refléterait dans l'isotropie des structures diffuses observées.

On forme ainsi un ordre de charge incommensurable des électrons  $e(t_{2g})$  dans un système où sont présentes de nombreuses impuretés. Dans ce système où les effets coulombiens ne peuvent être négligés, les électrons  $d_{z^2}$  verraient un nombre important de sites d'énergie et de symétrie différente, du fait du désordre structural et de la modulation incommensurable, là où dans le système pur il n'y a que des sites équivalents. Ces électrons  $d_{z^2}$  ont une contribution importante aux phénomènes de transport. A chaque fois que l'on observe ces sur-structures diffuses, le comportement en transport est semi-conducteur avec une résistivité qui augmente de 2 à 5 ordres de grandeur selon l'échantillon considéré entre 300 K et 10 K. L'effet du désordre sur la bande  $d_{z^2}$  pourrait expliquer ce comportement. Une interprétation simple basée sur l'ouverture d'un *gap* de type Peierls dans la bande  $d_{z^2}$  ne convient pas car la valeur de  $q_C \approx 0.8$  n'est pas compatible avec la valeur de  $k_{F d_{z^2}}$  selon l'axe des chaînes, du fait qu'il y a toujours 1 électron à partager entre les trois bandes  $d_{z^2}$  et  $e(t_{2g})$ .

Un mot s'impose sur la transition hexagonal - orthorhombique. Cette transition, interprétée comme une distorsion de Jahn-Teller, correspond à une levée de dégénérescence des orbitales  $e(t_{2g})$  et à un "zig-zag" des chaînes de vanadium. Néanmoins les sites des vanadiums restent équivalents par symétrie dans les groupes d'espace  $P6_3/mmc$  et  $Cmc2_1$ . Il est curieux d'observer que cette transition se produit toujours à 250 K dans les composés substitués au strontium, comme c'est le cas dans les composés purs, bien que les populations des orbitales  $e(t_{2g})$  aient changé au total et que le "statut" des électrons  $e(t_{2g})$  ait lui aussi changé puisqu'ils sont en ordre de charge dans les composés substitués alors qu'ils sont délocalisés mais fortement corrélés dans le composé pur. De plus, de site à site, l'ordre de charge incommensurable modifie la population locale en électrons  $e(t_{2g})$  qui devient variable selon le site considéré. Bien que les structures diffuses soient déjà présentes à température ambiante, la transition hexagonal-orthorhombique reste figée à 250 K. Néanmoins, il y a peut

être dans la brisure de symétrie due à l'incommensurabilité des structures diffuses une explication au fait qu'il y ait un couplage destructif entre les deux paramètres d'ordre de la sur-structure diffuse et la distorsion hexagonal - orthorhombique lorsque l'on descend à plus basse température. La question se pose de savoir combien dans BaVS<sub>3</sub> la transition hexagonal-orthorhombique dépend de la population locale et totale en électrons  $e(t_{2g})$ . Un article [59] propose un mécanisme de compétition entre les ordres de charges et l'effet Jahn-Teller, mais il semble que ce soit la physique opposée à cet article que nous observons. Cet article considère que la distorsion de Jahn-Teller se produit pour des électrons fortement localisés dans un état de Mott lorsque la distorsion Jahn-Teller est observée. Lorsque les électrons gagneraient en délocalisation, l'ordre de charge et la destruction de la distorsion Jahn-Teller deviendraient énergétiquement favorable. Contrairement à ce qui est statué dans cet article, on observe dans BaVS<sub>3</sub> une transition de Jahn-Teller qui est en compétition avec la localisation en ordre de charge des électrons  $e(t_{2g})$  qui sont à la base fortement corrélés mais délocalisés. De plus, la population des orbitales électroniques responsable de la distorsion Jahn-Teller dans BaVS<sub>3</sub> est de  $n(e(t_{2g})) \approx 0.5$  alors que cet article [59] considère des systèmes à un électron par site.

Jusqu'à présent, l'interprétation pour ce phénomène de sur-structure diffuse s'appuyait sur un changement du nombre total d'électrons dû aux lacunes de soufre [56], chaque lacune apportant deux électrons par site en plus au système. Considérant les échantillons substitués au strontium, cette interprétation n'est pas valide. En effet il s'agit d'une substitution isoélectronique. Si on considère l'éventualité d'une déficience en soufre pour les échantillons substitués au strontium, alors ils doivent l'être nettement moins que pour les échantillons sous-soufrés étudiés dans cette partie car la transition hexagonal - orthorhombique ne devient pas une pseudo-transition et reste nettement marquée à 250 K. Par contre la valeur de  $q_C$  reste sensiblement la même sur tout les échantillons présentant cette phase. Ceci signifie que l'hypothèse selon laquelle la valeur de  $q_C$ , serait directement liée à un nombre total d'électrons changeant est à exclure. Il y a une certaine stabilité dans cette sur-structure  $(1/3, 1/3, 0.8)_H$  observée dans 9 échantillons de composition différente et qui est donc reliée à la physique même du système électronique. Il y a un donc un basculement du partage des populations électroniques entre les états  $d_{z^2}$  et les états  $e(t_{2g})$  lors de l'apparition de la phase  $(1/3, 1/3, 0.8)_H$ . Le partage des populations électroniques entre ces trois états électroniques est déjà un point crucial de la physique de l'échantillon pur [38, 39]. En s'appuyant sur les résultats donnés par les échantillons substitués au strontium, on voit qu'à priori seuls deux

paramètres pourraient expliquer ce basculement entre ces deux phases : la pression chimique, qui aurait pour effet de modifier le partage des populations électroniques entre les électrons  $d_{z^2}$  et  $e(t_{2g})$  en influant sur la délocalisation des états électroniques et la force de l'interaction coulombienne, ou un effet de désordre qui pourrait déstabiliser les orbitales  $e(t_{2g})$  et donnerait naissance à ces sur-structures diffuses. Concernant les deux hypothèses, toujours en considérant le jeu d'échantillons substitués au strontium, il faut bien noter qu'il y a un seuil, pour  $x \leq 10\%$ , on observe toujours la physique de l'échantillon pur. Ce seuil est relativement élevé. Cela n'est pas étonnant si on considère qu'il s'agit d'un effet de pression chimique. Par contre, si on prend pour hypothèse que l'apparition des sur-structures diffuses est liée au désordre créé par les impuretés, alors il faut un désordre relativement important dans le cas des échantillons substitués au strontium pour pouvoir voir la phase  $(1/3,1/3,0.8)_H$ . En d'autres termes, la physique observée pour les échantillons pour lesquels  $x \leq 10\%$  reste relativement stable malgré un désordre assez important.

# Chapitre 6

## Etude sous pression de $\text{BaVS}_3$

### 6.1 Problématique

$\text{BaVS}_3$  est un composé très sensible à la pression. Les mesures de transport sous pression montrent que la température de transition métal - isolant décroît rapidement lorsque l'on applique de la pression [40, 41, 60]. L'effet de la pression est donc de supprimer la transition métal - isolant. De la pression ambiante à 1.75 GPa, la température de la transition décroît linéairement avec la loi  $T_{\text{MI}} = 70 - 29.15p$  où  $p$  est exprimé en GPa et  $T_{\text{MI}}$  en Kelvin. A Partir de 1.75 GPa, la transition métal - isolant chute brutalement à 0 K en un point critique quantique situé à 2 GPa. A des pressions légèrement supérieures à 2 GPa, les mesures de transport révèlent un comportement non-liquide de Fermi [41]. Le diagramme de phase en pression de  $\text{BaVS}_3$  montre donc trois régions d'intérêt. La première va de 1 bar à 1.75 GPa, la région où la suppression de la transition métal - isolant se fait de manière linéaire en température. La deuxième, de 1.75 GPa à 2 GPa, est celle où la transition chute brutalement, et la troisième, pour des pressions supérieures à 2 GPa est celle où le comportement non-liquide de Fermi est observé. Le comportement liquide de Fermi est retrouvé aux alentours de 3 GPa [60].

Dans la première région du diagramme de phase l'effet du champ magnétique est de décaler légèrement les courbes de transport vers des températures plus faibles. La température de transition métal - isolant se décale d'une valeur  $\Delta T_{\text{MI}}$  et on peut exprimer de façon générale le décalage de la résistivité par  $\rho(T, H, p) = \rho(T - \Delta T_{\text{MI}}(H, p), p)$  [61]. Le décalage des courbes de transport  $\Delta T_{\text{MI}}$  est très léger et est quadratique en  $H$ . Par contre, dans la deuxième région du diagramme de phase, l'effet du champ magnétique est de rétablir l'état métallique dans la phase isolante en estompant la transition métal -

isolant [62]. De plus, on peut observer un comportement hystérétique lors de cycles en champ magnétique ou en température dans cette région. Il y a donc là deux comportements très différents concernant la magnéto-résistance entre la première et la deuxième région du diagramme de phases.

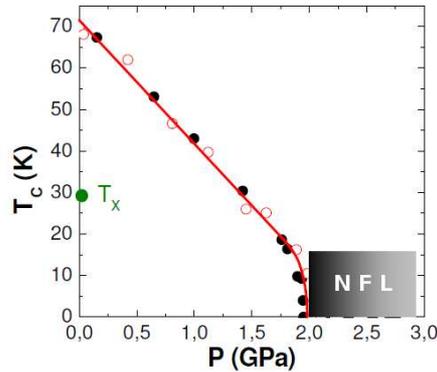


FIGURE 6.1 – Diagramme de phases de BaVS<sub>3</sub> sous pression, d’après [63]

Sur le plan structural, le groupe d’espace pour la phase métallique au dessus de la transition métal - isolant est Cmc2<sub>1</sub>. La brisure de symétrie qui accompagne la transition métal - isolant avec tétramérisation de la chaîne de vanadium fait perdre plusieurs éléments de symétrie au cristal, et le groupe d’espace devient Im. La question se pose de savoir si la phase isolante conserve comme sur-structure la modulation de vecteur (1,0,1/2)<sub>O</sub> lorsque l’on augmente la pression, et si la structure du composé dans la phase isolante reste bien dans le groupe d’espace Im. Une des caractéristiques importante de ce groupe d’espace Im est la variation de l’angle (**a**, **c**) qui passe de 90° dans la phase orthorhombique à 90.045° dans la phase monoclinique, la variation de cet angle étant bien sur reliée aux caractéristiques électroniques de la transition métal - isolant. La pression ayant pour effet de modifier les paramètres structuraux et donc les paramètres microscopique dont dépend la structure électronique et les propriétés du système, on peut se demander si les orbitales *d*<sub>z<sup>2</sup></sub> restent demi-remplies sous pression, et donc si la composante longitudinale de la modulation structurale reste demi-entière. Compte tenu de l’importance des effets de commensurabilité dans les transitions impliquant la formation d’ondes de densités de charges, il est certain qu’une modification des remplissages relatifs des différentes orbitales du système aura de grandes conséquences sur la transition métal - isolant de BaVS<sub>3</sub>, sur le plan électronique comme sur

le plan structural. Voilà la problématique qui nous anime pour cette étude sous pression. Par ailleurs, il est probable que le changement de comportement entre la première et la deuxième région du diagramme de phases se reflète dans les propriétés structurales du composé. Afin de couper court à tout suspens inutile, je dois avouer qu'à la suite de difficultés expérimentales et faute de temps, seule la première région a été étudiée, à mon grand regret. Il ressort cependant de cette étude sous pression quelques résultats intéressants, qui pourraient donner des indices sur la physique du système au voisinage du point critique quantique.

## 6.2 Premiers essais

Le début de l'étude sous pression a été effectué avec une cellule de type Merrill-Bassett, avec l'aide de Nolwenn Kernavanois, embauchée alors par l'I.L.L. et en visite au L.P.S. Pour cette cellule, les sièges étaient en béryllium et soutenaient les diamants sur une large surface. Avec une telle cellule, la mesure de pression *in-situ* à basse température par la fluorescence du rubis est impossible, à cause d'une ouverture optique trop faible. Le bruit de fond généré par les sièges en béryllium, à travers lesquels se produisait la diffraction était assez important, et la recherche des réflexions satellites de la transition métal - isolant était donc assez compliquée. Le béryllium étant un matériau peu résistant comparé à des matériaux comme l'acier ou le carbure de Tungstène, les sièges ont été endommagés et nous ne pouvions pas aisément monter en pression. Nous avons néanmoins réussi à observer un satellite de la transition métal - isolant et à le suivre en température à une pression modérée (Fig. 6.2). Il faut dire que ces réflexions satellites sont très peu intenses, et que les plus intenses d'entre elles sont de trois ordres de grandeur plus faibles que les réflexions de Bragg lorsque l'on est à pression ambiante. Avec la chute de la température de la transition métal - isolant en pression, il faut s'attendre à ce que l'intensité des réflexions satellites devienne de plus en plus faible.

## 6.3 Travail sur la cellule Syntek

La cellule de type Merrill-Bassett ne permettant pas de suivre les satellites de la transition métal - isolant dans de bonnes conditions sous pression, nous avons acheté une nouvelle cellule au design plus moderne. Cette cellule est de marque Syntek et a été fabriquée au Japon. Pour cette cellule, les sièges sont en carbure de tungstène et soutiennent les diamants sur l'extérieur des

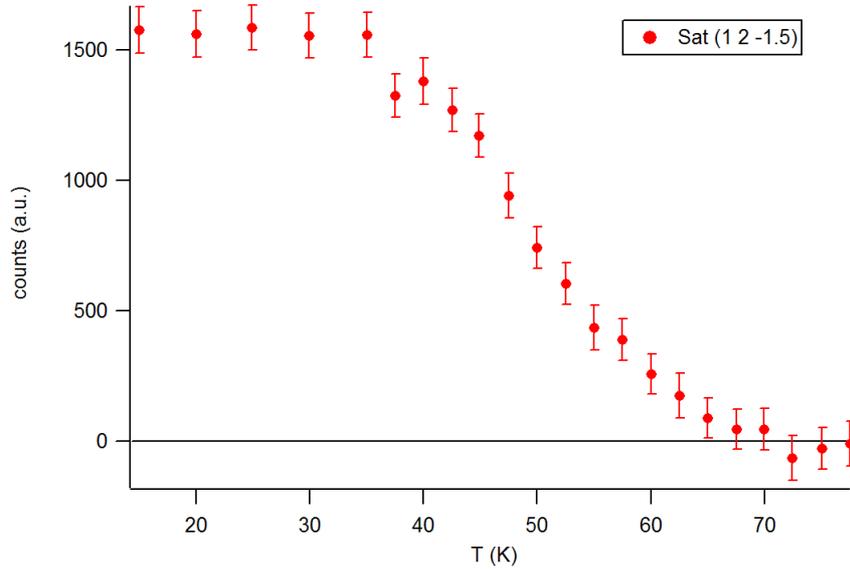


FIGURE 6.2 – Suivi d’une réflexion satellite de la transition métal - isolant en fonction de la température. La pression est estimée à 0.14 GPa.

tables des diamants, laissant un angle d’ouverture de  $60^\circ$  pour la diffraction (Cf. chapitre 4.3). La surface de contact sièges / diamants est donc plus faible mais le carbure de tungstène étant un matériau très résistant, la cellule résiste aux contraintes mécaniques.

### 6.3.1 Expériences au laboratoire

L’objet de mon étude était de trouver une réflexion satellite de la transition métal - isolant lorsque l’échantillon est sous pression, d’étudier l’allure de cette réflexion satellite, et de la suivre en température, et ce pour différentes pressions. Toute l’étude a été conduite avec le même chargement de cellule. Voici le protocole expérimental : Une certaine pression est appliquée à température ambiante en serrant les vis de la cellule tout en surveillant la montée en pression grâce au montage de mesure *in-situ*, la cellule étant déjà montée sur le doigt froid du cryostat. Puis le cryostat est fermé et la cellule et l’échantillon qu’elle contient sont descendus à basse température. La descente en température s’accompagnait d’une perte de pression qui a été calibrée (Fig. 4.11). La perte de pression dans la cellule étant due aux contractions thermiques des matériaux, on constate que la pression dans la cellule reste constante de 20 K à 100 K, ce

qui garantit que le suivi de l'intensité d'un satellite trouvé s'effectue à pression constante. Le rapport signal / bruit étant assez élevé et l'intensité des satellites étant particulièrement faible, la recherche d'une réflexion satellite est longue et fastidieuse. En particulier, elle requiert un réglage précis de l'expérience de diffraction de sorte que l'orientation du cristal à basse température soit correcte et que les coordonnées de réseau réciproque fournies par le logiciel soient justes. Il faut s'affranchir de toutes les erreurs systématiques dues à de mauvais réglages géométriques du diffractomètre. Ces réglages sont assez fins et nécessitent des protocoles de réglage que j'ai dû définir, car la taille du faisceau incident est de 1 mm, la taille de l'échantillon est d'environ 100  $\mu\text{m}$ , et les différents éléments du diffractomètre évoluent sur des angles de  $90^\circ$  -  $180^\circ$ . Un point délicat de ce réglage est le centrage de l'échantillon sur les axes de rotation du diffractomètre. Ce réglage s'effectue normalement en utilisant une lunette de visée optique. Mais lorsque l'échantillon est dans la cellule, il faut prendre en compte l'indice de réfraction élevé des diamants ( $n \approx 2,4$ ). Si on ne tient pas compte de cet indice, la lunette optique de visée donne une valeur fautive pour le positionnement de l'échantillon dans la cellule. En utilisant une méthode itérative, on peut parvenir à centrer l'échantillon au bon endroit. Un autre point délicat, et indépendant de l'utilisation d'une cellule pression, est le centrage des axes de rotation du détecteur sur l'intersection du faisceau incident de rayons X et de l'échantillon. Une fois l'expérience bien réglée, la recherche d'un satellite nécessite de longues acquisitions, de l'ordre de 12 h, afin d'extraire le signal qui nous intéresse du bruit de fond généré par la cellule. En moyenne, une session de mesures à une pression donnée dure un bon mois.

### **Gain en rapport signal sur bruit**

Cette petite partie décrit le travail que j'ai effectué pour gagner en rapport signal / bruit lors de mesures utilisant la cellule Syntek. Il s'avère que le bruit de fond est en grande partie dû au joint d'inconel qui sert à définir le volume sous pression. Traditionnellement, le diffractomètre 3 cercles est équipé d'un petit collimateur de 2 cm de long situé devant les fenêtres du détecteur. La collimation n'est donc pas très bonne. Ce collimateur a été remplacé par un collimateur de 12 cm de long, c'est à dire le maximum permis par l'expérience, avec à son extrémité une ouverture de 0.5 mm. Les fenêtres en amont du détecteur étaient aussi réglées à 0.5 mm. On voit que le bruit de fond est considérablement réduit avec un tel collimateur, et que de plus il est bien plus "régulier". Par contre, la forme du faisceau incident étant divergente, on perd aussi en intensité sur les réflexions.

Le bruit de fond étant en grande partie dû à l'irradiation par le faisceau incident du joint d'inconel, une méthode pour réduire ce bruit de fond et rendre les expériences sous pression en laboratoire plus aisées serait de réduire la taille du filament du générateur qui sert à émettre les électrons accélérés sur l'anode pour produire les rayons X. Comme l'anode utilisée était partagée, ceci n'a pas été testé. Une telle méthode permettrait certainement d'obtenir un gain considérable en rapport signal / bruit.

### **Etude de la transition métal - isolant**

Au laboratoire, la réflexion satellite  $(2,1,2.5)_O$  a pu être détectée et suivie en température jusqu'à une pression de  $1.1 \pm 0.1$  GPa. On constate que les mesures de température de transition et les mesures de pression *in-situ* à basse température sont en bon accord avec la loi  $T_{MI} [\text{K}] = 70 - 29.15p [\text{GPa}]$ . Ces mesures sont présentées fig. 6.4. D'après ces expériences, le vecteur de la modulation structurale correspondant à la transition métal - isolant reste inchangé et égale à  $(1,0,1/2)_O$ . Il est important de savoir si le satellite mesuré est vu à la résolution expérimentale. En effet, si la composante longitudinale de la modulation s'éloigne de la valeur demi-entière, alors le satellite va se dédoubler. Si ce dédoublement est petit, cela aura pour effet d'élargir le profil de la réflexion satellite sur les scans le long de l'axe des chaînes. Ce fait n'a pas été observé (Fig. 6.5). Ceci signifie que la modulation structurale reste inchangée et il est probable que le groupe d'espace caractérisant la phase isolante soit toujours Im jusqu'aux pressions étudiées. Les mesures effectuées au laboratoire ne montrent pas de réflexion satellite aux réflexions satellite, dans l'hypothèse d'un *locking* à la commensurabilité avec formation d'un réseau de soliton résultant d'une variation du remplissage relatif des bandes. Mais ceci est à nuancer par l'importance du bruit de fond dans ces mesures et la résolution expérimentale de cette expérience de laboratoire. Il est possible que la présence d'un signal dû à l'existence de solitons soit masqué par le bruit de fond ou "caché" dans les "pattes" des réflexions satellites.

### **Etude de la transition hexagonal - orthorhombique**

La transition hexagonal - orthorhombique a elle aussi été étudiée sous pression en mesurant l'intensité de réflexions de Bragg interdite dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  et autorisées dans le groupe d'espace  $Cmc2_1$ . La dépendance totale en température de ces réflexions n'a pas pu être faite de 20 K à 300 K car non seulement la pression dans la cellule varie avec la température, mais en plus, les contractions thermiques du cryostat font sortir l'échantillon (petit)

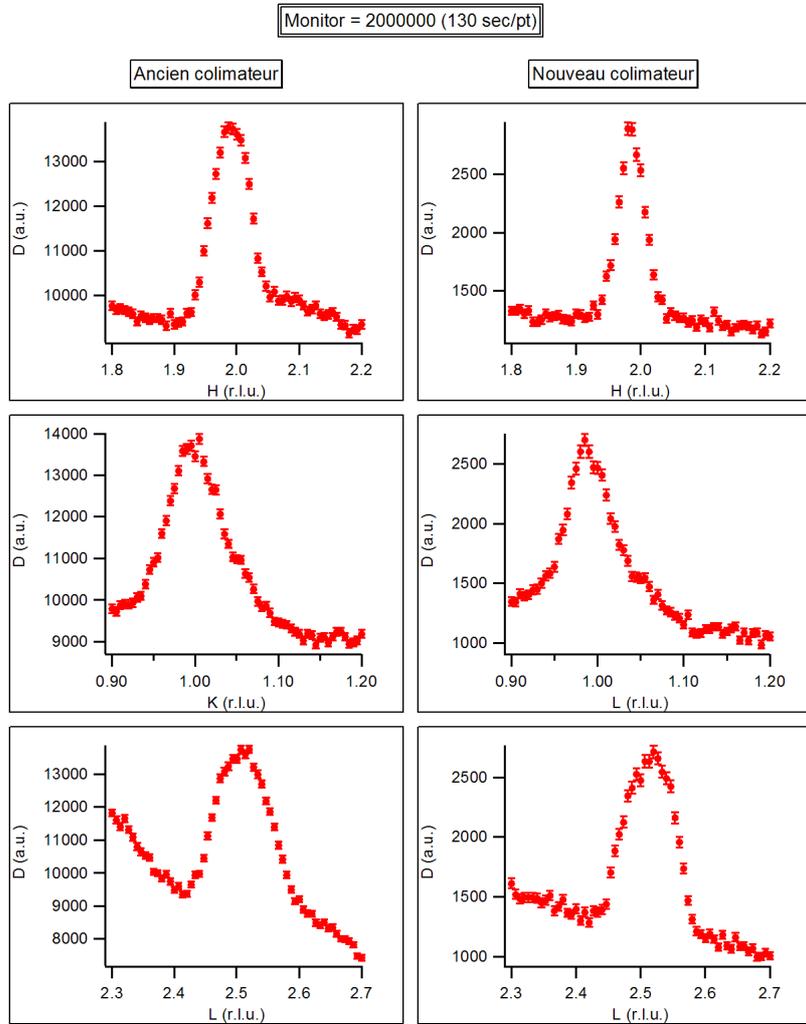


FIGURE 6.3 – Comparaison des rapports Signal/Bruit entre l’ancien collimateur et le nouveau collimateur sur les scans de la réflexion satellite  $(2,1,2.5)_O$ .

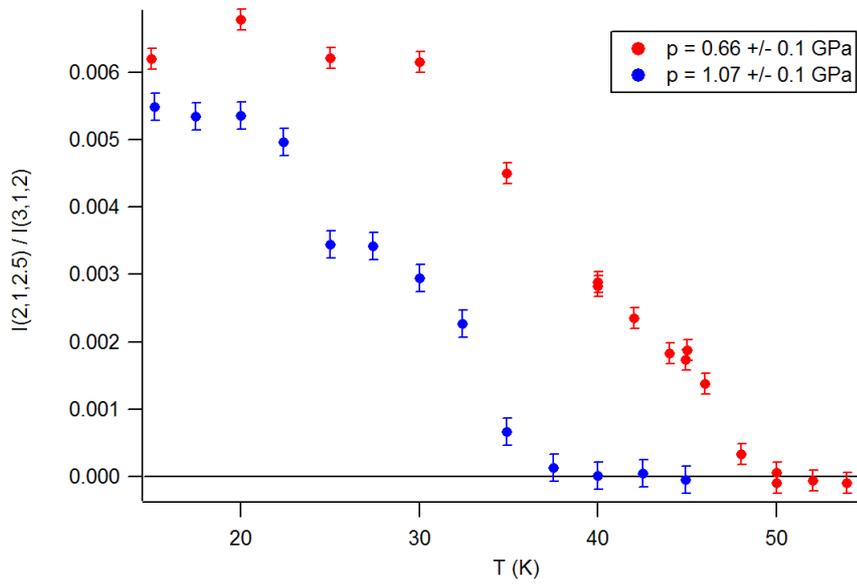


FIGURE 6.4 – Dépendance en température de la réflexion satellite  $(2,1,2)_O$  dont l'intensité est normalisée par l'intensité de la réflexion de Bragg voisine  $(3,1,2)_O$  pour deux valeurs de pression.

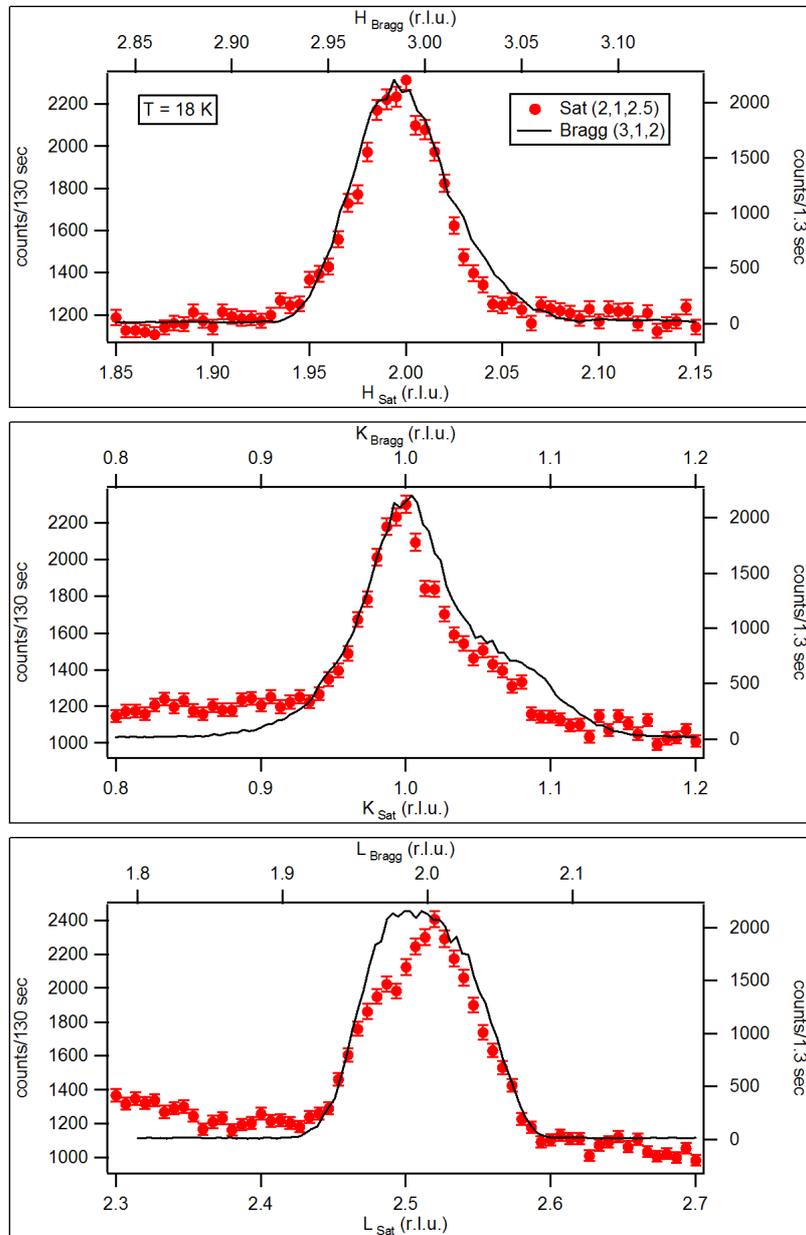


FIGURE 6.5 – Comparaison des scans sur la réflexion satellite  $(2,1,2.5)_O$  et des scans sur la réflexion de Bragg  $(3,1,2)_O$ . La pression est de  $1.1 \pm 0.1 \text{ GPa}$ . Les échelles des scans ont été définies de sorte que les largeurs des réflexions superposées soient comparables.

du faisceau incident. Cette transition a été étudiée séparément à basse et à haute température.

Une mesure sur la transition hexagonal - orthorhombique a été faite à une pression de  $1.95 \pm 0.1$  GPa. Alors qu'il est prédit que la température de transition soit supérieure à 300 K à cette pression [60], nous observons une transition aux alentours de 270 K. La tendance reste néanmoins la même, la température de la transition hexagonal - orthorhombique augmente avec la pression (Fig. 6.6).

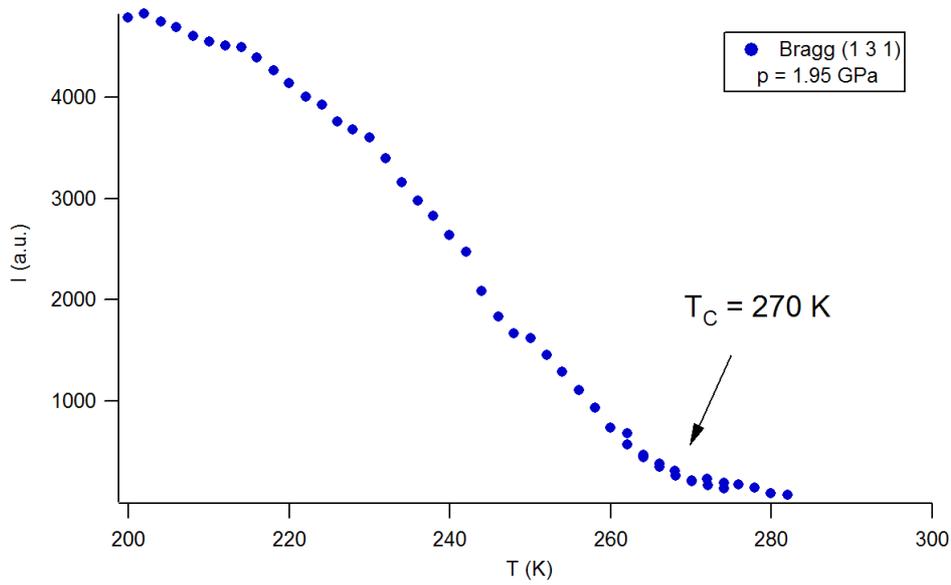


FIGURE 6.6 – Etude de la transition hexagonal - orthorhombique pour  $p = 1.95 \pm 0.1$  GPa

A basse température, les amplitudes des paramètres d'ordre ont été comparés en utilisant le rapport des intensités des réflexions  $(1,3,1)_O$  et  $(1,3,0)_O$  (Fig. 6.7). En fait, à cause du maclage, on mesure simultanément les réflexions  $(1,3,1)_O$ ,  $(1,-3,1)_O$ ,  $(-1,3,1)_O$  et  $(-1,-3,1)_O$ , que l'on compare à la somme des réflexions  $(2,0,0)_O$ ,  $(-2,0,0)_O$ ,  $(1,3,0)_O$ ,  $(1,-3,0)_O$ ,  $(-1,3,0)_O$  et  $(1,3,0)_O$ . Il a été fait en sorte que le protocole de mesure soit le même pour que les données soient comparables. On constate que l'amplitude du paramètre d'ordre de la transition hexagonal - orthorhombique chute sous pression d'une manière comparable à la chute du paramètre d'ordre de cette même transition observée dans les échantillons substitués au strontium.

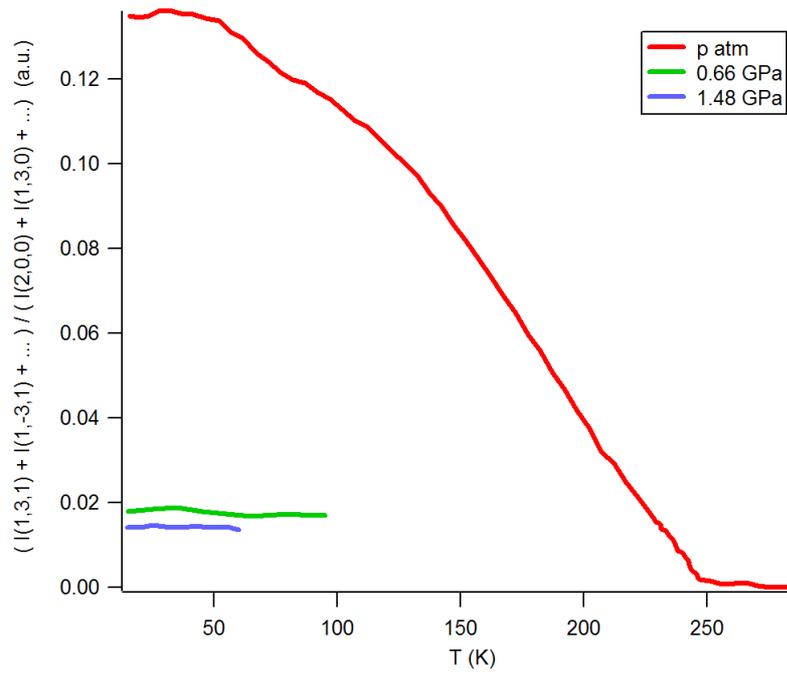


FIGURE 6.7 – Comparaison des carrés des paramètres d'ordre de la transition hexagonal - orthorhombique sous pression.

### 6.3.2 Expérience à l'ESRF

La qualité des faisceaux de rayons X sur synchrotron, tant en terme de brillance que de diamètre du faisceau incident devrait rendre la recherche du satellite sous pression plus aisée. Nous avons donc fait une semaine de mesure sur synchrotron, sur la ligne ID20, normalement dédiée à la diffraction magnétique des rayons X. Nous n'avons pas accès à la mesure *in situ* de la pression à basse température. La pression dans la cellule était donc mesurée à température ambiante et nous comptons sur l'étalonnage de la variation de pression dans la cellule en température pour régler la pression à basse température. Les résultats présentés dans cette partie sont des résultats préliminaires. Leur reproductibilité n'a pas été testée. Le premier essai a été effectué de sorte que la pression à basse température soit de 1.8 GPa. A cette pression, nous n'avons pas réussi à voir le satellite  $(2,1,2.5)_O$ . Mais il n'y a pas lieu d'en conclure quoi que ce soit concernant l'évolution de la modulation structurale à cette pression supposée. La pression dans la cellule a alors été diminuée à température ambiante. Lors du deuxième essai un satellite a pu être observé autour de la position  $(2,-1,2.5)_O$  (Fig. 6.8). Pour la première fois, on observe une réflexion satellite dédoublée, car la largeur de la réflexion satellite est supérieure à celle de la réflexion de Bragg voisine prise comme référence. D'après l'estimation de la température de transition, on estime la pression à  $1.4 \pm 0.1$  GPa (Fig. 6.9a). Avec le montage utilisé, la mesure de pression à basse température n'était pas possible, aussi la pression ne peut être qu'estimée à partir de la mesure de la température de transition. Cet ensemble de mesures présente deux canulars expérimentaux facilement interprétables. Il y a eu une erreur de régulation de la température au voisinage de la température de transition ce qui explique le faux "hystérésis" observé Fig. 6.9a. En effet, la température n'était pas mesurée dans la cellule mais sur le doigt froid du cryostat. Il y a aussi une légère erreur d'alignement de l'échantillon ce qui explique que les scans sur la réflexion satellite dédoublée soit légèrement décentrés, en particulier selon L.

Quoi qu'il en soit, on peut déduire de ces mesures les faits suivants : À  $1.4 \pm 0.1$  GPa, la transition métal - isolant a lieu avec apparition d'une modulation structurale incommensurable correspondant à une réflexion satellite légèrement dédoublée. En dessous de la température de transition, lorsque la température diminue, l'incommensurabilité de la modulation structurale augmente, ce qui correspond à une augmentation de l'élargissement de la réflexion satellite selon L (Fig. 6.8 et 6.9b) à partir des températures inférieures à 15 K. On peut noter aussi un léger élargissement selon H et K à basse température (Fig. 6.9c).

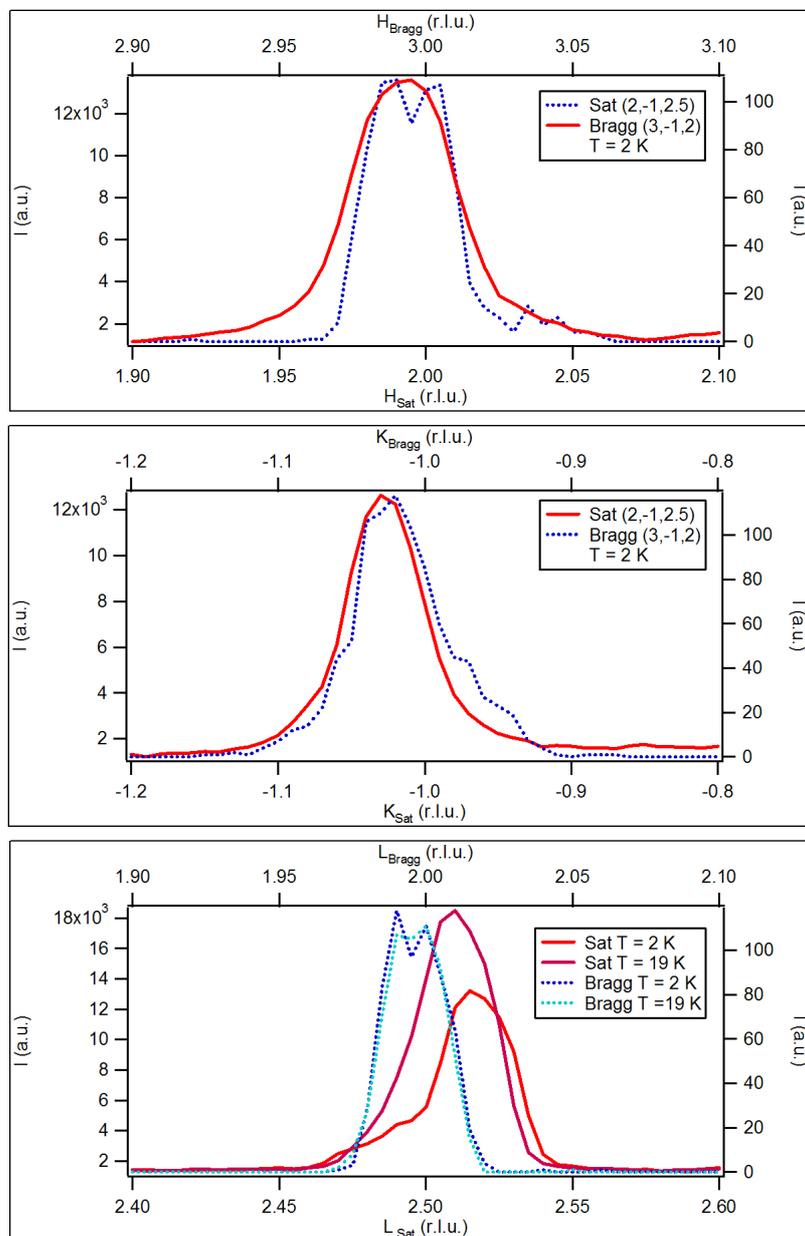


FIGURE 6.8 – Scans sur le satellite  $(2,-1,2,5)_O$  comparés à la réflexion de Bragg  $(3,-1,2)_O$  prise comme référence.

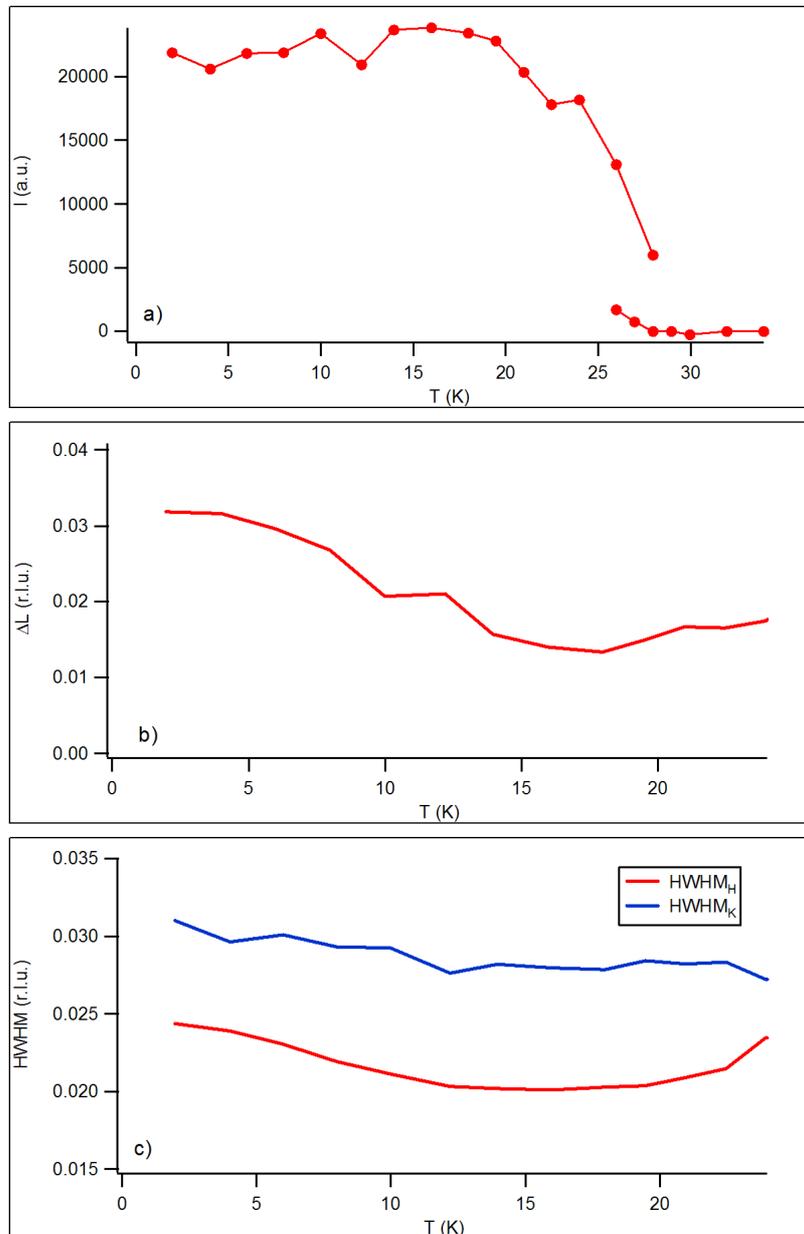


FIGURE 6.9 – (a) : Intensité du satellite  $(2,-1,2.5)_O$  normalisé par l'intensité de la Bragg  $(3,1,2)_O$  en fonction de la température. (b) : Evolution de l'écart selon L des deux satellites incommensurables autour de la position  $(2,-1,2.5)_O$ , en fonction de la température. (c) : Evolution des largeurs selon H et K de la réflexion satellite  $(2,-1,2.5)_O$ .

L'incommensurabilité de la modulation structurale est vue pour la première fois à  $1.4 \pm 0.1$  GPa. L'analyse de la largeur du doublet donne comme valeur pour les deux réflexions satellites  $q_1 \approx 0.4925$  et  $q_2 \approx 0.5075$  à 20 K. Dans l'hypothèse où la transition métal - isolant est due à une onde de densité de charge à  $2k_F$  des électrons  $d_{z^2}$ , cela signifie que le remplissage de cette bande a changé de 1.5%. Les mesures effectuées en laboratoire jusqu'à 1.1 GPa ne montrent pas d'élargissement des réflexions satellites observées selon L. Restant dans cette interprétation en terme d'onde de densité de charge, il apparaîtrait donc que le remplissage relatif des bandes évoluerait sous pression. Ceci n'est pas surprenant car la pression modifie les paramètres de mailles du système et influe donc sur les paramètres microscopiques comme le rapport de l'énergie d'interaction coulombienne sur l'énergie cinétique, qui jouent un rôle dans le remplissage relatif des bandes d'après les calculs DMFT [39]. L'interprétation suivante repose sur l'hypothèse que le remplissage de la bande  $d_{z^2}$  varie continuellement sous pression, l'apparition de l'incommensurabilité à  $1.4 \pm 0.1$  GPa serait donc due à une perte du *locking* à la commensurabilité lorsque le remplissage s'est écarté suffisamment du demi-remplissage. La valeur du *gap* de la transition passe donc de  $4\Delta$  à  $2\Delta$ , et on devrait donc observer une discontinuité dans la courbe  $T_C(T)$ . Pourtant une telle discontinuité n'est pas observée dans les mesures de transport sous pression [41]. Cela peut s'interpréter en considérant l'énergie que contiennent les solitons compensant l'écart au remplissage commensurable lorsque la modulation structurale reste commensurable. Il y aurait alors une continuité entre la valeur du *gap*  $2\Delta$  réduite de l'énergie contenue dans les solitons et la valeur du *gap*  $\Delta$  lorsque la modulation structurale devient incommensurable. Notons que les mesures présentées dans ce chapitre ne permettent pas de conclure quand à l'existence de solitons du fait du faible rapport signal / bruit dû à l'environnement échantillon.

Selon les calculs présentés en [31] pour décrire la phase isolante, l'état fondamental électronique n'est pas celui d'une onde de densité de charge. La question se pose de savoir si la nature de la phase isolante reste la même lorsqu'on s'approche du point critique quantique. En d'autres termes, comment est-il possible d'utiliser le modèle présenté en [31] qui est basé sur quatre sites inéquivalents  $V_1$ - $V_2$ - $V_3$ - $V_4$  lorsque la modulation devient incommensurable. Bien que sur le plan structural la phase isolante change de nature, les mesures de transport [41, 60] ne montrent aucun changement notable. On pourrait donc en déduire que la nature du *gap* ne change pas lorsque la modulation devient incommensurable, ce qui peut paraître surprenant si l'on considère que les électrons  $e(t_{2g})$  qui ont un caractère fortement localisable sont impliqués dans la transition, la localisation des électrons ayant lieu sur les sites. Ce passage d'une modulation

commensurable à une modulation incommensurable peut être vu comme une transition de phase dans le diagramme p-T. Il y a donc deux régions dans la phase isolante, celle à basse pression où la modulation est commensurable et celle où la modulation est incommensurable.

Concernant l'évolution de l'incommensurabilité dans la phase isolante lorsque l'on descend à plus basse température (Fig. 6.8c et 6.9b), ce point est plus délicat à interpréter. L'élargissement de la réflexion satellite dédoublée est clairement visible aux températures inférieures à 15 K. Les mesures effectuées en laboratoire jusqu'à  $1.1 \pm 0.1$  GPa, avec une température pouvant descendre jusqu'à 15 K n'ont pas permis de mettre en évidence un tel phénomène. Il est probable que l'on puisse passer d'une phase commensurable à une phase incommensurable à une pression fixée lorsque l'on descend en température dans la phase isolante. Bien qu'aucune mesure n'ait pu être faite en laboratoire en dessous de 15 K, on peut avancer que la modulation reste commensurable à toute température pour les pressions inférieures à 1.1 GPa. La variation de la composante selon l'axe des chaînes du vecteur de modulation signifie que le remplissage de bande change dans la phase isolante, dans le cadre d'une interprétation basée sur une onde de densité de charge à  $2k_F$ . Une description de l'état électronique de la phase isolante dans le cas incommensurable ne s'appuyant pas sur une onde de densité de charge des  $d_{z^2}$ , et donc sur un effet cumulé des électrons  $e(t_{2g})$  et  $d_{z^2}$ , est évidemment très délicate à effectuer.

Le léger élargissement selon H et K observé en Fig. 6.9c, si il a bien un sens physique, remet en cause la compréhension du couplage interchaîne. En effet, c'est le couplage interchaîne qui définit les composantes transverses de la modulation structurale, ce qui veut dire que la valeur des composantes transverses est définie au moment de la transition. On peut néanmoins remarquer que le paramètre d'ordre de la transition structurale hexagonale-orthorhombique diminue nettement sous pression (Fig. 6.7). La modulation structurale devenant incommensurable, il n'y a plus quatre valeurs possibles pour la phase ( $0, \pi/2, \pi, 3\pi/2$ ) mais une infinité. Ceci pourrait permettre au système d'évoluer d'un couplage transverse  $(1,0)_O$  à un couplage transverse  $(1/3, 1/3)_H$ .

## 6.4 Apport d'une autre étude structurale

Une étude structurale sous pression a été conduite par une équipe concurrente [64]. Cette étude révèle l'évolution des paramètres de maille du composé sous pression jusqu'à 26 GPa. D'après cette étude, on observe que la variation de volume du composé peut être linéarisée aux pressions qui nous intéressent

avec la loi (Fig. 6.10) :

$$\frac{V}{V_{1\text{bar}}} \approx 1 - \frac{p}{75 \text{ GPa}}$$

Ainsi, au point critique quantique, la variation de volume relative n'est que de 97.3 %.  $\text{BaVS}_3$  est en effet un composé minéral, et ceci démontre que le système électronique est extrêmement sensible à la pression. En effet, les paramètres microscopiques du système qui définissent la physique du composé ont une variation relative de quelques % uniquement de 1 bar à 2 GPa et ceci suffit à détruire la phase isolante. De plus les mesures de cette équipe montrent qu'il n'y a pas de variation d'anisotropie de 1 bar à 2 GPa (Fig. 6.11). De 1 bar à 2 GPa, le rapport  $c/a$  reste égal à  $0.8385 \pm 0.001$ . Toute hypothèse sur la destruction de la phase isolante s'appuyant sur un changement de l'anisotropie sous pression est donc à exclure.

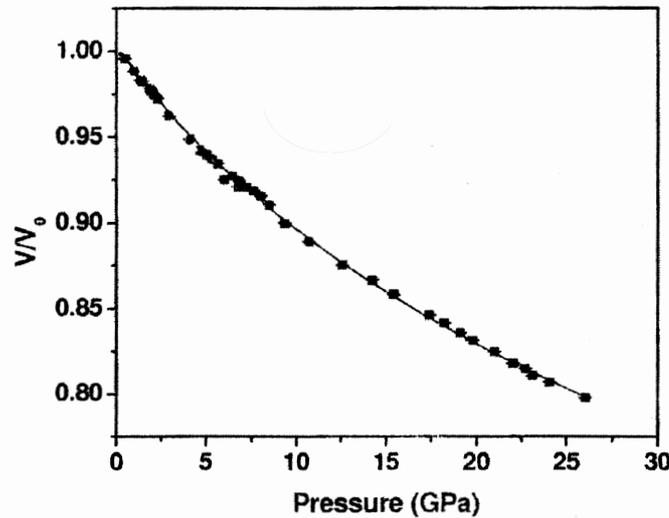


FIGURE 6.10 – Evolution du volume de la maille sous pression, d'après [64].

Concernant les mesures effectuées au laboratoire, la variation relative du volume de la maille est de 98.5% à  $1.1 \pm 0.1$  GPa. A cette pression, la modulation structurale reste  $(1,0,1/2)_O$ . Ceci est à comparer aux résultats, en particulier les volumes de la maille, du chapitre 5 pour les échantillons substitués au strontium, ce qui permet de conclure quant à la problématique de la pression chimique lorsque apparaît la modulation  $(1/3,1/3,0.8)_H$ . En effet, comparant toutes ces mesures, on observe que le concept de pression chimique

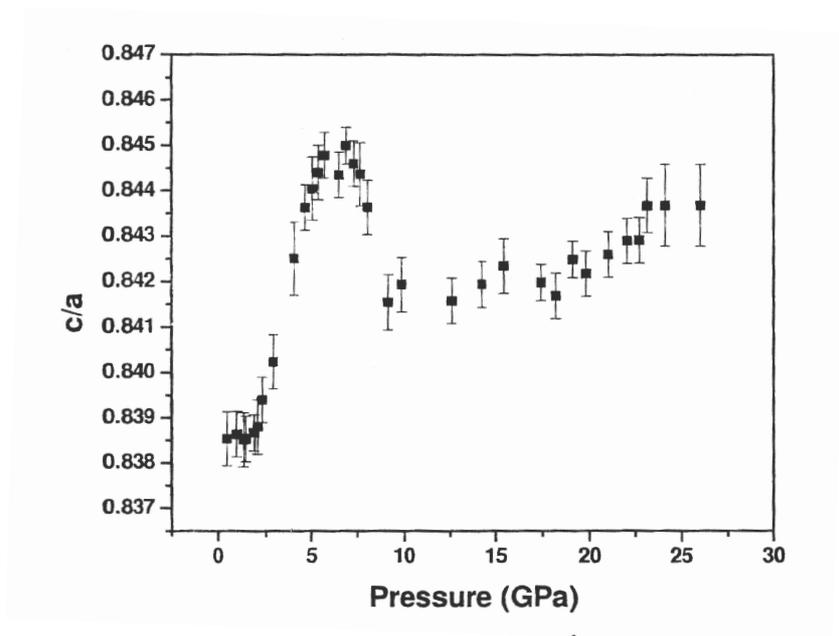


FIGURE 6.11 – Evolution de l’anisotropie structurale sous pression, d’après [64].

n'est pas suffisant pour expliquer la formation de la phase  $(1/3,1/3,0.8)_H$  dans les échantillons substitués.



# Chapitre 7

## Conclusion

La structure électronique complexe de  $\text{BaVS}_3$  et le nombre conséquent de degrés de liberté font qu'il n'est pas simple d'appréhender la physique du composé.  $\text{BaVS}_3$  possède trois transitions de phase d'origine électronique qui ont une signature structurale. La mesure des réflexions satellites associées à ces transitions de phase apportent des informations très pertinentes sur le comportement du système. Les seuls modèles standards de référence pour interpréter une transition métal - isolant dans un système unidimensionnel sont les modèles dérivant des ondes de densité de charge à  $2k_F$  ou des ordres de charge à  $4k_F$ . Il est pourtant envisageable, ne serait-ce que par les interactions coulombiennes inter-bandes, que les instabilités de  $\text{BaVS}_3$  soit basées sur un mécanisme impliquant plusieurs bandes simultanément, dans lesquelles les électrons ont des comportements différents. La question du partage des électrons entre les trois bandes disponibles est au centre de la physique des échantillons purs comme des échantillons substitués. Interprétant les deux modulations structurales observées de vecteurs d'onde  $(1,0,1/2)_O$  et  $(1/3,1/3,0.8)_H$  à partir de modèles basés sur les ondes de densité de charge ou les ordres de charge, on en déduit la répartition des populations électroniques entre les différentes bandes, qui semble donc varier autour de deux points de stabilité. De plus, l'intensité d'une réflexion satellite est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre de la transition de phase étudiée. La mesure de l'évolution de l'intensité d'une réflexion en fonction de la température nous donne donc des informations sur l'allure de la transition de phase étudiée.

Chronologiquement, le début de cette thèse a été consacré à la réalisation du montage de diffraction de rayons X sous pression à basse température avec mesure *in-situ* de la pression. Ce montage s'inspire de montages courants pour ce type d'expériences avec quelques spécificités propres à notre expérience et de

petites innovations. Ce montage a permis de conduire une série d'expériences sous pression dans de bonnes conditions. Mais dans un premier temps, un jeu d'échantillons déficitaires en soufre et d'échantillons substitués ont été étudiés.

Les mesures présentées chapitre 5 ont permis de comprendre un peu plus la phase  $(1/3,1/3,0.8)_H$ . Cette phase qui n'est vue que dans des échantillons substitués correspond a priori à une modification du partage des électrons entre les différentes bandes. Prenant en compte les échantillons mesurés par S. Fagot pendant sa thèse, il y a 9 échantillons de natures différentes qui présentent cette même phase. Pourtant, la composante longitudinale aux chaînes varie très peu d'un échantillon à l'autre, ce qui signifie qu'il y a une certaine stabilité dans la valeur de la composante longitudinale. Par contre, les températures de pseudo-transition varient elles sur une plage d'environ 200 K selon l'échantillon. Cette phase est commune à des échantillons ayant subi des substitutions non-isovalentes, à des échantillon ayant subi des substitutions isovalentes et à des échantillons déficitaires en soufre. La comparaison des résultats obtenus sur l'échantillon où le baryum a été substitué à hauteur de 15% par du strontium (chapitre 5) et des mesures sous pression de l'échantillon pur (chapitre 6) permet de conclure que le mécanisme d'apparition de la phase  $(1/3,1/3,0.8)_H$  provient de la présence d'impuretés dans l'échantillon, et non de la conséquence d'une modification des paramètres de maille par l'intermédiaire d'un effet de pression chimique. On voit alors un dénominateur commun à tout ces échantillons qui est la présence d'impuretés (dans les échantillons déficitaires en soufre, une lacune joue le rôle d'une impureté). Statuer que la phase  $(1/3,1/3,0.8)_H$  est induite par la présence d'impuretés révèle un indice important pour la compréhension de la nature de cette phase.

Les mesures effectuées sur les échantillons substitués au strontium jusqu'à un taux de substitution de 10 % montrent que la phase  $(1,0,1/2)_O$  reste stable sous l'effet de la pression chimique et malgré la présence d'impuretés à hauteur de 10%, quoique les impuretés soit situées en dehors des chaînes de vanadium. De même, les mesures sous pression jusqu'à  $1.1 \pm 0.1$  GPa montrent que la phase  $(1,0,1/2)_O$  reste stable malgré la légère variation des paramètres de mailles. Cependant, cette phase étant commensurable, les effets de *locking* à la commensurabilité ne peuvent être négligés. A plus haute pression les mesures démontrent que la phase isolante devient incommensurable, tout en gardant une certaine continuité avec la nature de la phase isolante à plus basse pression d'après d'autres techniques de mesures. Le fait de voir une modulation incommensurable plaide en faveur d'un mécanisme basé sur la formation d'une onde de densité de charge des électrons  $d_{z^2}$  bien que tous les électrons de conduction soit impliqués dans la transition. Une telle interprétation est

en légère contradiction avec les résultats de calculs de structure électronique dans la phase isolante utilisant la DMFT. La façon avec laquelle évolue la phase isolante sous pression donne un petit indice sur la physique du système au point critique quantique à 2 GPa. Bien que tout ait été préparé pour étudier le point critique quantique, les mesures n'ont pas été effectuées, faute de temps et d'hospitalisation. Cependant, les mesures préliminaires effectuées sur synchrotron démontrent la faisabilité et l'intérêt de ces mesures.

La nature électronique complexe du système  $\text{BaVS}_3$  rend délicate l'interprétation des quatre transitions de phase du composé. Les mesures structurales ont permis d'étudier trois des transitions de phase du composé et ont apporté des informations pertinentes qui permettent de mieux comprendre les différentes phases du système ainsi que les mécanismes responsables de ces transitions. Rappelons aussi qu'au cours de cette thèse, l'instrumentation dans le domaine de la diffraction de rayons X à basse température sous haute pression au laboratoire a été conséquemment améliorée.



# Annexe A

## Quelques données expérimentales

Cette annexe présente quelques données expérimentales qui n'ont été volontairement pas présentées dans le corps du texte pour ne pas en surcharger la lecture.

### A.1 Mesure de susceptibilité magnétique

Les mesures présentées ici ont été effectuées sur le SQUID de l'équipe RMN du laboratoire, avec l'aide de Fabrice Bert. Le but de ces mesures était de voir la transition de phase magnétique dans des échantillons de  $\text{BaVS}_3$  dont nous ne connaissions pas la qualité. Le champ magnétique et le moment magnétique induit mesuré était perpendiculaire à l'axe des chaînes. Deux échantillons ont été mesurés : L'un nommé "BaVS<sub>3</sub> gros" en raison de sa taille et qui a été utilisé lors d'expériences de diffractions de neutrons magnétiques (infructueuses et non présentés dans cette thèse). L'autre nous a été fourni avec le jeu d'échantillons substitués au strontium sous le nom de "Berger, x=?" (Fig. A.1). Les mesures de fluorescence X n'ont montré aucune trace de strontium dans cet échantillon.

On constate que l'échantillon "BaVS<sub>3</sub> gros" ne montre pas d'inflexion dans sa susceptibilité magnétique transverse aux chaînes au voisinage de 30 K, mais qu'on observe à la place une "queue de Curie". Il est donc probable que la "queue de Curie" détruit la phase magnétique à basse température.

L'échantillon "Berger x=?" ne montre pas de changement de pente de la susceptibilité magnétique en fonction de la température au moment de la transition métal - isolant. Autrement dit il ne semble pas y avoir de chan-

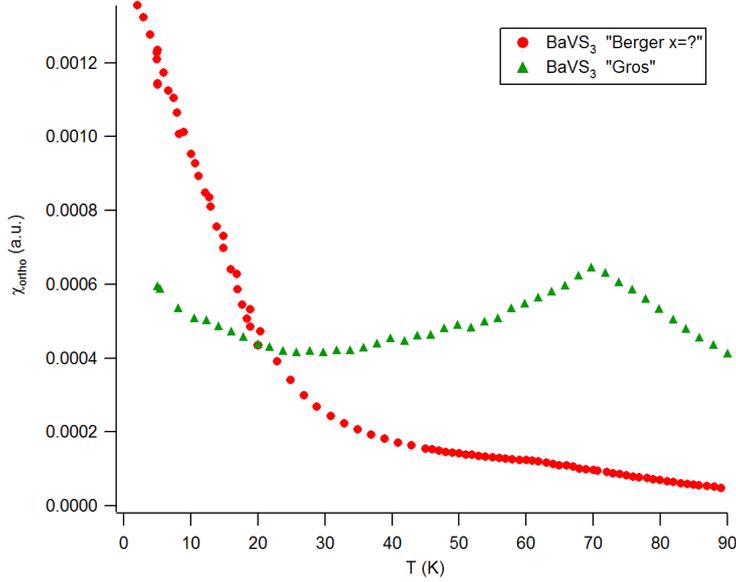


FIGURE A.1 – Susceptibilité magnétique transversalement aux chaînes de deux échantillons de BaVS<sub>3</sub> de qualité inconnue.

gement de comportement magnétique au moment de l'ouverture du *gap* de charge. Les poses au Laue monochromatique montrent clairement la présence de la modulation structurale  $(1,0,1/2)_O$  à basse température (Fig. A.2). Au dessus de la température de transition, on observe des traces de fluctuations prétransitionnelles unidimensionnelles mais aussi le signal diffus de la modulation  $(1/3,1/3,0.8)_H$  (Fig. A.3).

## A.2 Poses au Laue monochromatique

Ici sont présentés quelques poses au Laue monochromatique pour différents échantillons. L'axe vertical correspond à l'axe des chaînes. Les températures indiquées sont les températures mesurées sur le doigt froid, et sont donc inférieures de quelques Kelvins à la température de l'échantillon.

Les mesures suivantes présentent un travail effectué sur Ba<sub>0.94</sub>Sr<sub>0.06</sub>VS<sub>3</sub>. Le but était de voir les fluctuations prétransitionnelles unidimensionnelles pour la phase  $(1,0,1/2)_O$ . Le temps de pose prédit que ces fluctuations devraient être visibles compte tenu des résultats obtenus avec l'échantillon pur. Les mesures de transport montrent le signe de l'ouverture d'un pseudo-*gap* avant la

transition métal - isolant dans cet échantillon.

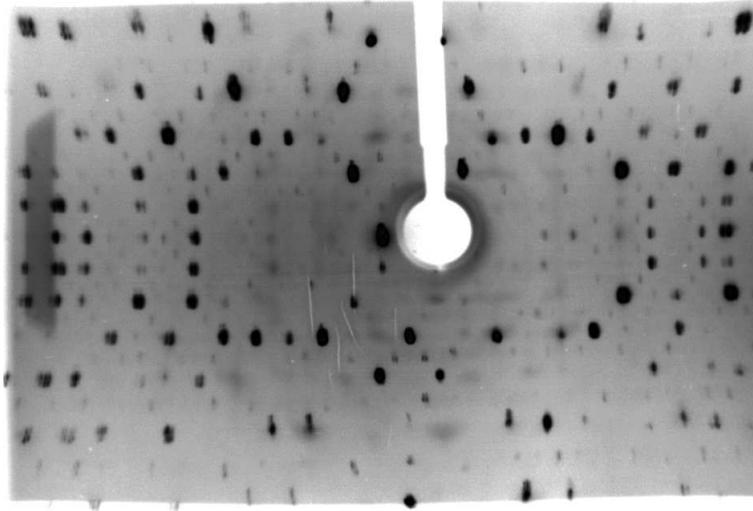


FIGURE A.2 – Echantillon “Berger  $x=?$ ”,  $T = 50$  K.

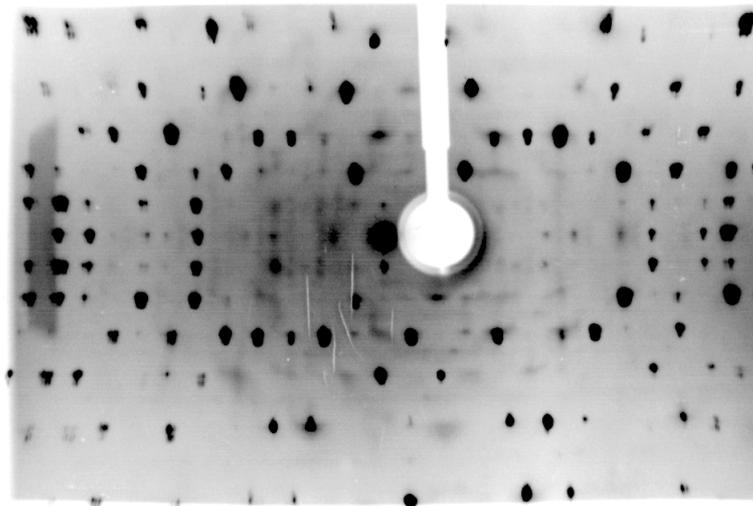


FIGURE A.3 – Echantillon “Berger  $x=?$ ”,  $T = 75$  K.

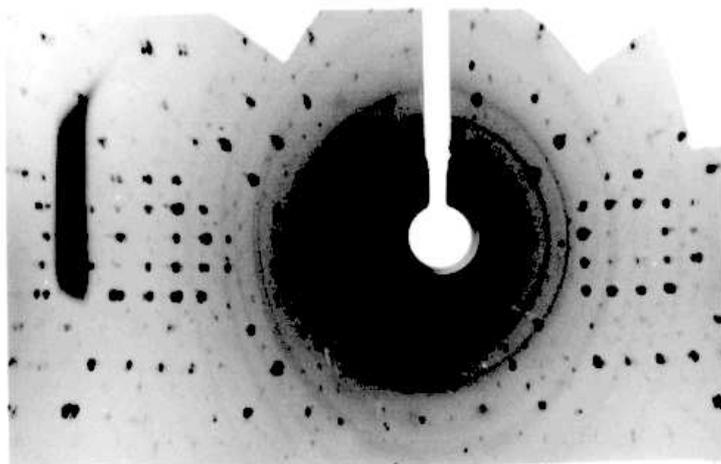


FIGURE A.4 –  $\text{Ba}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{VS}_3$ ,  $T=45\text{ K}$

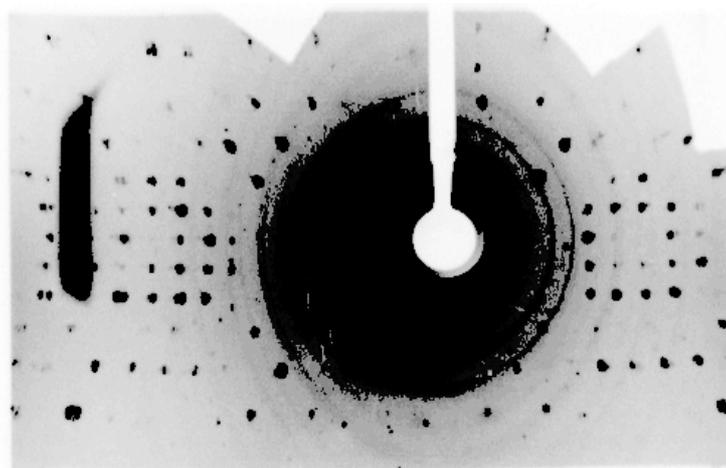


FIGURE A.5 –  $\text{Ba}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}\text{VS}_3$ ,  $T=55\text{ K}$

### A.3 Mesures de transport

Ces mesures sont les données brutes de résistance en fonction de la température des échantillons étudiés au chapitre 5.

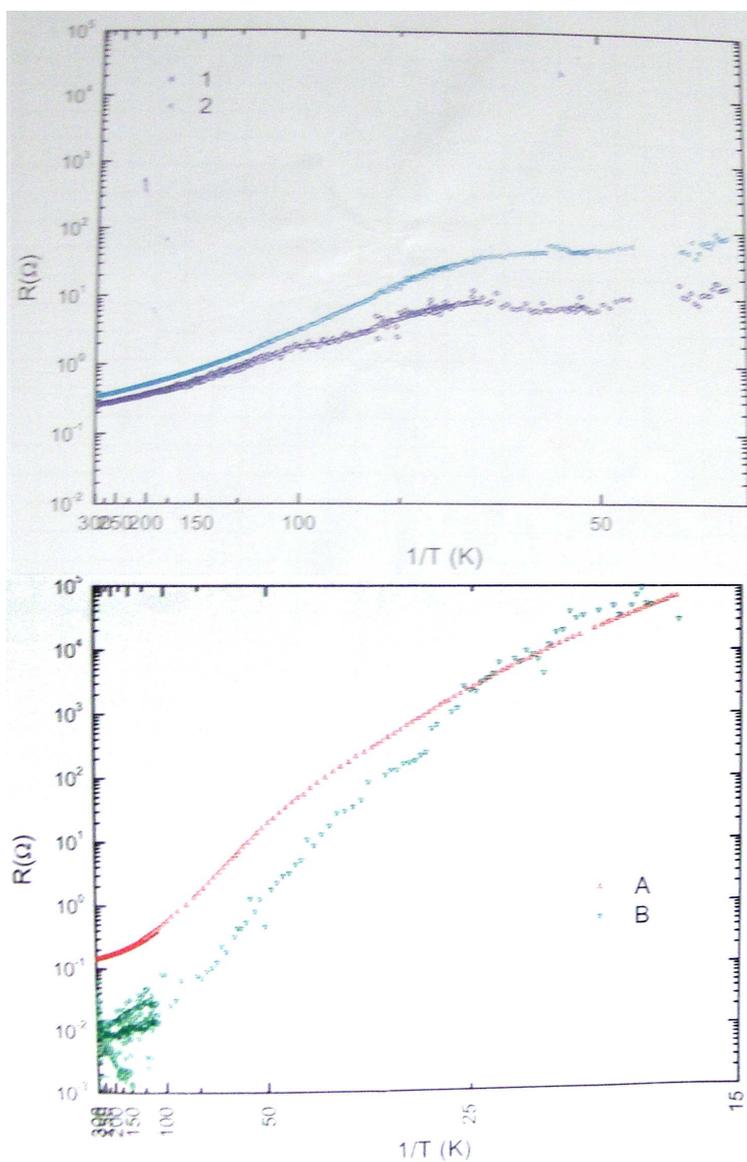


FIGURE A.6 – Résistance en fonction de la température des échantillons sous-soufrés 1,2,A et B.

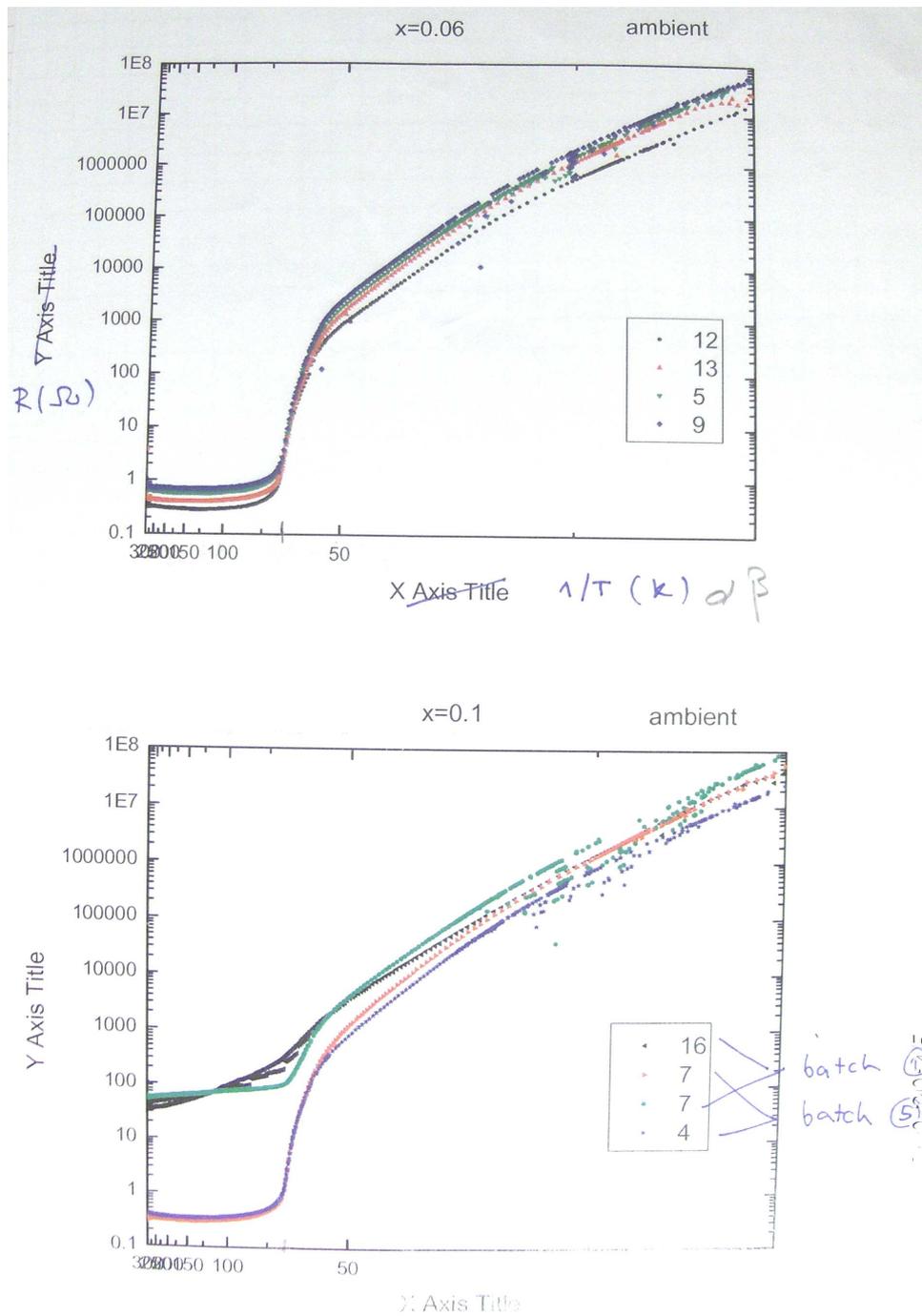


FIGURE A.7 – Résistance en fonction de la température des échantillons substitués au strontium pour  $x=6\%$  et  $x=10\%$ .

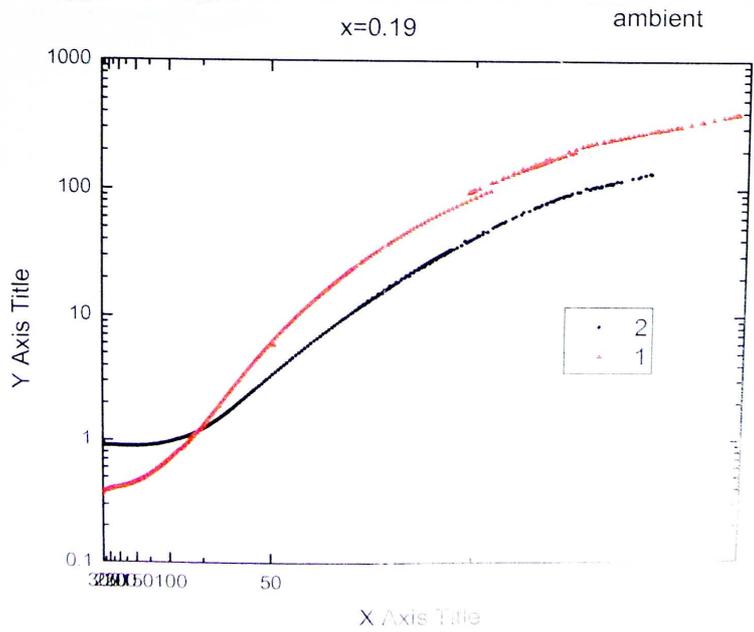
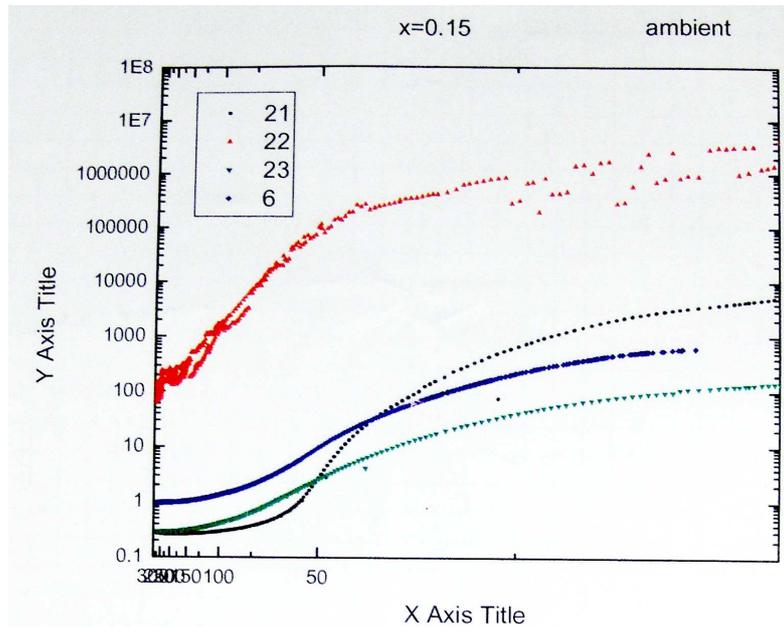


FIGURE A.8 – Résistance en fonction de la température des échantillons substitués au strontium pour  $x=15\%$  et  $x=19\%$ .



## Annexe B

# Transformée de Fourier d'une fonction de corrélation exponentielle

Cette annexe calcule la transformée de Fourier d'une fonction exponentielle dans le cas unidimensionnel et dans le cas tridimensionnel.

Soit  $g(x) = e^{-|x|/l}$  une fonction dont on veut calculer la transformée de Fourier unidimensionnelle :

$$\begin{aligned}\tilde{g}(k) &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik \cdot x} e^{-|x|/l} dx \\ &= \int_0^{\infty} e^{ik \cdot x} e^{-x/l} dx + \int_0^{\infty} e^{-ik \cdot x} e^{-x/l} dx \\ &= \left[ \frac{1}{ik - 1/l} e^{(ik - 1/l)x} \right]_0^{\infty} + \left[ \frac{1}{-ik - 1/l} e^{(ik - 1/l)x} \right]_0^{\infty} \\ &= -\frac{1}{ik - 1/l} - \frac{1}{-ik - 1/l} \\ &= \frac{2/l}{k^2 + (1/l)^2} \\ &= \frac{2l}{1 + (kl)^2}\end{aligned}$$

Comme on le sait, la transformée de Fourier d'une telle fonction est une Lorentzienne.

Le cas tridimensionnel est plus complexe. Définissons  $g(\mathbf{r}) = e^{-|\mathbf{r}|/l}$ .

$$\tilde{g}(\mathbf{k}) = \iiint e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-|\mathbf{r}|/l} d\mathbf{x}$$

Pour calculer cette intégrale, on utilise les coordonnées sphériques. Pour une valeur de  $\mathbf{k}$  donnée, on définit l'axe  $\hat{z}$  de sorte que  $\mathbf{k} = k_z \hat{z}$ . Alors,

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\mathbf{k}) &= \iiint e^{irk_z \cos(\theta)} e^{-r/l} r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} r^2 e^{-r/l} \int_{\theta=0}^{\pi} e^{irk_z \cos \theta} \sin \theta d\theta dr \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \frac{-r}{ik_z} e^{-r/l} [e^{irk_z \cos \theta}]_0^{\pi} dr \\ &= 2\pi \int_{r=0}^{\infty} \frac{-r}{ik_z} (e^{r(-1/l-ik_z)} - e^{r(-1/l+ik_z)}) dr \\ &= -\frac{2\pi}{ik_z} \left( \frac{1}{(-1/l-ik_z)^2} - \frac{1}{(-1/l+ik_z)^2} \right) \\ &= -\frac{2\pi}{ik_z} \frac{-4ik_z/l}{(1/l^2 + k_z^2)^2} \\ &= \frac{8\pi l^3}{(1 + (lk_z)^2)^2} \end{aligned}$$

La transformée de Fourier tridimensionnelle d'une telle fonction est donc une Lorentzienne au carré.

# Annexe C

## Articles

Voici les deux articles publiés pendant cette thèse :

### **Influence of chemical substitutions on the charge instability of BaVS<sub>3</sub>**

*S. Bernu, P. Foury-Leylekian, J.P. Pouget, A. Akrap, H. Berger, L. Forro, G. Popov and M. Greenblatt*

We study the influence of Sr substitutions on the structural counterpart of the MI transition of BaVS<sub>3</sub>. When Sr content increases, the commensurate CDW modulation of pure BaVS<sub>3</sub> is changed into an incommensurate short range modulation that we attribute to a charge ordering of the  $e(t_{2g})$  electrons. The same features are observed in S deficient samples.

Physica B : Condensed Matter

Volume **403**, Issues 5-9, 1 April 2008, Pages 1625-1627

*Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems*

## Charge ordering in substituted and non-stoichiometric BaVS<sub>3</sub>

*S. Bernu, P. Foury-Leylekian, P. Fertey, F. Licci, A. Gauzzi, A. Akrap, H. Berger, L. Forró and J.-P. Pouget*

Among the correlated electronic systems, BaVS<sub>3</sub> which exhibits both itinerant and localized states as well as a subtle interplay between charge, orbital, spin and lattice degrees of freedom, is a model system. Its electronic structure consists in a broad quasi-one-dimensional (1D)  $d_{z^2}$  band and two quasi-degenerate narrow  $e(t_{2g})$  bands. Pure BaVS<sub>3</sub> exhibits a metal-insulator transition (MIT) driven by a Peierls instability in the  $d_{z^2}$  band. We present a structural investigation showing that in chemically substituted Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>VS<sub>3</sub> and in non-stoichiometric BaVS<sub>3- $\delta$</sub> , the commensurate Peierls distortion of BaVS<sub>3</sub> is replaced by an incommensurate modulation that we attribute to a charge ordering (CO) of the localized  $e(t_{2g})$  electrons. This unexpected structural feature is discussed in relationship with the concomitant drastic change of magnetic properties of the system.

EPL (Europhysics Letters)

Volume **89**, Number 2, February 2010, page 27006

# Bibliographie

- [1] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press 1955
- [2] R. Comès, M. Lambert, H. Launois et H. R. Zeller *Phys. Rev. B* **8**, 571 (1973)
- [3] P. Monceau, N. P. Ong, and A. M. Portis, A. Meerschaut et J. Rouxel, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 602 (1976)
- [4] J.P. Pouget, S. Kagoshima, C. Schlenker et J. Marcus, *J. Physique Lett.* **44**, 113 (1983)
- [5] V. V. Deshpande, M. Bockrath, L. I. Glazman et A. Yacoby *Nature* **464**, 209 (2010)
- [6] C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt et S. van Smaalen *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors : Proceedings of a NATO ASI Held in Les Houches, France, June 13-23, 1995*
- [7] J.P. Pouget, *Aspects de la physique des conducteurs quasi-unidimensionnels* Cours donné dans le cadre du 3<sup>em</sup> cycle de Suisse Romande (1995)
- [8] R. Blinc et A.P. Levanyuk, *Incommensurate Phases in Dielectrics : Part 1, Fundamentals*, North Holland, 1986
- [9] H. Fukuyama et P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **17**, 535 (1978)
- [10] T. J. Bastow et R. Street, *Phys. Rev.* **141**, 516 (1966)
- [11] Kell Mortensen, Y. Tomkiewicz, T. D. Schultz, et E. M. Engler, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1234 (1981)
- [12] M. C. Cross et D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **19**, 402 (1979)
- [13] I. S. Jacobs, J. W. Bray, H. R. Hart, Jr., L. V. Interrante, J. S. Kasper, G. D. Watkins, D. E. Prober et J. C. Bonner, *Phys. Rev. B* **14**, 3036 (1976)

- [14] J. P. Pouget, L. P. Regnault, M. Ain, B. Hennion, J. P. Renard, P. Veillet, G. Dhahlenne, et A. Revcolevschi, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 4037 (1994)
- [15] J. Hubbard, *Phys. Rev. B* **17**, 494 (1978)
- [16] B. Valenzuela, S. Fratini et D. Baeriswyl, *Phys. Rev. B* **68**, 45112 (2003)
- [17] H.J. Schulz *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1864 (1993)
- [18] J. P. Pouget, S. K. Khanna, F. Denoyer, R. Comès, A. F. Garito et A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 437 (1976)
- [19] J. M. Tranquada, J. E. Lorenzo, D. J. Buttrey, et V. Sachan, *Phys. Rev. B* **52**, 3581 (1995)
- [20] J. Sólyom *Adv. in Physics* **28**, 201 (1979)
- [21] H.J. Schulz, G. Cuniberti et P. Pieri *Field Theories for Low-Dimensional Condensed Matter Systems*, G. Morandi *et al.* Eds. Springer (2000) [arXiv:cond-mat/9807366v2](https://arxiv.org/abs/cond-mat/9807366v2)
- [22] T. Giamarchi, *Chemical Reviews* **104**, 5037 (2004)
- [23] Hiroyoshi Ishii, Hiromichi Kataura, Hidetsugu Shiozawa, Hideo Yoshioka, Hideo Otsubo, Yasuhiro Takayama, Tsuneaki Miyahara, Shinzo Suzuki, Yohji Achiba, Masashi Nakatake, Takamasa Narimura, Mitsuharu Higashiguchi, Kenya Shimada, Hirofumi Namatame Masaki Taniguchi, *Nature* **426**, 540 (2003)
- [24] V. Vescoli, F. Zwick, W. Henderson, L. Degiorgi, M. Grioni, G. Gruner, L.K. Montgomery, *Eur. Phys. J. B* **13**, 503 (2000)
- [25] R. Gardner, A. Vlasse et A. Wold, *Acta Cryst. Sect. B* **25**, 781 (1969)
- [26] L. F. Mattheiss, *Solid State Commun.* **93**, 791 (1995)
- [27] M.H. Wangboo, H. J. Koo, D. Dai et A. Villesuzanne, *Journal of Solid State Chemistry* **165**, 345 (2002)
- [28] F. Lechermann, A. Georges, A. Poteryaev, S. Biermann, M. Posternak, A. Yamasaki et O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **74**, 125120 (2006)
- [29] F. Sayetat, M. Ghedira, J. Chenevs et M. Marezio, *J. Phys. C* **15**, 1627 (1982)
- [30] S. Fagot, P. Foury-Leylekian, S. Ravy, J. P. Pouget, M. Anne, G. Popov, M. V. Lobanov et M. Greenblatt, *Solid State Sciences* **7**, 718 (2005)

- [31] F. Lechermann, S. Biermann et A. Georges, *Phys. Rev. B* **76**, 085101 (2007)
- [32] H. Kuriyaki, H. Berger, S. Nishioka, H. Kawakami, K. Hirakawa et F.A. Lévy, *Synthetic Metals* **71**, 2049 (1995)
- [33] G. Mihaly, I. Kezsmarki, F. Zamborszky, M. Miljak, K. Penc, P. Fazekas, H. Berger et L. Forró, *Phys. Rev. B* **61**, 7831 (2000)
- [34] H. Imai, H. Wada et M. Shiga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 3460 (1996)
- [35] M. Nakamura, A. Sekiyama, H. Namatame, A. Fujimori, H. Yoshihara, T. Ohtani, A. Misu et M. Takano *Phys. Rev. B* **49**, 16191 (1994)
- [36] H. Nakamura, H. Imai et M. Shiga *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3779 (1997)
- [37] T. Inami, K. Ohwada, H. Kimura, M. Watanabe, Y. Noda, H. Nakamura, T. Yamasaki, M. Shiga, N. Ikeda et Y. Murukami *Phys. Rev. B.* **66**, 73108 (2002)
- [38] S. Fagot, P. Foury-Leylekian, S.Ravy, J. P. Pouget et H. Berger, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 196401 (2003)
- [39] F. Lechermann, S. Biermann et A. Georges, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 166402 (2005)
- [40] T. Graf, D. Mandrus, J. M. Lawrence, J. D. Thompson, P. C. Canfield, S.-W. Cheong et L. W. Rupp, Jr. *Phys. Rev. B* **51**, 2037 (1995)
- [41] L. Forró, R. Gaál, H. Berger, P. Fazekas, K. Penc, I. Kézsmárki et G. Mihály *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1938 (2000)
- [42] Sébastien Fagot, Pascale Foury-Leylekian, Sylvain Ravy, Jean-Paul Pouget, Émilio Lorenzo, Yves Joly, Martha Greenblatt, Maxim V. Lobanov et Guerman Popov, *Phys. Rev. B* **73**, 033102 (2006)
- [43] Hiroyuki Nakamura, Tomoaki Yamasaki, Saurav Giri, Hideto Imai, Masayuki Shiga, Kenji Kojima, Masakazu Nishi, Kazuhisa Kakurai et Naoto Metoki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 2763 (2000)
- [44] S. Mitrovic, P. Fazekas, C. Søndergaard, D. Ariosa, N. Barić, H. Berger, D. Cloëtta, L. Forró, H. Höchst, I. Kupčić, D. Pavuna et G. Margaritondo *Phys. Rev. B* **75**, 153103 (2007)
- [45] O. Massenet, R. Buder, J.J. Since, C. Schlenker, J. Mercier, J. Kelber, D.G. Stucky *Mat. Res. Bull.* **13**, 187 (1978)
- [46] T. Yamasaki, H. Nakamura et M. Shiga *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 3068 (2000)
- [47] A. Akrap, A. Rudolf, F. Rullier-Albenque, H. Berger et L. Forró *Phys. Rev. B* **77**, 115142 (2008)

- [48] Ana Akrap, *Competing Orders in Strongly Correlated Systems Studied by Transport Measurements*, PhD Thesis, EPFL (2008)
- [49] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod 1983
- [50] S.Ravy, *Structure de la matière condensée*, Cours de Master 2 Physique de la matière condensée. [http://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf\\_Cours2008.pdf](http://www.lps.u-psud.fr/IMG/pdf_Cours2008.pdf)
- [51] *The International Tables for Crystallography*, The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, (1995)
- [52] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65 (1983)
- [53] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett et R.A. Forman, *Journal of Applied Physics* **46**, 2774 (1975)
- [54] K. Nakano, Y. Akahama, Y. Ohishi et H. Kawamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 1249 (2000)
- [55] J.W. Huang et H.W. Moos, *Physical Review* **173**, 440 (1968)
- [56] S. Fagot, P. Foury-Leylekian, J.P. Pouget, G. Popov, M.Lobanov, M. Greenblatt et P. Fertey, *Physica B* **378**, 1068 (2006)
- [57] A. Gauzzi, N. Barišic, F. Licci, G. Calestani, F. Bolzoni, P. Fazekas, E. Gilioli et L. Forró, [arXiv:cond-mat/0601286v1](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0601286v1)
- [58] S. Ravy, S. Rouzière, J. P. Pouget, S. Brazovskii, J. Marcus, J. F. Bézar et E. Elkaim, *Phys. Rev. B* **74**, 174102 (2006)
- [59] I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdorf, J. A. Alonso, W. G. Marshall, R. M. Ibberson, A. Podlesnyak, M. J. Martínez-Lope et M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176406 (2007)
- [60] Neven Barišic, *Study of novel electronic conductors, the case of BaVS<sub>3</sub>*, PhD Thesis, EPFL (2004)
- [61] I. Kézsmárki<sup>1</sup>, Sz. Csonka<sup>1</sup>, H. Berger, L. Forró, P. Fazekas et G. Mihály *Phys. Rev. B* **63**, 081106 (2001)
- [62] P. Fazekas, N. Barišic, I. Kézsmárki, L. Demkó, H. Berger, L. Forró et G. Mihály *Phys. Rev. B* **75**, 035128 (2007)
- [63] N. Barišic, I. Kézsmárki, P. Fazekas, G. Mihály, H. Berger, L. Demkó et L. Forró [arXiv:cond-mat/0602262v1](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0602262v1)
- [64] A. B. Garg, V. Vijayakumar, A. Choudhury et H. D. Hochheimer *Z. Naturforsch* **63**, 661 (2008)